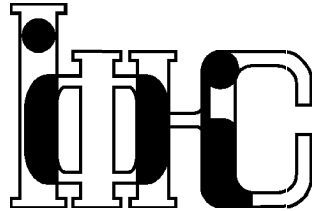


Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

УДК: 530.145

PACS: 05.50.+q; 05.70.Fh; 64.60.-i

ІЗИНГІВСЬКІ ЧИТАННЯ–97 (Львів, 12 травня 1997)

Анотація. Збірник містить тексти лекцій про критичні явища, прочитаних підчас "Ізингівських читань" – семінару, присвяченого 97 річчю професора Ернста Ізинґа.

ISING LECTURES–97 (Lviv, May, 12 1997)

Abstract. Texts of lectures on critical phenomena given in the frames of the "Ising lectures" (a workshop dedicated to Professor Ernest Ising 97th anniversary).

ICMP–98–13

ІЗИНГІВСЬКІ ЧИТАННЯ–97
(Львів, 12 травня 1997)
ISING LECTURES–97
(Lviv, May, 12 1997)

ЛЬВІВ

© Інститут фізики конденсованих систем 1998
Institute for Condensed Matter Physics 1998



Ernest Ising.

ВСТУП

Модель Ізинґа — одна із стандартних моделей статистичної фізики. Щороку з'являється понад 800 публікацій, присвячених цій моделі, а кількість публікацій про модель Ізинґа, починаючи з 1969 р., перевищила 13500. 10 травня 1997 року Ернст Ізинґ відзначив своє 97-річчя. Його життя таке ж багате на події, як і сторіччя, ровесником якого він є. Народився в Кельні, вчився в Бохумі, Гетенґені, Гамбурґу. Під керівництвом Вільгельма Ленца у в 1924 р. захистив дисертацію, працював у школах Німеччини, емігрував у Люксембург, після війни — у США. До виходу на пенсію був професором фізики в університеті Бредлі (Bradly University, Peoria, IL).

97 річчю Ернста Ізинґа були присвячені Ізинґівські читання, організовані Інститутом фізики конденсованих систем НАН України та кафедрою теоретичної фізики Львівського державного університету ім. І.Франка і проведені у Львові 12 травня 1997.

Програма читань містила оглядові та ориґінальні доповіді так чи інше пов'язані із моделлю Ізинґа. Серед них:

Ернст Ізинґ — фізик і вчитель (С. Кобе, Технічний університет, Дрезден),

Модель Ізинґа — статистико-механічні обчислення без наближень (О. Держко, ІФКС, Львів),

Модель ґраткового газу для протонної підсистеми в кристалах з суперіонними фазовими переходами (І.Стасюк, Н.Павленко, ІФКС, Львів),

Модель Ізинґа і нейронні сітки (В. Ткачук, Львівський державний університет),

Ґраткові спінові моделі із структурним безладом (Р. Левицький, Р. Соколовський, ІФКС, Львів),

Граничний перехід Де Жена: від статистики спінів до статистики макромолекул (Ю. Головач, ІФКС, Львів).

Цей збірник містить тексти лекцій прочитаних у Львові 12 травня 1997 р. Тексти подано українською або англійською мовою.

Юрій Головач

Зміст

ЕРНСТ ІЗИНГ — ФІЗИК ТА ПЕДАГОГ (С. Кобе)	4
МОДЕЛЬ ІЗИНГА — СТАТИСТИКО-МЕХАНІЧНІ ОБ- ЧИСЛЕННЯ БЕЗ НАБЛИЖЕНЬ (О. Держко)	8
LATTICE GAS MODEL FOR THE PROTON SUB- SYSTEM IN SUPERIONIC CRYSTALS (I.V.Stasyuk, N.Pavlenko)	16
ДОСЛІДЖЕННЯ НЕВПОРЯДКОВАНИХ ІЗИНГІВ- СЬКИХ СИСТЕМ У КЛАСТЕРНОМУ ПІДХОДІ (Р.О.Соколовський, Р.Р.Левицький)	23
DE GENNES LIMIT: FROM SPIN STATISTICS TO THE MACROMOLECULES (Yu. Holovatch)	31

ЕРНСТ ІЗИНГ — ФІЗИК ТА ПЕДАГОГ

С. Кобе

*Дрезденський технічний університет, Ін-т теор.
фізики,
Дрезден, Німеччина*

Ернст Ізинг народився 10 травня 1900 року в Кельні (Німеччина) у сім'ї купця Густава Ізинга та його дружини Теклі, уродженої Льове. Згодом сім'я переїхала до м. Бохума (Вестфалія), де 1918 року Ернст Ізинг закінчив гімназію. Невдовзі йому довелося відбутися коротку військову службу. У 1919 році Ернст Ізинг розпочав вивчення математики та фізики в Геттінгенському університеті. Пізніше він продовжив навчання у Бонні та Гамбурзі. Саме у Гамбурзі Вільгельм Ленц (1888–1957) запропонував Ізингові зайнятися теоретичною фізикою. Під керівництвом Ленца молодий учений розпочав дослідження моделі феромагнетизму, яку його керівник увів у 1920 році [1]. У своїй дисертації Ернст Ізинг дослідив випадок лінійного ланцюжка магнетних моментів, кожен з яких може перебувати в одному з двох можливих положень — “вверх” та “вниз”, зв'язаних узаємодіями між найближчими сусідами. Він показав, що спонтанне намагнічення не можна пояснити одновимірною версією цієї моделі, проте помилково поширив цей висновок і на тривимірний випадок [3].

Після присвоєння докторського звання Ернст Ізинг переїжджає до Берліна, де з 1925 року по 1926 рік працює у патентному відділі компанії Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft (AEG). Проте ця праця його не задовольняла, і він вирішив стати вчителем. Протягом року він працював у знаменитій школі-пансіонаті у місті Салемі (Південний Баден) поблизу Баденського озера. У 1928 році Ернст Ізинг повертається до Берлінського університету, щоб вивчати філософію та педагогіку. У 1930 році він складає державні іспити перед педагогічною радою з вищої освіти. У цьому ж році молодий учений одружується з Йоганною Емер, доктором у галузі економіки. Подружжя переїжджає до Штраусберга поблизу Берліна, де Ернст Ізинг займає викладацьку посаду у середній школі як “Studienassessor” (у Німеччині державний службовець, що склав необхідні для своєї посади іспити, але ще не завершив випробувальний термін). Згодом Е. Ізинга переводять до міста Кроссена на Одрі (тепер Кросно

Текст доповіді англійською мовою опубліковано в J. Stat. Phys. **88**, 991 (1997), українською мовою – в Журн. Фіз. Досл. **2** (1998)

Оджанське в Польщі) на місце вчителя, який захворів.

Відразу після приходу до влади Гітлера у січні 1933 року всіх громадян єврейської національності звільнили з державної служби. Ернста Ізинґа викинули на вулицю 31 березня 1933 року. Упродовж року він був безробітним, якщо не брати до уваги короткотривалої праці у Парижі викладачем у школі для дітей іммігрантів. У 1934 році йому вдалося влаштуватися вчителем пансіону для єврейських дітей у Капуті недалеко від Потсдама. Цей заклад заснувала прогресивний діяч у галузі соціальної педагогіки Гертруда Файєр-таґ (1890–1943?). Поруч із пасіном розташувався літній будинок Альберта Айнштайна. У 1932 році після виїзду Айнштайна до США пансіон винайняв у нього цей будинок для проведення додаткових занять. Кількість учнів збільшувалася з кожним роком, оскільки єврейських дітей виключали з державних шкіл. У 1937 році Ізинґ стає директором цієї школи. За перебування Ізинґа на цій посаді 10 листопада 1938 року будівлю школи сплюндрували місцеві мешканці та діти, які долучилися до великого антиєврейського погрому в Німеччині.

На початку 1939 року Ернст та Йоганна Ізинґи їздили до Люксембурґа з наміром емігрувати до Сполучених Штатів Америки, проте через чинні на той час у США імміграційні квоти цьому планові не судилось здійснитися. У день сорокарічного ювілею вченого німецькі війська зайняли Люксембурґ. Консульство США закрилося саме у той час, коли Ізинґам уже підходила черга на виїзд. З квітня 1943 року до дня звільнення восени 1944 року вчений був змушений працювати на німецьку армію, розбираючи залізничну лінію Мажино у Лотаринґії.

Через два роки після закінчення війни Ізинґ залишив Європу на борту вантажного судна, що прямувало до США. Там він отримав посаду викладача у педагогічному коледжі міста Мінот (штат Північна Дакота). З 1948 року по 1976 рік Ернст Ізинґ був професором фізики в університеті Бредлі, Пеорія, штат Іллінойс. Тут у 1968 році йому присвоїли ступінь почесного доктора, а згодом звання “Видатний педагог 1971 року”. З 1953 року Ернст Ізинґ — громадянин США. Як до, так і після виходу на пенсію професор багато подорожував. Він відвідав усі штати США та багато країн світу.

Тепер професор Ернст Ізинґ проживає у Пеорії. Нещодавно він відсвяткував ряд ювілеїв, серед них сімдесятиріччя присвоєння йому ступеня доктора і виходу у світ його праці [3] та шістьдесят п'яту річницю одруження.

Ізинґ довідався, що перший поклик на його дослідження зробив

у своїй статті [4] Гайзенберг, який запровадив поняття квантово-механічної обмінної взаємодії для опису феромагнетизму. Пізніше Ізинґ був надовго виключеним з наукового життя та спілкування. Лише у 1949 році він дізнався з наукової літератури, що його дослідження стало широко відомим.

Сама назва “модель Ізинґа” походить, здається, з праці Р. Пайєрлса (R. Peierls) “Про Ізинґову модель феромагнетизму” [5]. Пайєрлс розглядавав розмежувальні лінії, які відокремлюють спінові області “вверх” та “вниз” у двовимірній квадратній ґратці Ізинґа. Оцінюючи верхню межу повної довжини замкнених контурів, дослідник зумів показати, що при достатньо низьких температурах лише незначна частина усіх спінів оточена контурами. Як наслідок цього більшість спінів повинна мати протилежний знак, що веде до спонтанної намагніченості системи. Ван Кампен (N. G. van Kampen), Фішер (M. E. Fisher), Шерман (S. Sherman) та інші згодом встановили, що у роботі [5] сумування довжин контурів для скінчених систем було неправильно розширено до безмежності, порівн. [6, 7]. У 1964 році цей недолік усунув Гріффітс (Griffiths) модифікацією доведення Пайєрлса [7]. Проте, як зауважував Пайєрлс у 1966 році, знайдена помилка не спростовує його аргументації, оскільки вона веде лише до завищеної оцінки довжини контурів, а все решта залишається правильним [8].

Найбільш разючим успіхом моделі було те, що вона дала поштовх до пошуку фазового переходу між феромагнетним та парамагнетним станами, порівн. [6]. Справжній прорив було зроблено тоді, коли в ряді робіт установили, що матричне зображення задачі можна ввести таким чином, що статистична сума буде пов'язана з найбільшим власним значенням введеної матриці [9–11]. Крамерс та Ван'є (Kramers and Wannier) [9] обчислили значення температури Кюрі двовимірної моделі Ізинґа, тоді як точний і повний розв'язок уперше запропонував Онзаґер (Onsager) [12].

Сьогодні модель Ізинґа є стандартною моделлю, яку широко застосовують у статистичній фізиці. Щорічно з'являється близько 800 робіт, де цю модель використовують для опису різних систем, серед яких є нейронні сітки, білкові сполуки, біологічні мембрани та суспільні явища.

У цій статті подано лише деякі факти з біографії Ернста Ізинґа та ранню історію моделі Ізинґа. Інші бібліографічні джерела можна знайти у [6], [13–17].

Автор висловлює щире подяку Й. Ізинґ за дозвіл користуватися її неопублікованими мемуарами [17].

Література

1. W. Lenz, Phys. Z. **21**, 613 (1920).
2. E. Ising, *Beitrag zur Theorie des Ferro- und Paramagnetism* (Thesis, Hamburg, 1924).
3. E. Ising, Z. Phys. **31**, 253 (1925).
4. W. Heisenberg, Z. Phys. **49**, 619 (1928).
5. R. Peierls, Proc. Cambridge Philos. Soc. **32**, 477 (1936).
6. S. G. Brush, Rev. Mod. Phys. **39**, 883 (1967).
7. R. B. Griffiths, Phys. Rev. **136**, A437 (1964).
8. R. E. Peierls, Math. Rev. **32**, No 7103, 1206 (1966).
9. H. A. Kramers, G. H. Wannier, Phys. Rev. **60**, 252 (1941).
10. E. Montroll, J. Chem. Phys. **9**, 706 (1941); **10**, 61 (1942).
11. R. Kubo, Busseiron Kenkyu **1**, 1 (1943).
12. L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944).
13. L. Fry, *The Isings and the 20th Century* (Hilltopics, Bradley University, Peoria, October 1991), p. 4.
14. H. Feidel-Mertz, A. Paetz, *Ein verlorenes Paradies* (dipa, Frankfurt/M., 1994).
15. S. Kobe, Physikalische Blätter **51**, 426 (1995).
16. S. M. Bhattacharjee, A. Khare, Current Science (India) **69**, 816 (1995).
17. J. Ising, *Walk on a Tightrope or Paradise Lasted a Year and a Half* (1986, unpublished).

МОДЕЛЬ ІЗИНГА — СТАТИСТИКО-МЕХАНІЧНІ ОБЧИСЛЕННЯ БЕЗ НАБЛИЖЕНЬ

О. Держко

ІФКС НАН України, Львів, Україна

Ернст Ізінг придумав свою модель понад 70 років тому назад [1]. Звичайно про неї дізнаються на четвертому курсі на лекціях з статистичної фізики. Ті, хто працює у теорії конденсованих середовищ, дуже часто використовують її для того, щоб зрозуміти фізичну картину у тому чи іншому випадку. Сам Ізінг започаткував той аспект, про який я хотів би зараз поговорити: його модель допускає проведення статистико-механічних обчислень без використання жодних наближень. Такі результати винятково важливі, бо вони розвивають інтуїцію і розуміння, які дуже корисні у складніших випадках, де точні обчислення неможливі. За кілька десятиліть здобуто багато точних результатів для моделі Ізінга; я обмежусь лише обговоренням питання про статичні сприйнятливості ланцюжків Ізінга, яке я недавно вивчав разом з Олесем Забуранним.

Нагадаємо, як формулюється модель Ізінга. На прямій маємо N елементарних магнетиків — спінів, що можуть мати дві орієнтації; вони взаємодіють з найближчими сусідами і зовнішнім полем. Гамільтоніан системи є

$$H = H_0 + H_\alpha = \sum_n J s_n^x s_{n+1}^x + h_\alpha \sum_n s_n^\alpha. \quad (1)$$

Тут сумування ведеться за N вузлами, J є обмінна взаємодія між сусідніми вузлами, s^x є, наприклад, половина матриці Паулі $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, поле h_α , $\alpha = x, y, z$ потрібне для обчислення статичної сприйнятливості $\chi_{\beta\alpha} \equiv \frac{\partial m_\beta}{\partial h_\alpha}$, $m_\beta \equiv \frac{1}{N} \sum_n \langle s_n^\beta \rangle$, а $\langle (\dots) \rangle \equiv \text{Tr} \left[e^{-\frac{H}{kT}} (\dots) \right] / \text{Tr} e^{-\frac{H}{kT}}$ — термодинамічне середнє.

Поздовжню статичну сприйнятливість χ_{xx} фактично знайдено у роботі Ізінга [1]. Її можна отримати, якщо двічі продиференціювати по полю h_x вільну енергію Гельмгольца на один вузол $f(T, h_x) = -\frac{kT}{N} \ln \text{Tr} e^{-\frac{H}{kT}}$. Канонічну статистичну суму $Z(T, h_x, N) = \text{Tr} e^{-\frac{H}{kT}}$ можна обчислити методом матриці переносу [2]. Дійсно,

$$\text{Tr} e^{-\frac{H}{kT}} = - \sum_{s_1^x = \pm \frac{1}{2}} \sum_{s_2^x = \pm \frac{1}{2}} \dots \sum_{s_N^x = \pm \frac{1}{2}} T(s_1^x, s_2^x)$$

$$T(s_2^x, s_3^x) \dots T(s_N^x, s_1^x) \quad (2)$$

(накладено циклічні граничні умови), де

$$T(s_n^x, s_{n+1}^x) \equiv e^{-\frac{1}{kT} (J s_n^x s_{n+1}^x + \frac{h_x}{2} s_n^x + \frac{h_x}{2} s_{n+1}^x)}. \quad (3)$$

Сумування за значеннями спінів є множення 2×2 матриць переносу

$$\mathbf{T} \equiv \begin{pmatrix} T(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) & T(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}) \\ T(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) & T(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}) \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Тому $Z(T, h_x, N) = \text{Tr } \mathbf{T}^N$. Якщо вибрати матрицю \mathbf{U} таку, що

$$\mathbf{U}^{-1} \mathbf{T} \mathbf{U} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}, \text{ то}$$

$$Z(T, h_x, N) = \text{Tr } (\mathbf{U}^{-1} \mathbf{T} \mathbf{U} \mathbf{U}^{-1} \mathbf{T} \mathbf{U} \dots \mathbf{U}^{-1} \mathbf{T} \mathbf{U}) = \lambda_1^N + \lambda_2^N, \quad (5)$$

і

$$f(T, h_x) = -kT \ln \lambda_1, \quad (6)$$

де λ_1 — більше власне значення матриці переносу (внесок від меншого власного значення зникає у термодинамічній границі $N \rightarrow \infty$). Тепер відразу знаходимо, що

$$\chi_{xx} = -\frac{1}{4kT} \frac{e^{\frac{J}{4kT} \text{ch } \frac{h_x}{2kT}}}{\left(e^{-\frac{J}{2kT} \text{sh}^2 \frac{h_x}{2kT}} + e^{\frac{J}{2kT}} \right)^{\frac{3}{2}}}. \quad (7)$$

Поперечна статична сприйнятливість χ_{zz} була знайдена приблизно через 40 років у межах методу, розробленого Лібом, Шульцом і Маттісом [3]. Канонічну статистичну суму при наявності поперечного поля через некомутативність вже не можна записати як (2.2). У термінах операторів $s^\pm \equiv s^x \pm i s^y$ ($s^z = s^+ s^- - \frac{1}{2}$) гамільтоніан $H_0 + H_z$ є квадратичною формою. Якщо перейти від операторів s^\pm до операторів Фермі

$$\begin{aligned} c_1 &= s_1^-, & c_2 &= (-2s_1^z) s_2^-, & c_3 &= (-2s_1^z) (-2s_2^z) s_3^-, & \dots, \\ c_1^+ &= s_1^+, & c_2^+ &= (-2s_1^z) s_2^+, & c_3^+ &= (-2s_1^z) (-2s_2^z) s_3^+, & \dots, \end{aligned} \quad (8)$$

то гамільтоніан залишиться квадратичною формою тепер вже в термінах операторів Фермі, яку можна діагоналізувати, виконуючи послідовно перетворення Фур'є

$$c_\kappa^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\kappa j} c_j^+, \quad c_\kappa = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\kappa j} c_j \quad (9)$$

і перетворення Боголюбова

$$\beta_\kappa = x_\kappa c_\kappa + y_\kappa c_{-\kappa}^+, \quad \beta_{-\kappa}^+ = \overline{y_{-\kappa}} c_\kappa + \overline{x_{-\kappa}} c_{-\kappa}^+. \quad (10)$$

Канонічна статистична сума для отриманого в результаті гамільтоніана

$$H = \sum_{k=1}^N \Lambda_k \left(\beta_\kappa^+ \beta_\kappa - \frac{1}{2} \right),$$

$\Lambda_\kappa = \sqrt{h_z^2 + h_z J \cos \kappa + \frac{J^2}{4}}$ обчислюється елементарно, а вільна енергія Гельмгольца на один вузол $f(T, h_z)$ дає наступний вираз для поперечної статичної сприйнятливості

$$\begin{aligned} \chi_{zz} = & -\frac{1}{4kT} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\kappa \frac{1}{\text{ch}^2 \frac{\Lambda_\kappa}{2kT}} \frac{(h_z + \frac{J}{2} \cos \kappa)^2}{\Lambda_\kappa^2} \right. \\ & \left. + \frac{kT}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\kappa \text{th} \frac{\Lambda_\kappa}{2kT} \frac{J^2}{4} \frac{\sin^2 \kappa}{\Lambda_\kappa^3} \right]. \quad (11) \end{aligned}$$

Далі я говоритиму про неоднорідний ланцюжок, коли обмінна взаємодія між вузлами n і $n+1$ у гамільтоніані (2.1) є J_n . В описаних схемах обчислення χ_{xx} і χ_{zz} у цьому разі виникають труднощі: всі матриці \mathbf{T} у (2.2) різні, а перетворення, що діагоналізує гамільтоніан у термінах операторів Фермі, є складніше ніж перетворення, виписане явно (2.9), (2.10). Однак ми обмежимося *початковими* сприйнятливостями (сприйнятливостями *у нульовому зовнішньому полі*). Тоді обчислення можна провести до кінця точно.

Перший крок у цьому обчисленні є використання відомого виразу для статичної сприйнятливості через кореляційні функції

$$\begin{aligned} \chi_{\beta\alpha} = & -\frac{1}{kT} \frac{1}{N} \sum_{n,p} \left[\int_0^1 d\tau \langle s_n^\beta \left(-\frac{i\tau}{kT} \right) s_p^\alpha \rangle \right. \\ & \left. - \langle s_n^\beta \rangle \langle s_p^\alpha \rangle \right], \quad (12) \end{aligned}$$

де $s_n^\beta(t) \equiv e^{itH} s_n^\beta e^{-itH}$ (дивись, наприклад, [4]). Для початкових сприйнятливостей термодинамічне усереднення у (2.12) виконується з гамільтоніаном H_0 ; його позначатимемо $\langle (\dots) \rangle_0$. Другий крок — виразити динамічні кореляційні функції через статичні і виконати інтегрування по t у (2.12). Для цього слід використати тотожність для оператора спіну $\frac{1}{2}$: $e^{\lambda s^x} = \text{ch} \frac{\lambda}{2} + 2 \text{sh} \frac{\lambda}{2} s^x$. В результаті виявиться, що χ_{zz} залежить лише від наступних статичних спінових кореляційних функцій $\langle s_n^z s_p^z \rangle_0$, $\langle s_{n-1}^x s_n^z s_{n+1}^x s_p^z \rangle_0$,

$\langle s_{n-1}^x s_n^y s_p^z \rangle > 0$, $\langle s_n^y s_{n+1}^x s_p^z \rangle > 0$. Третій крок — це обчислення спінових кореляційних функцій неоднорідного ланцюжка Ізинга без поля. Це обчислення можна знайти у книжці Стенлі [5]. Насправді треба обчислювати лише кореляційні функції $\langle s_n^x s_p^x \rangle$, $n < p$. Такі кореляційні функції можна знайти, диференціюючи по взаємодіях J_n , J_{n+1} , \dots , J_{p-1} канонічну статистичну суму. А для статистичної суми має місце рекурентне співвідношення, з якої її легко обчислити: $Z_0(T, N) = 2 \cdot 2 \operatorname{ch} \frac{\beta J_1}{4} \cdot \dots \cdot 2 \operatorname{ch} \frac{\beta J_{N-1}}{4}$. Використавши вираз для $\langle s_n^x s_p^x \rangle$, після деяких перетворень знайдемо остаточні вирази для поздовжньої і поперечної початкових статистичних сприйнятливостей

$$\chi_{xx} = -\frac{1}{4kT} \left[1 + \frac{2}{N} \sum_n \sum_{p>n} \left(-\operatorname{th} \frac{J_n}{4kT} \right) \times \left(-\operatorname{th} \frac{J_{n+1}}{4kT} \right) \dots \left(-\operatorname{th} \frac{J_{p-1}}{4kT} \right) \right]; \quad (13)$$

$$\chi_{zz} = -\frac{1}{2N} \sum_n \left[\frac{\operatorname{th} \frac{J_{n-1}-J_n}{4kT}}{J_{n-1}-J_n} + \frac{\operatorname{th} \frac{J_{n-1}+J_n}{4kT}}{J_{n-1}+J_n} + \operatorname{th} \frac{J_{n-1}}{4kT} \operatorname{th} \frac{J_n}{4kT} \left(\frac{\operatorname{th} \frac{J_{n-1}+J_n}{4kT}}{J_{n-1}+J_n} - \frac{\operatorname{th} \frac{J_{n-1}-J_n}{4kT}}{J_{n-1}-J_n} \right) \right]. \quad (14)$$

Я нічого не говорив про інші сприйнятливості. Можна показати, що $\chi_{yy} = \chi_{zz}$, а решта сприйнятливостей $\chi_{\alpha\beta}$, $\alpha \neq \beta$ дорівнюють нулю.

Якщо взаємодії є незалежні випадкові змінні з щільністю розподілу ймовірності $p(J_n)$, то шукають усереднену сприйнятливості $\overline{\chi_{\alpha\alpha}}$, проінтегрувавши (2.13), (2.14) з $p(J_1) \dots p(J_N)$ по J_1, \dots, J_N . В результаті матимемо

$$\overline{\chi_{xx}} = -\frac{1}{4kT} \left(1 - \frac{2 \operatorname{th} \frac{J}{4kT}}{1 + \operatorname{th} \frac{J}{4kT}} \right) \quad (15)$$

(тут було підсумовано геометричну прогресію);

$$\overline{\chi_{zz}} = -\frac{1}{2} \left[\overline{\left(\frac{\operatorname{th} \frac{J_1-J_2}{4kT}}{J_1-J_2} \right)} + \overline{\left(\frac{\operatorname{th} \frac{J_1+J_2}{4kT}}{J_1+J_2} \right)} + \overline{\left(\operatorname{th} \frac{J_1}{4kT} \operatorname{th} \frac{J_2}{4kT} \frac{\operatorname{th} \frac{J_1+J_2}{4kT}}{J_1+J_2} \right)} \right]$$

$$-\overline{\left(\operatorname{th} \frac{J_1}{4kT} \operatorname{th} \frac{J_2}{4kT} \frac{\operatorname{th} \frac{J_1-J_2}{4kT}}{J_1-J_2} \right)}. \quad (16)$$

Накінець я покажу, чого можна навчитися, виконавши ці обчислення. Розглянемо, наприклад, поздовжню статичну початкову сприйнятливості $-\overline{\chi_{xx}}$ (2.15). Для феромагнетного однорідного ланцюжка ($J < 0$) при $T = 0$ встановлюється феромагнетний порядок, який характеризується ненульовою намагніченістю m_x ; згідно (2.15)

при $T \rightarrow 0$ $-\chi_{xx} = \frac{e^{-\frac{J}{2kT}}}{4kT} \rightarrow \infty$, тоді як для ідеального парамагнетика ($J = 0$) $-\chi_{xx} = \frac{1}{4kT} \rightarrow \infty$. Якщо внести як завгодно мало хаосу для якого $\operatorname{th} \frac{J}{4kT} > -1$ при $T \rightarrow 0$ (наприклад, антиферомагнетних зв'язків $J_n > 0$), то розбіжність при $T \rightarrow 0$ якісно змінюється і стає парамагнетного типу. Цікаво зазначити, що для регулярнозмінного ланцюжка $J_1 = J_3 = \dots < 0$, $J_2 = J_4 = \dots > 0$ з (2.13) впливає, що

$$\chi_{xx} = -\frac{1}{4kT} \left(1 - \frac{\operatorname{th} \frac{J_1}{4kT} + \operatorname{th} \frac{J_2}{4kT} - 2 \operatorname{th} \frac{J_1}{4kT} \operatorname{th} \frac{J_2}{4kT}}{1 - \operatorname{th} \frac{J_1}{4kT} \operatorname{th} \frac{J_2}{4kT}} \right) \rightarrow 0 \quad (17)$$

при $T \rightarrow 0$, тобто не розбігається, тоді ж як у випадковому ланцюжку, в якому $J_1 < 0$ і $J_2 > 0$ випадають з однаковою ймовірністю $\frac{1}{2}$, при $T \rightarrow 0$ маємо розбіжність парамагнетного типу. Все сказане добре видно на малюнку 1, де приведені температурні залежності $-\overline{\chi_{xx}}$.

Поперечна статична початкова сприйнятливості $-\chi_{zz}$ скінчена при всіх температурах; при $T \rightarrow 0$ її значення є $\frac{1}{2J}$ (систему тим трудніше намагнітити вздовж z чим більша константа взаємодії x компонент спіну); після деякого зростання з ростом температури $-\chi_{zz}$ наближається до температурної залежності сприйнятливості ідеального парамагнетика. На малюнку 2 можна побачити виразу різницю між регулярнозмінним ланцюжком $J_1 = J_3 = \dots$, $J_2 = J_4 = \dots$ і випадковим ланцюжком, у якому константи J_1 і J_2 випадають з ймовірністю $\frac{1}{2}$; можемо казати, що хаос послаблює ефективну обмінну взаємодію, і намагнітити ланцюжок вздовж осі z стає легше. Інші приклади впливу безладу, а також деталі деяких обчислень можна знайти у працях [6,7].

Розмова досі стосувалася одновимірної моделі Ізинга. У 1944 році Онзагер знайшов розв'язок для двовимірної моделі Ізинга. Виявляється, що багато з того, про що ми говорили (матриця переносу, ферміонізація, канонічне перетворення), з'являється і у двовимірному випадку. Завдяки Шульцу, Маттісу і Лібу та Сузукі було з'ясовано, як двовимірна модель Ізинга пов'язана з одновимірною моделлю

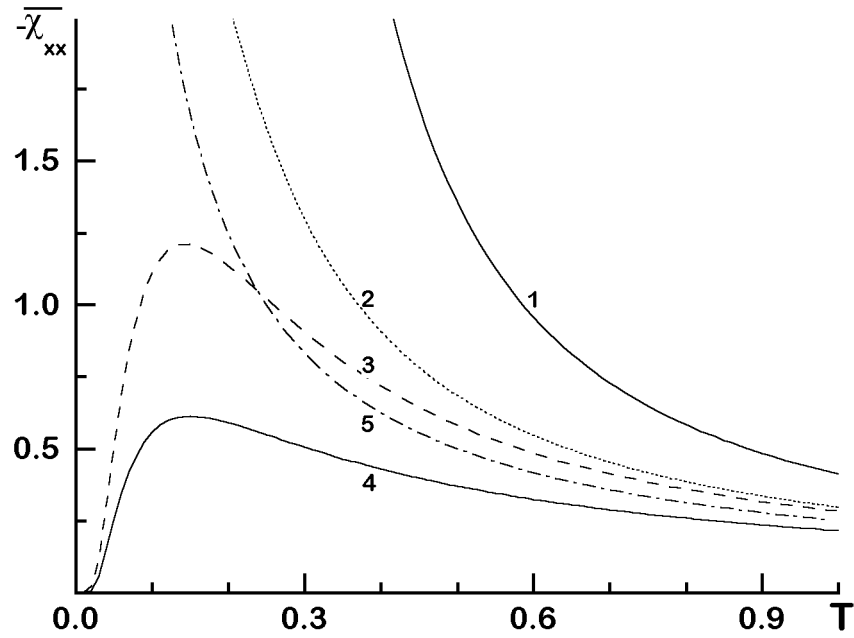


Рис. 1. Температурна залежність усередненої поздовжньої статичної початкової сприйнятливості для ланцюжка з двома типами обмінних взаємодій $J_1 = -1$ і $J_2 = 0.3$; 1 — ймовірність появи J_1 дорівнює 1, 2 — ймовірність появи J_1 і J_2 дорівнює $\frac{1}{2}$, 3 — регулярнозмінний ланцюжок $J_1 J_2 J_1 J_2 \dots$, 4 — ймовірність появи J_2 дорівнює 1, 5 — ідеальний парамагнетик ($J_1 = J_2 = 0$).

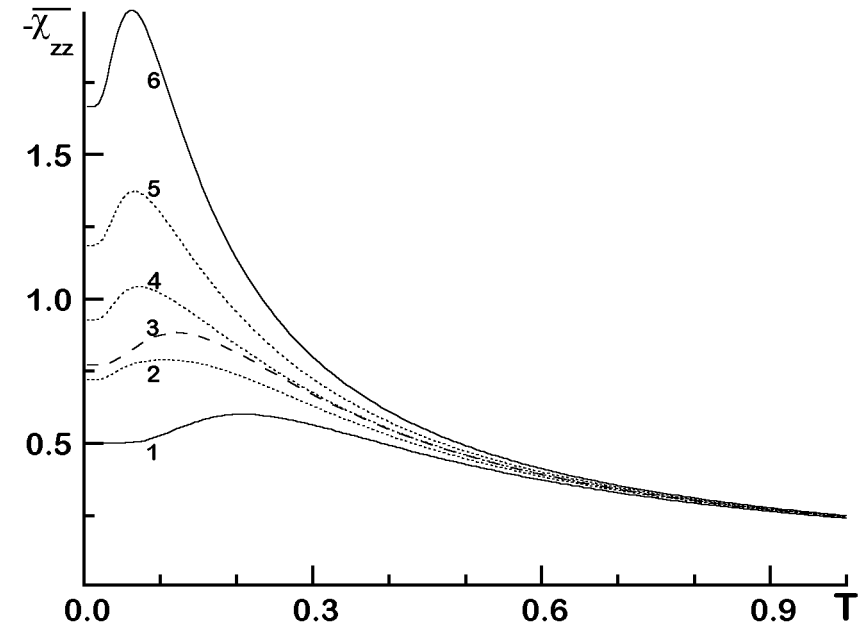


Рис. 2. Температурна залежність усередненої поперечної статичної початкової сприйнятливості для ланцюжка з двома типами обмінних взаємодій $J_1 = 1$ і $J_2 = 0.3$; 1 — ймовірність появи J_1 дорівнює 1, 2 — ймовірність появи J_1 дорівнює 0.7, 3 — регулярнозмінний ланцюжок $J_1 J_2 J_1 J_2 \dots$, 4 — ймовірність появи J_1 і J_2 дорівнює $\frac{1}{2}$, 5 — ймовірність появи J_2 дорівнює 0.7, 6 — ймовірність появи J_2 дорівнює 1.

Ізинга в поперечному полі. Дуже плідною виявилася праця Маккоя і Ву стосовно неупорядкованої версії моделі. У тривимірному випадку точних результатів ще менше. Хоча модель Ізинга дуже проста з фізичної точки зору, статистико-механічні обчислення вимагають застосування досить складної математики. Тому пошук результатів, які можна здобути без наближень, думається, триватиме.

Література

1. E. Ising, Zs. Phys. Zeitschr. f. Physik Physik. Zeitschr. 31 (1925) 253 (по-німецьки).
2. Р. Бэкстер, Точно решаемые модели в статистической механике (Мир, Москва, 1985) (по-російськи).
3. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, Статистическая механика магнитоупорядоченных систем (Наука, Москва, 1987) (по-російськи).
4. Д. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика (Наука, Москва, 1971) (по-російськи).
5. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления (Мир, Москва, 1973) (по-російськи).
6. T. Idogaki, M. Rikitoku, J. W. Tucker, J. Magn. Magn. Mater. 152 (1996) 311 (по-англійськи).
7. О. Derzhko, О. Zabuрапуї, подано до Журналу фізичних досліджень (Львів) (по-англійськи).

LATTICE GAS MODEL FOR THE PROTON SUBSYSTEM IN SUPERIONIC CRYSTALS

I.V.Stasyuk, N.Pavlenko

Inst. Cond. Matt. Phys., Ukrainian Acad. Sci., Lviv, Ukraine

It is common knowledge that the application of the Ising model goes far beyond the phenomena of magnetism. In particular, using the simple transformation from pseudospin variables to the occupation numbers this model can be resented in the form of the so called lattice gas model. In this case the chemical potential which is entered here for the description of systems with a varying number of particles plays the role of external field. In this work the lattice gas model is applied to the investigation of the triammonium hydrogen diselenate $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ which is one of a group of crystals $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$). Phase transitions into superionic phases accompanied with an increase of protonic conductivity are characteristic for these crystals. Protons are distributed randomly within the subsystem of structurally equivalent positions forming thereby the virtual hydrogen bond network.

The structural X-ray studies in [1,2] revealed the following phase transition sequence in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$: superionic phase I (with trigonal symmetry $\text{R}\bar{3}\text{m}$), superionic phase II (space group $\text{R}\bar{3}$), ferroelastic phase III (triclinic symmetry $\text{C}\bar{1}$ or $\text{P}\bar{1}$, with small deviations from monoclinic), ferroelastic phase IV (monoclinic symmetry $\text{C}2/c$), ferroelectric phases V and VI (monoclinic symmetry $\text{C}c$) with the transition temperatures 332K, 302K, 275K, 181K and 101K respectively.

Experimental studies [3,4] indicate the significant role of the proton subsystem in superionic phase transitions that motivates the prime importance of the consideration of hydrogen bond network and its reconstruction at the phase transitions for the theoretical description of these transitions. Such approach was proposed previously in [5], where using the lattice gas model in the mean field approximation, the phase transition in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ crystal from superionic phase with $\text{R}\bar{3}\text{m}$ symmetry to the low-temperature phase of monoclinic symmetry has been described.

In this work similarly to [5] the microscopic description of the phase transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ from superionic phase II to ferroelastic phases III and IV is developed. The phase diagrams determining the

The lecture presents the results obtained in collaboration with Prof. B.Hilczler, to be published in J. Korean Phys. Soc. 32 (1998).

necessary conditions for the existence of different proton orderings are constructed in the mean field approximation (MFA) as well as using the cluster expansion method (CEM). The obtained results are compared with the conclusions which follow from Landau expansion.

Phase transitions from superionic to ferroelastic phases in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ crystal are connected with the rearrangement of the hydrogen bond network. Whereas in superionic phases the virtual network exists with the occupation probability for each bond equal to $1/3$ (Fig. 1), in phases III and IV the hydrogen bonds are frozen-in, forming in this case the dimer sequences which consists of (SeO_4) -tetrahedra linked by hydrogen bonds.

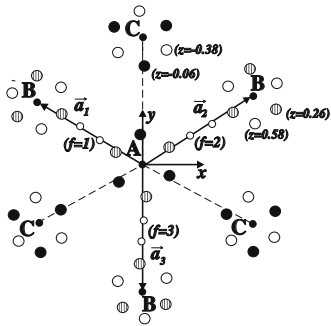


Figure 1. Projection of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ crystal rhombohedral primitive cell with lattice vectors $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ on the (001) plane in the hexagonal coordinate system of phase II. The large and small circles correspond to the possible positions of $\text{O}(2)$ oxygens and protons on H-bonds respectively; A ($z = 0$), B ($z = 1/3$) and C ($z = -1/3$) denote the positions of lower SeO_4' groups.

In particular, the transition to phase III is accompanied by the doubling of the primitive unit cell along the lattice vectors \vec{a}_f . Three possible orientation states characterized by star $\{\vec{k}_4\} = \{\frac{1}{2}\vec{b}_1, \frac{1}{2}\vec{b}_2, \frac{1}{2}\vec{b}_3\}$ in Kovalev notations can appear in this phase. For the case $\{\vec{k}_4\} \rightarrow \frac{1}{2}\vec{b}_3 \equiv \vec{k}_3$ the positions $f = 1$ or $f = 2$ in the unit cell are alternatively occupied at the translation along the \vec{a}_3 direction.

Contrary to the phase III in phase IV the proton positions with the same index $f=3$ are occupied, forming parallel sequences of dimers $(\text{SeO}_4)'\text{-H-}(\text{SeO}_4)''$. Neglecting the hydrogen bond displacement connected with (SeO_4) -group rotations, we can assume that the ordering

in phase IV corresponds to vector $\vec{k}_7 = 0$.

We will use the lattice gas approach for the consideration of the proton subsystem. In this case the proton interactions are represented in bilinear form:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\substack{mm' \\ ff'}} \Phi_{ff'}(mm') n_{mf} n_{m'f'} - \sum_{mf} \mu n_{mf}, \quad (1)$$

where $n_{mf} = \{0, 1\}$ is the proton occupation number of position f in the primitive unit cell m ; $\Phi_{ff'}(mm')$ is the energy of pair interaction. The chemical potential μ is defined from the following condition for the given average proton number per unit cell \bar{n} :

$$\sum_{mf} \bar{n}_{mf} = \bar{n}, \quad (2)$$

with $\bar{n} = 1$ in the case of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ crystal.

In the MFA the thermodynamical potential of the system has the form:

$$\Omega = U_0 - \Theta \sum_{mf} \ln(1 + e^{-\beta(\gamma_f(m) - \mu)}), \quad (3)$$

where

$$\gamma_f(m) = \sum_{m'f'} \Phi_{ff'}(mm') \bar{n}_{m'f'}, \quad (4)$$

$$U_0 = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{mm' \\ ff'}} \Phi_{ff'}(mm') \bar{n}_{mf} \bar{n}_{m'f'}.$$

The proton average occupation numbers can be represented as $\bar{n}_{mf} = \frac{\bar{n}}{3} + \delta\bar{n}_{mf}$, where the deviations $\delta\bar{n}_{mf}$ become nonzero in the ordered phases. Let us consider a transition into phase III with orientation state given by the wave vector \vec{k}_3 . The deviations $\delta\bar{n}_{mf}$ can be written as:

$$\delta\bar{n}_{m,1,2} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} u e^{i\vec{k}_3 \cdot \vec{R}_m} + \frac{1}{\sqrt{6}} v, \quad \delta\bar{n}_{m3} = -\frac{2}{\sqrt{6}} v. \quad (5)$$

These relations provide a possibility of obtaining the observed proton position occupancies ($\bar{n}_{m1} = 1, \bar{n}_{m2} = 0, \bar{n}_{m3} = 0$ or $\bar{n}_{m1} = 0, \bar{n}_{m2} = 1, \bar{n}_{m3} = 0$) for the saturated values of u and v : $u = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, v = \frac{1}{\sqrt{6}}$. The order parameters u and v are defined as:

$$u = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{n}_{m1} - \bar{n}_{m2}); \quad v = \frac{1}{\sqrt{6}} (\bar{n}_{m1} + \bar{n}_{m2} - 2\bar{n}_{m3}). \quad (6)$$

Besides the phases II ($u = v = 0$) and III ($u \neq 0, v \neq 0$), the expressions (5) can describe the proton ordering in phase IV; in this case $u = 0, v \neq 0$.

Substituting (5) into (4), we obtain:

$$\gamma_{1,2}(m) = \gamma_0 + av \pm be^{i\vec{k}_3 \vec{R}_m} u, \quad \gamma_3(m) = \gamma_0 - 2av, \quad (7)$$

where

$$a = \frac{1}{\sqrt{6}}[\Phi_{11}(0) - \Phi_{12}(0)], \quad b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_{11}(\vec{k}_3) - \Phi_{12}(\vec{k}_3)],$$

$\Phi_{ff'}(\vec{k})$ is the Fourier transform of the proton interaction potential.

The order parameters u and v can be determined from the minimum conditions of the free energy $F = \Omega + \mu\bar{n}N$

$$\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{N} F \right) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{N} F \right) = 0. \quad (8)$$

for the given proton concentration \bar{n} . Equations (2) and (8) were solved numerically for different values of $\tilde{b} = b/a$ ratio. It turned out that for $\tilde{b} < \tilde{b}^* = \sqrt{3}$ the transition to phase IV occurs, whereas for $\tilde{b} > \tilde{b}^*$ the transition

to the proton ordering corresponding to phase III takes place. The phase transition II \rightarrow IV is of the first order that corresponds to the experimental observations in [6], and the order of II \rightarrow III phase transition is changed from the first for $\tilde{b}^* < \tilde{b} < \tilde{b}_c$ to the second for $\tilde{b} > \tilde{b}_c$, where $\tilde{b}_c \simeq 2.07$ is the tricritical point. The curve of coexistence of phases III and IV $\tilde{b} = \tilde{b}^*$ is parallel to the temperature axis (see Fig. 2).

The CEM which allows taking into account short-range proton interactions is one of the possible steps beyond the frame of MFA. It is natural to select three hydrogen bonds in the primitive unit cell as the initial cluster. The energies of the possible proton configurations in the cluster are shown in Fig. 3. The free energy of the proton subsystem in

the three-bond cluster approximation equals to:

$$F = U_0 - 2N\Theta \ln \text{Spe}^{-\beta H_m^{(3)}} + N\Theta \sum_f \ln \text{Spe}^{-\beta H_m^{(1)}} + \mu\bar{n}N, \quad (9)$$

where the three-bond cluster Hamiltonian has the form:

$$H_m^{(3)} = V_m + \sum_{f=1}^3 (\gamma_f(m) + \Delta_f(m) - \mu) n_{mf}, \quad (10)$$

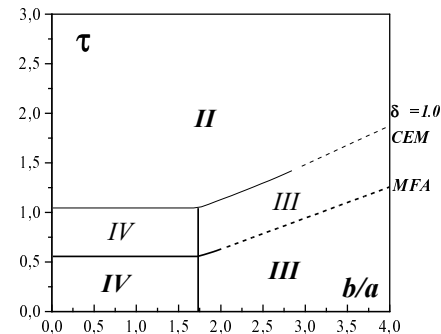


Figure 2. Phase diagrams (τ, \tilde{b}) obtained in the MFA and by CEM; solid and dashed lines indicate the first and second order phase transition, respectively ($\tau = kT/|a|, \tilde{b} = b/a$).

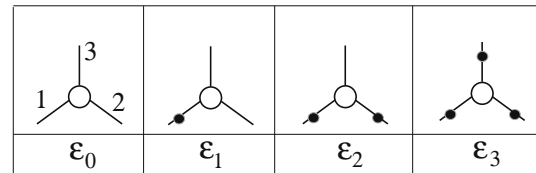


Figure 3. Energies of the proton configurations in the three-bond cluster

(the term V_m includes the configurational energies) and

$$H_{mf}^{(1)} = 2\Delta_f(m)n_{mf} + (\gamma_f(m) - \mu)n_{mf}, \quad (11)$$

is the Hamiltonian of one-bond cluster. The effective cluster fields $\Delta_f(m)$ acting on the proton at the cluster boundary have the same symmetry as the internal fields (7). In this case besides eqs. (2), (8) the additional minimum conditions for the free energy with respect to $\Delta_f(m)$ appears. It should be noted that setting $a = b = 0$ in the system of equations for u, v, μ and $\Delta_f(m)$ parameters and thereby excluding the long-range interactions, we obtain only the trivial possible solution corresponding to the disordered phase. It means that in our case the long-range proton interactions are of decisive importance in the phase transitions into ferroelastic phases.

Comparison of phase diagrams resulting from MFA and CEM (Fig. 2) reveals that the critical temperature in the latter case raises with the increase of the energy δ of the two proton configuration near (SeO_4) -group ($\delta = \frac{1}{|a|}(\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon_1)$). In this case the shift of tricritical point $\tilde{b} = \tilde{b}_c$ to the larger values of \tilde{b} is observed. The coexistence line of phases III and IV remains at the value $\tilde{b} = \sqrt{3}$.

Using the structural data, we can calculate the ratio $\tilde{b} = b/a$ corresponding to the $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ crystal by the Ewald method of the lattice series summation of Coulomb contribution to the proton interaction potentials. In our case we obtain $\tilde{b} = \tilde{b}_0 = 1.69$ that is very close to $\tilde{b}^* = \sqrt{3}$; this corresponds to phase transition II-IV. The phase III can appear as intermediate only in the case when the III-IV coexistence curve would be bent in the vicinity of the triple point. Such possibility follows from the consideration based on the general phenomenological approach.

For the case of \vec{k}_3 -orientation state Landau expansion of the free energy has the form:

$$\frac{1}{N}F = \frac{1}{2}\alpha_1 v^2 + \frac{1}{2}\alpha_2 u^2 + \gamma_1 v^3 + \gamma_2 v u^2 + \delta_1 v^4 + \delta_2 v^2 u^2 + \delta_3 u^4. \quad (12)$$

The curves of the phases coexistence can be determined from thermodynamical equilibrium conditions and the additional conditions of equality of free energies in both phases. In particular, for the case of second order phase transition II-III equation $\alpha_2 = 0$ gives the critical temperature, whereas the temperature of the first order phase transition II-IV is determined from the condition $2\alpha_1\delta_1 = \gamma_1^2$. The line determining the

temperature change of the state of system in phase diagram is described by equation $\alpha_1 = A\alpha_2 + B$. In the case of MFA and CEM $A = 1$ and this line is parallel to the III-IV coexistence curve given by the condition $\alpha_1 = \alpha_2$ in the case of $R\bar{3}m$ symmetry of prototype phase. This doesn't provide the possibility to describe the phase transition sequence II-III-IV. Such transition could be realized at $A < 1$ when the symmetry of the prototype phase is lower. So we can describe the II-III-IV sequence in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ taking into account explicitly the $R\bar{3}$ symmetry of phase II. This can be done by including into microscopic model the interactions of protons with orientational motion of ionic groups (the freezing of reorientations of HSeO_4 complexes is the reason of I-II phase transition [1]).

Comparing the results of MFA and CEM, it can be noted that the main features of thermodynamical properties of considered system may be described within the mean-field approximation allowing for the long-range proton interactions. In this case the obtained results agree with the experimental data, but the better quantitative agreement could be obtained by taking into account the molecular field fluctuations. The short-range proton correlations considered in CEM don't change qualitatively the topology of phase diagram but lead to a change in transition temperature and favour the transformation of the II-III transition order from second to first one.

Besides the description of the thermodynamics the proton ordering model can be basic for the further investigations of proton transport processes in this system.

References

1. A. Pietraszko, K. Lukaszewicz and M.A. Augustyniak, *Acta Cryst. C* **48**, 2069 (1992); K. Lukaszewicz, A. Pietraszko and M.A. Augustyniak, *ibid.* **49**, 430 (1993); A. Pietraszko and K. Lukaszewicz, *Bull. Polish Acad. Sci.* **41**, 157 (1993).
2. T. Fukami, K. Tobaru, K. Kaneda, K. Nakasone and K. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2829 (1994).
3. B. Hilczer and A. Pawlowski, *Ferroelectrics* **104**, 383 (1990).
4. A. Pawlowski, Cz. Pawlacyk and B. Hilczer, *Solid State Ionics* **44**, 17 (1990).
5. W. Salejda and N.A. Dzhavadov, *phys. stat. sol. (b)* **158**, 119 (1990); *ibid.* **158**, 475 (1990).
6. T. Osaka, Y. Makita and K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 577 (1979).

ДОСЛІДЖЕННЯ НЕВПОРЯДКОВАНИХ ІЗИНГІВСЬКИХ СИСТЕМ У КЛАСТЕРНОМУ ПІДХОДІ

Р.О.Соколовський, Р.Р.Левицький

ІФКС НАН України, Львів, Україна

Магнітне [1] чи сегнетоелектричне [2–7] впорядкування в кристалах, фазові переходи в флюїдах (гратковий газ) [8], — розгляд цих та багатьох інших явищ приводить при певному абстрагуванні до моделі Ізинга. Наприклад, у сегнетоелектриках типу CsH_2PO_4 протони на водневих зв'язках $O - H \dots O$ рухаються в ефективному двомінімумному потенціалі і мають два положення рівноваги. Оператор квазіспіна $S_i = \pm 1$ описує, в якому з цих мінімумів знаходиться протон, а енергія протонної конфігурації є

$$H = - \sum_{(ij)} K_{ij} S_i S_j - \sum_i \kappa_i S_i \quad (0.1)$$

— відомий гамільтоніан моделі Ізинга. Перший доданок описує попарну взаємодію квазіспінів — найближчих сусідів, другий — взаємодію з зовнішнім електричним полем. У випадку ідеального кристалу квазіспіни (водневі зв'язки) розміщені у вузлах певної ґратки і система є трансляційно інваріантною: $K_{ij} = K(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$, $\kappa_i = \kappa$. У частково дейтерованому кристалі $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ частина водневих зв'язків заселена дейтронами замість протонів, тобто маємо два сорти квазіспінів. Стортова конфігурація може бути описана проєкційними операторами

$$X_{i\alpha} = \begin{cases} 1, & \text{якщо на вузлі } i \text{ знаходиться квазіспін сорту } \alpha \\ 0, & \text{якщо інший сорт} \end{cases}$$

$\alpha = H$ або D . Дейтеровані водневі зв'язки інакше взаємодіють з полем та іншими квазіспінами, і це виражається наступними співвідношеннями

$$\kappa_i = \sum_{\alpha} \kappa_{i\alpha} X_{i\alpha}; \quad K_{ij} = \sum_{\alpha\beta} K_{i\alpha,j\beta} X_{i\alpha} X_{j\beta}. \quad (0.2)$$

Нижче ми зупинимось на двох можливих експериментальних ситуаціях.

Нерівноважний безлад (НРБ)

За час спостереження (вимірювання) протони і дейтрони не покидають своїх водневих зв'язків, дозволяється лише перескок в інший потенціальний мінімум на тому ж водневому зв'язку (на мові моделі це означає, що множина чисел $\{X_{i\alpha}\}$, які задають сортову конфігурацію, залишається незмінною), в той час як система встигає пройти велике число спінових конфігурацій $\{S_i\}$. Система описується розподілом Гібса по спінових конфігураціях

$$\rho(\{S\}) = Z^{-1} \exp(-H/\theta); \quad Z = \text{Sp}_{\{S\}} \exp(-H/\theta); \quad \theta = k_B T, \quad (0.3)$$

в якому множина чисел $\{X_{i\alpha}\}$ задана сортовою конфігурацією, реалізованою в даному кристалі. Так як справжня сортова конфігурація не може бути детально визначена (множина $\{X_{i\alpha}\}$ містить порядку числа Авогадро нулів і одиниць), то потрібно скористатись наступними міркуваннями. Кристал є макроскопічною системою, яку можна умовно розділити на велике число областей, кожна з яких є у свою чергу макроскопічною системою. Таким чином, у кристалі міститься цілий ансамбль макроскопічних систем, кожна зі своєю сортовою конфігурацією. Тоді будь-яка спостережувана величина є середнім по цьому ансамблю. Отже, для обчислення спостережуваних величин необхідно виконати два усереднення — спершу з розподілом Гібса

$$\langle \dots \rangle_H = \text{Sp}_{\{S\}} [\rho(\{S\})(\dots)]$$

при заданій сортовій конфігурації, а потім — по сортових конфігураціях

$$\langle \dots \rangle_x = \text{Sp}_{\{X\}} [\rho(\{X\})(\dots)]$$

з певним розподілом $\rho(\{X\})$, який залежить від умов приготування системи. Головну роль відіграють найнижчі моменти цього розподілу — концентрація квазіспінів сорту α : $c_\alpha = \langle X_{i\alpha} \rangle_x$ та імовірність виявити на сусідніх вузлах i, j квазіспіни сортів α і β відповідно: $w_{\alpha\beta} = \langle X_{i\alpha} X_{j\beta} \rangle_x$.

Рівноважний безлад (РБ)

Якщо водневі зв'язки можуть обмінюватись протонами і дейтронами і за час вимірювання відбувається достатньо багато таких обмінів, то реалізується рівноважна сортова конфігурація і термодинамічне усереднення

$$\rho(\{S, X\}) = \mathcal{Z}^{-1} \exp(-H/\theta); \quad \mathcal{Z} = \text{Sp}_{\{S, X\}} \exp(-H/\theta) \quad (0.4)$$

передбачає перебір всіх спінових і сортових конфігурацій. При РБ на властивості системи впливає також необхідна, незалежна від спінів взаємодія

$$-\sum_{(ij)} V_{ij} = -\sum_{(ij)} \sum_{\alpha\beta} V_{i\alpha, j\beta} X_{i\alpha} X_{j\beta},$$

яку теж слід включити в гамільтоніан.

Є різні підходи до розрахунку термодинамічних характеристик такої моделі. Найпростіше наближення молекулярного поля (НМП) можна описати наступними перетвореннями гамільтоніана [9]

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\beta} K_{i\alpha, j\beta} S_{i\alpha} S_{j\beta} - \sum_{i\alpha} \kappa_{i\alpha} S_{i\alpha}, \quad S_{i\alpha} = S_i X_{i\alpha}, \\ H &= -\sum_{i\alpha} (\kappa_{i\alpha} + \lambda_{i\alpha}) S_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\beta} K_{i\alpha, j\beta} \delta m_{i\alpha}^{(1)} \delta m_{j\beta}^{(1)}, \quad (0.5) \\ \lambda_{i\alpha} &= \sum_{j\beta} K_{i\alpha, j\beta} m_{j\beta}^{(1)}; \quad \delta m_{i\alpha}^{(1)} = S_{i\alpha} - m_{i\alpha}^{(1)}; \quad m_{i\alpha}^{(1)} = \langle S_{i\alpha} \rangle, \end{aligned}$$

$\langle \dots \rangle$ позначає повне усереднення, яке відповідає типу безладу. У НМП нехтують взаємодією флуктуацій, яка описується останнім доданком у (0.5). Часткове врахування флуктуацій може бути здійснене у кластерному підході. При цьому взаємодія спінів у межах кластера враховується точно, а взаємодія зі спінами, що належать сусіднім кластерам — з допомогою ефективного поля. Наприклад, у наближенні двочастинкового кластера (НДК) рівняння самоузгодження

$$\begin{aligned} m_{i\alpha}^{(1)} &= \langle S_{i\alpha} \rangle_{H_i} = \langle S_{i\alpha} \rangle_{H_{ij}}, \\ H_i &= -\left(\kappa_i + \sum_r r \bar{\varphi}_i \right) S_i, \quad r \bar{\varphi}_i = \sum_{\alpha} r \bar{\varphi}_{i\alpha} X_{i\alpha}, \quad (0.6) \\ H_{ij} &= -\left(\kappa_i + \sum_{r \neq j} r \bar{\varphi}_i \right) S_i - \left(\kappa_j + \sum_{r \neq i} r \bar{\varphi}_j \right) S_j - K_{ij} S_i S_j \end{aligned}$$

визначає ефективні поля $\bar{\varphi}$ ($r \bar{\varphi}_{i\alpha}$ має зміст ефективного поля, яке діє на спін i сорту α з боку спіна довільного сорту на вузлі r) з умови

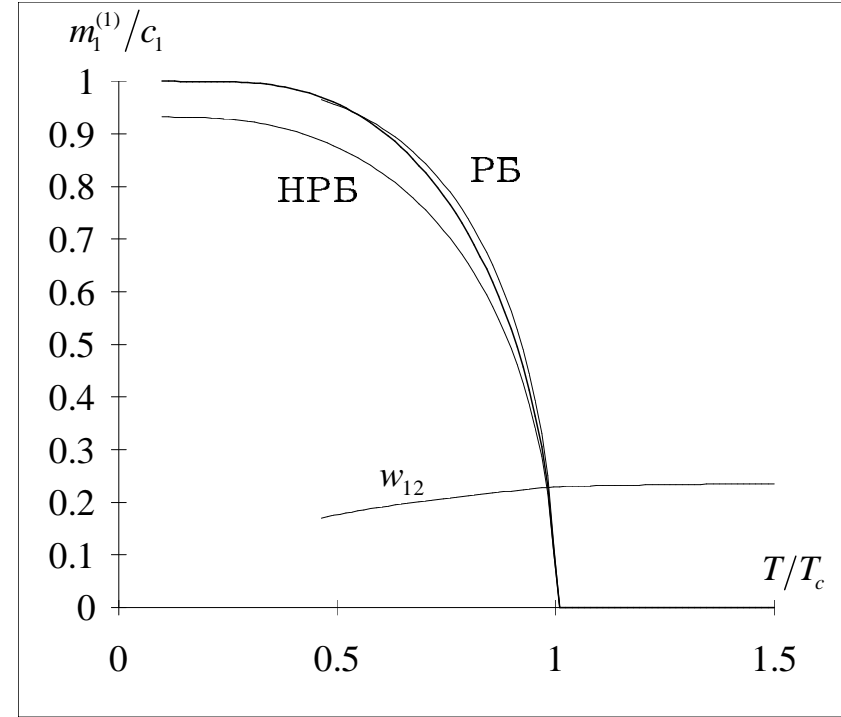


Рис. 1. Температурна залежність середнього значення спіна $m_1^{(1)}/c_1$ розведеної системи на плоскій квадратній ґратці ($z = 4$) при $c_1 = 0.6$ [10]. Жирна лінія — результат НМП (не розрізняє випадки рівноважного і нерівноважного безладу), тонкі — НДК. Для РБ показано також імовірність w_{12} виявити на парі сусідніх вузлів спіни сортів 1 і 2 (спадає з пониженням температури через тенденцію до розширення системи).

рівності середніх значень спіна, обчислених з одночастинковим H_i і кластерним H_{ij} гамільтоніанами.

НМП є чутливим тільки до найнижчого моменту $\rho(\{X\})$ (тільки перший момент $\langle X_{i\alpha} \rangle = c_\alpha$ входить у всі остаточні вирази). Це приводить до того, що в цьому наближенні не розрізняються сегнетоелектричні властивості систем з РБ і з НРБ. Кластерне наближення враховує парні кореляції (наприклад, другий момент $w_{\alpha\beta} = \langle X_{i\alpha} X_{j\beta} \rangle$) і розрізняє системи з різними типами безладу (див., наприклад, поведінку середнього значення спіна — рис. 1).

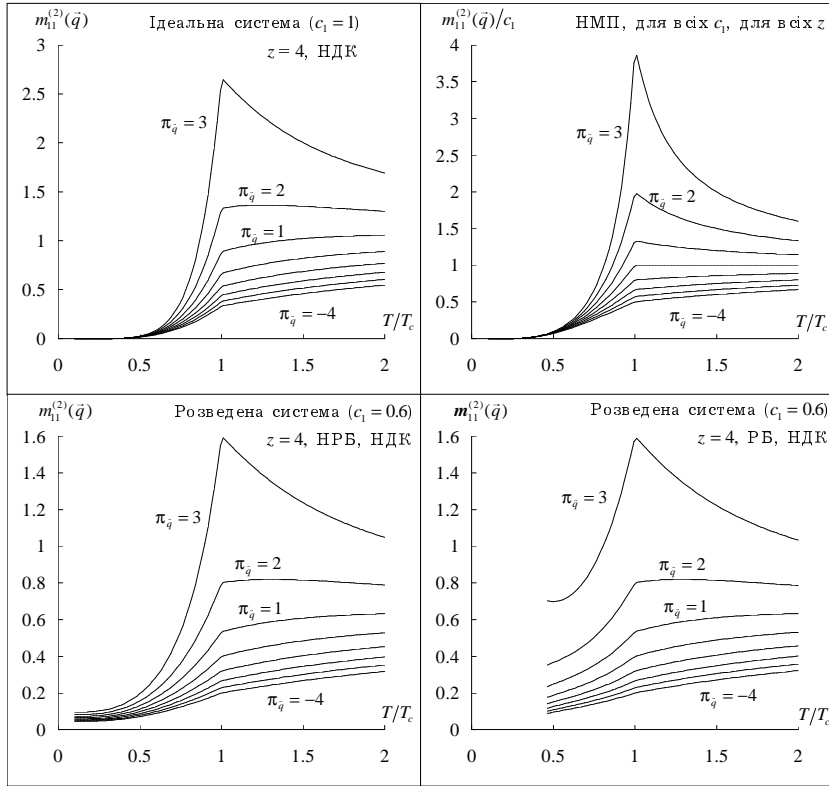


Рис. 2. Температурна залежність парного корелятора $m_{11}^{(2)}(\vec{q})$ чистої ($c_1 = 1$) і розведеної ($c_1 = 0.6$) систем на плоскій квадратній ґратці ($z = 4$) в НМП і в НДК при різних значеннях хвильового вектора [11, 12]. $\pi_{\vec{q}} = 2(\cos q_x a + \cos q_y a)$, a — параметр ґратки. $\pi_{\vec{q}} = 4$ відповідає $\vec{q} = 0$ — центру зони Бріллюена, $\pi_{\vec{q}} = -4$ — вершинам першої зони Бріллюена.

Розглянемо далі випадок розведеної системи, коли один сорт спінів є взаємодіючим ($K_{11} \neq 0$), а всі інші описують несегнетоелектричні (або, якщо ми розглядаємо магнітну систему, — немагнітні) домішки ($K_{1\alpha} = 0 \forall \alpha \neq 1$). У випадку нерівноважного безладу НМП передбачає лінійне спадання температури фазового переходу T_c з розведенням: $T_c = zK_{11}c_1/k_B$, де c_1 — концентрація спінів сорту 1, z — перше координаційне число ґратки. У НДК

$$T_c = 2K_{11} \left(k_B \ln \frac{(z-1)w_{11} + c_1}{(z-1)w_{11} - c_1} \right)^{-1}.$$

Зауважимо, що у випадку $w_{11} = c_1$ T_c не змінюється при розведенні. Законність такої поведінки очевидна — при $w_{11} = c_1$ ($w_{1\alpha} = 0 \forall \alpha \neq 1$) всі взаємодіючі спіни зібрані в один кластер, домішки не вторгаються між ними і не впливають на властивості системи. У цьому випадку і температурна поведінка середнього значення спіна $m_1^{(1)}/c_1$, і сприйнятливість, взята на один взаємодіючий спін (χ/c_1) не міняються при розведенні [12]. Якщо ж у системі має місце повний сортовий хаос — сорти спінів на сусідніх вузлах не корелюють: $w_{\alpha\beta} = c_\alpha c_\beta$ (така ситуація може мати місце, якщо зразок сильно нагріти і швидко охолодити до температури, при якій має місце НРБ і сортова конфігурація не міняється), то НДК описує перколяційні явища: T_c спадає швидше, ніж c_1 і при сильному розведенні ($c_1 < \frac{1}{z-1}$) сегнетоелектричне впорядкування взагалі не виникає. Зникнення впорядкування пов'язане з тим, що у сильно розведеної системі зникає нескінченний кластер взаємодіючих спінів, є лише їх скінченні острівки, ізолювані один від одного невзаємодіючими домішками (скінчені кластери). Зрозуміло, що перколяційна концентрація c_p (при якій зникає нескінченний кластер і T_c занулюється) залежить лише від геометрії ґратки, а тому часто може бути розрахована аналітично і в усіх випадках (і з доброю точністю) — комп'ютерними методами. Значення c_p , яке дає НДК, є чисельно не дуже добрим, але якісно НДК більш послідовно від багатьох інших, більш громіздких, методів [13–15]. Ще один ефект у розведеної системі показаний на рис. 2 — кореляційна функція

$$m_{11}^{(2)}(\vec{q}) = \sum_j e^{i\vec{q}\vec{R}_{ij}} \langle S_{i1}S_{j1} \rangle^c$$

не занулюється при $T \rightarrow 0$. Отже сприйнятливість розведеної системи $\chi \sim m_{11}^{(2)}(\vec{q})/T$ розбігається при низьких температурах. Це явище теж може бути обґрунтоване якісними міркуваннями. Розглянемо спін сорту 1, оточений звідусіль домішками. Він не взаємодіє з рештою системи. Корелятор системи невзаємодіючих спінів може бути розрахований точно: $m^{(2)}(\vec{q}) = 1 - \text{th}^2 \frac{\kappa}{kT}$, $\kappa \equiv 0$. Оскільки доля таких ізолюваних спінів у системі не є нескінченно малою ($x = c_1(1-c_1)^z$), то їх внесок пояснює нескінченну сприйнятливість при $T \rightarrow 0$. Такий внесок дають не тільки ізолювані спіни, а взагалі, будь-які скінченні

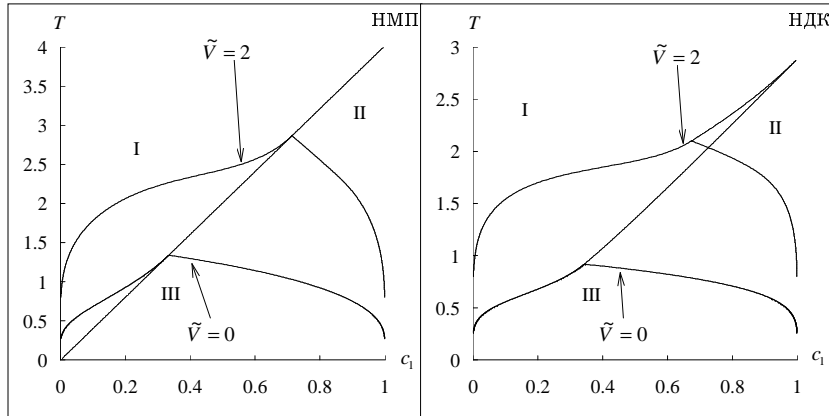


Рис. 3. Температури спінового впорядкування (температури Кюрі, тонкі лінії) і розшарування (бінодалі, жирні лінії) розведеної системи ($K_{11} = 1$, $K_{12} = K_{22} = 0$) на плоскій квадратній ґратці при різних значеннях параметра необмінної взаємодії $\tilde{V} = V_{11} + V_{22} - 2V_{12}$: результати НМП і НДК. Лінії розділяють парамагнітну (I), феромагнітну (II) і розшаровану (III) фази.

кластери. Ще один прояв скінченних кластерів бачимо на поведінці $m_1^{(1)}$ (рис. 1). У розведеної системі $m_1^{(1)}/c_1 < 1$, бо скінченні кластери не дають внеску в спонтанну поляризацію. Так як НМП нечутливе до концентраційних флуктуацій, то воно не відтворює цих ефектів.

У випадку РБ розведена модель описує магнітний ґратковий газ. У цій моделі, крім магнітного фазового переходу, є ще й перехід, пов'язаний з розшаруванням системи. При низьких температурах двосортна система розпадається на дві фази: одна з них ("рідина") збагачена сортом 1, друга ("пара") багата на сорт 2. Температура переходу і концентрації співіснуючих фаз визначаються кривою бінодалі. Вершина бінодалі відповідає критичній температурі, вище якої зникає різниця між рідиною і парою. На рисунку 3 зображена фазова діаграма моделі в НМП і в НДК. Видно, що в НДК необмінна взаємодія змінює температуру Кюрі. Це явище можна пояснити так: при $\tilde{V} > 0$ розшарування стає енергетично ще більш вигідне, бо спіни однакових сортів взаємодіють сильніше, ніж різні сорти спіни; це приводить до того, що спіни сорту 1 групуються і вступають у взаємодію, вплив розведення ослаблюється, температура Кюрі підвищується.

Література

1. Д.Займан. Модели беспорядка. Москва, Мир, 1982, 591с.
2. В.Г.Вакс, Н.Е.Зейн. К теории фазовых переходов в твердом растворе. // ЖЭТФ, 1974, т. 67, №9, с. 1082-1100.
3. K.Deguchi, E.Okaue, E.Nakamura. Effect of deuteration on the dielectric properties of ferroelectric CsH_2PO_4 . I. Static dielectric properties. // J. Phys. Soc. Jpn., 1982, vol. 51, No 11, p. 3575-3582.
4. K.Deguchi, E.Nakamura, E.Okaue, N.Aramaki. Effect of deuteration on the dielectric properties of ferroelectric CsH_2PO_4 . II. Dynamic dielectric properties. // J. Phys. Soc. Jpn., 1982, vol. 51, No 11, p. 3583-3590.
5. E.Kanda, M.Yoshizawa, T.Yamakami, T.Fujimura. Specific heat study of ferroelectric CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 . // J. Phys. C, 1982, vol. 15, p. 6823-6831.
6. N.Kojyo, Y.Onodera. Proton tunnelling model for the ferroelectric phase transition in CsH_2PO_4 . // J. Phys. Soc. Jpn., 1988, vol. 57, No 12, p. 4391-4402.
7. N.Kojyo, Y.Onodera. Theory of the ferroelectric phase transition in $Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. // J. Phys. Soc. Jpn., 1989, vol. 58, No 9, p. 3212-3218.
8. А.Исихара. Статистическая физика. М, Мир, 1974, 471с.
9. Б.Я.Балагуров, В.Г.Вакс, Р.О.Зайцев. Статистика одномерной модели твердого раствора. // ФТТ, 1974, т. 16, №8, с. 2302-2309.
10. R.R.Levitskii, S.I.Sorokov, R.O.Sokolovskii. Correlation functions of quenched and annealed Ising systems. // Condensed Matter Physics, 1995, vol. 5, p. 81-104.
11. R.R.Levitskii, S.I.Sorokov, R.O.Sokolovskii. Relaxational dynamics and thermodynamics of disordered Ising model: two-particle cluster approximation. // JMMM, 1995, vol. 140-144, p. 271-272.
12. Р.Р.Левицький, С.І.Сороков, Р.О.Соколовський. Невпорядкована модель Ізинга з нерівноважним безладом у наближенні двочастинкового кластера. // Журнал фізичних досліджень, 1996, т. 1, №1, с. 70-89.
13. H.Mano. A new cluster approximation to the diluted Ising and Heisenberg ferromagnet. // Progr. Theor. Phys., 1977, vol. 57, No 6, p. 1848-1861.
14. H.Sato, A.Arrott. Remarks on magnetically dilute systems. // J. Phys. Chem. Solids, 1959, vol. 10, p. 19-34.
15. T.Kaneyoshi, I.Tamura, R.Honmura. Diluted Ising ferromagnet: Its physical properties. // Phys. Rev. B, 1984, vol. 29, p. 2769-2776.

DE GENNES LIMIT: FROM SPIN STATISTICS TO THE MACROMOLECULES

Yu. Holovatch

Inst. Cond. Matt. Phys., Ukrainian Acad. Sci., Lviv, Ukraine

In this lecture we will show how the statistics of the (generalized) Ising model leads to important results in physics of polymers. This analogy was first realized in the early 70-ies mainly due to works of P.G. de Gennes [1] and now the limit $m \rightarrow 0$ of the m vector model we will consider here is often called the polymer or self-avoiding walk (SAW) limit.

So let us start considering one of the generalizations of the Ising model, the m vector model, describing a system of N interacting classical vectors ("spins") \vec{S}_i of dimension m located in the sites \mathbf{R}_i , $i = 1 \dots N$ of d -dimensional hypercubic lattice. The Hamiltonian of the m vector model given by:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= - \sum_{i>j} K_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j, \\ \vec{S}_i &= \{S_i^{(1)}, S_i^{(2)}, \dots, S_i^{(m)}\}, \end{aligned} \quad (1)$$

and let us take that the interaction K_{ij} is be the nearest neighbours one:

$$K_{ij} = \begin{cases} K & \text{sites } i, j \text{ are the nearest neighbours,} \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (2)$$

We take the following spin normalization:

$$|\vec{S}_i|^2 = m. \quad (3)$$

The equation for the partition function reads [2,3]:

$$Z_N = \text{Sp} e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (4)$$

here the trace means integration over the surface of a (m -dimensional) hypersphere

$$\text{Sp}(\dots) = \prod_{j=1}^N \int d\Omega_j \int_0^\infty dS_j S_j^{m-1} \delta(|\vec{S}_j| - \sqrt{m})(\dots), \quad (5)$$

where $\int d\Omega_j$ stands for the integration over $(m-1)$ angles in m -dimensional polar coordinates. Introducing the average over angles by:

$$\langle (\dots) \rangle_0 = \frac{1}{\Omega} \prod_{j=1}^N \int d\Omega_j \int_0^\infty dS_j S_j^{m-1} \delta(|\vec{S}_j| - \sqrt{m})(\dots), \quad (6)$$

where $\Omega = S_m^N$ is the volume of the spin phase space

$$S_m = \frac{2\pi^{m/2} L^{m-1}}{\Gamma(m/2)},$$

we can rewrite the partition function as:

$$Z_N = \text{Sp} e^{-\beta \mathcal{H}} = \Omega \langle e^{-\beta \mathcal{H}} \rangle_0. \quad (7)$$

For the thermodynamic averaging with the Boltzmann factor $e^{-\beta \mathcal{H}}$ we will keep the notation $\langle \dots \rangle$ and for any function of spin variables $G(\{\vec{S}_j\})$ the thermodynamic average is defined in terms of the average over angles (6) by:

$$\langle G \rangle = \frac{1}{Z_N} \langle G e^{-\beta \mathcal{H}} \rangle_0. \quad (8)$$

Our purpose now is to show that the expression (4) for the partition function is essentially simplified if we pass to the limit $m \rightarrow 0$. To do this let us look on the expansion of Z_N in the form of so-called high-temperature series:

$$Z_N = \Omega \langle \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\beta \mathcal{H})^j}{j!} \rangle_0. \quad (9)$$

Substituting the Hamiltonian (1) we get:

$$\begin{aligned} Z_N &= \Omega \langle 1 - \beta \sum_{i>j} K_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \\ &\frac{\beta^2}{2!} \sum_{i>j} \sum_{k>l} K_{ij} K_{kl} (\vec{S}_i \vec{S}_j) (\vec{S}_k \vec{S}_l) + \dots \rangle_0. \end{aligned} \quad (10)$$

In order to calculate arising in (10) averages on one site j which are of type:

$$\langle S^{\alpha_1} S^{\alpha_2} \dots S^{\alpha_l} \rangle_{j,0}, \quad (11)$$

($S^\alpha \equiv S_j^\alpha$) let us introduce the generation function:

$$f(k) = \langle e^{i\vec{k}\vec{S}} \rangle_{j,0}, \quad (12)$$

$$\vec{k}\vec{S} = \sum_{\alpha=1}^m k^\alpha S^\alpha. \quad (13)$$

Then the averages (11) will be given by:

$$\langle S^{\alpha_1} S^{\alpha_2} \dots S^{\alpha_l} \rangle_{j,0} = (i)^l \frac{\partial}{\partial k^{\alpha_1}} \frac{\partial}{\partial k^{\alpha_2}} \dots \frac{\partial}{\partial k^{\alpha_l}} f(k)|_{k=0}. \quad (14)$$

To calculate (12) we pass to the m -dimensional polar coordinates and get:

$$\begin{aligned} f(k) = \langle e^{i\vec{k}\vec{S}} \rangle_{j,0} &= \frac{1}{S_m} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 (\sin \theta_2)^2 \dots \\ &\int_0^\pi d\theta_{m-2} (\sin \theta_{m-2})^{m-2} \int_0^\infty dS S^{m-1} \delta(S - \sqrt{m}) e^{i\vec{k}\vec{S} \cos \theta_{m-2}} = \\ &\frac{\Gamma(m/2)}{\pi^{1/2}} \sum_{p=0}^{\infty} (-)^p \frac{k^{2p} m^p}{(2p)!} \frac{\Gamma(p+1/2)}{\Gamma(p+m/2)}. \end{aligned} \quad (15)$$

Let us write several terms of the series (15):

$$p = 0 : \quad \frac{\Gamma(m/2)}{\pi^{1/2}} \frac{\Gamma(1/2)}{\Gamma(m/2)} = 1, \quad (16)$$

$$p = 1 : \quad -\frac{\Gamma(m/2)}{\pi^{1/2}} \frac{k^2 m}{2!} \frac{\Gamma(3/2)}{\Gamma(m/2+1)} = -\frac{k^2}{2}, \quad (17)$$

$$p = 2 : \quad \frac{\Gamma(m/2)}{\pi^{1/2}} \frac{k^4 m^2}{4!} \frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(m/2+2)} = \frac{mk^4}{8(m+2)}, \quad (18)$$

.....

For the general term a_{2p} in (15) at $m \rightarrow 0$ we have [3]:

$$\lim_{m \rightarrow 0} a_{2p}(m) = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{(2l-1)!! m^l}{(2l)! m(m+2) \dots (m+2l-2)} = 0, \quad (19)$$

$l \geq 2.$

Returning back to the function $f(k)$ we see that in the limit $m \rightarrow 0$ it has the following form:

$$f(k) = 1 - \frac{k^2}{2}, \quad m = 0. \quad (20)$$

And for the averages (11) we have:

$$\langle S^{\alpha_1} S^{\alpha_2} \rangle_{j,0} = \delta_{\alpha_1, \alpha_2}, \quad m = 0, \quad (21)$$

$$\langle S^\alpha \rangle_{j,0} = \langle S^{\alpha_1} S^{\alpha_2} S^{\alpha_3} \rangle_{j,0} = \dots = 0, \quad m = 0. \quad (22)$$

Equations (21), (22) we have just proven are sometimes called the theorem of moments and they lead to crucial simplifications in the calculation of the partition function (10). Rewriting series (10) for the partition function we get in the limit $m \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \frac{Z_N}{\Omega} &= \langle \prod_{i>j} e^{\beta K_{ij} \sum_{\alpha} S_i^\alpha S_j^\alpha} \rangle_0 = \\ &\langle \prod_{i>j} (1 + \beta K_{ij} \sum_{\alpha} S_i^\alpha S_j^\alpha + \frac{1}{2!} (\beta K_{ij} \sum_{\alpha} S_i^\alpha S_j^\alpha)^2) \rangle_0. \end{aligned} \quad (23)$$

All the rest terms in the expansion of the exponent are equal to zero because of the condition (22). Really the next term in (23) reads:

$$\frac{1}{3!} (\beta K_{ij} \sum_{\alpha} S_i^\alpha S_j^\alpha)^3 \quad (24)$$

and will obviously contain the contribution $S_i^{\alpha_1} S_i^{\alpha_2} S_i^{\alpha_3}$ which after averaging over the angles appears to be equal to zero.

Looking on the expression (23) we can see that typical term there is of the form:

$$\sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_l} \beta K_{i_1 i_1'} S_{i_1}^{\alpha_1} S_{i_1'}^{\alpha_1} \dots \beta K_{i_l i_l'} S_{i_l}^{\alpha_l} S_{i_l'}^{\alpha_l}. \quad (25)$$

Because of the conditions (21), (22) only those terms will give non-zero contributions, which contain the products of two spin variables $S_i^{\alpha_i} S_i^{\alpha_j}$ on one site. The successive contributions to Z_N can be represented in a form of graphs on a lattice. Let us put in correspondence to each bond K_{ij} joining the nearest neighbours the line and each site i will be represented by the product $S_i^{\alpha_i} S_i^{\alpha_j}$. The above construction leads to the result that the only allowed graphs are those, represented by the closed loops on the lattice, as shown in the Fig. 1. The four-bond loop shown there is represented by the following term of the perturbation theory expansion:

$$\begin{aligned} (\beta)^4 &\langle \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_4} S_1^{\alpha_1} S_2^{\alpha_1} S_2^{\alpha_2} S_3^{\alpha_2} S_3^{\alpha_3} S_4^{\alpha_3} S_4^{\alpha_4} S_1^{\alpha_4} K_{12} K_{23} K_{34} K_{41} \rangle_{1,2,3,4,0} = \\ &(\beta K)^4 \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_4} \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \delta_{\alpha_2, \alpha_3} \delta_{\alpha_3, \alpha_4} \delta_{\alpha_4, \alpha_1} = (\beta K)^4 m. \end{aligned} \quad (26)$$

Note that each of the above described loops can not intersect itself: the intersection would mean the appearance of term

$$\langle S_i^{\alpha_1} S_i^{\alpha_2} S_i^{\alpha_3} S_i^{\alpha_4} \rangle_{i,0} \quad (27)$$

which is to be equal to zero because of (22).

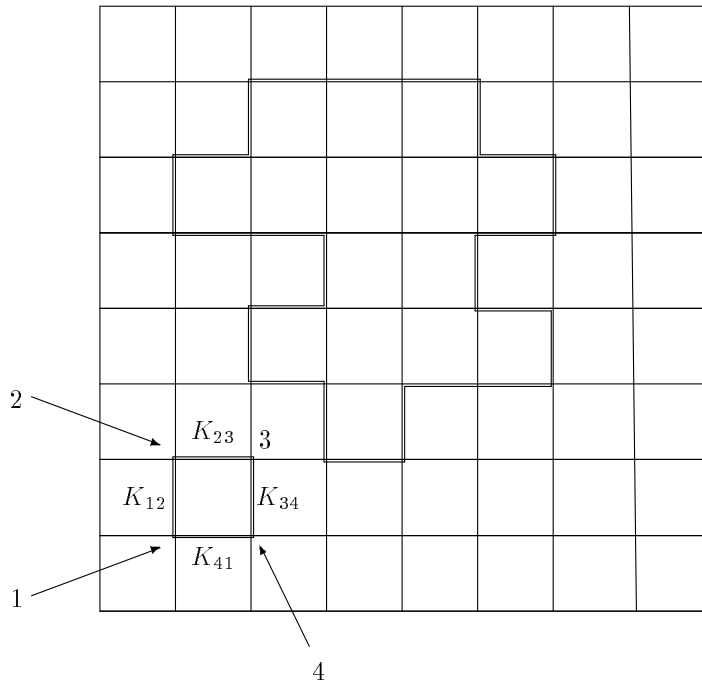


Figure 1. Closed loops on the lattice corresponding to the only allowed graphs entering expansion of the m vector model partition function Z_N in the limit $m \rightarrow 0$ (23). The four-bond loop in the lower left corner corresponds to the term (26). To each of the sites $\{1,2,3,4\}$ there correspond terms $S_1^{\alpha_1} S_1^{\alpha_1}$, $S_2^{\alpha_2} S_2^{\alpha_2}$, $S_3^{\alpha_3} S_3^{\alpha_3}$, $S_4^{\alpha_4} S_4^{\alpha_4}$. And the sum $\sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_4}$ is to be taken.

So the expression for the partition function is represented as a sum of all possible loops of different number of bonds (changing from 2 to N)

and reads:

$$\frac{Z_N}{\Omega} = 1 + \sum_{i \geq 2}^N \mathcal{N}_i^{(L)} m, \quad (28)$$

where $\mathcal{N}_i^{(L)}$ is the number of distinct loops of i steps without intersections which can be placed on the lattice. Recalling that we are working in the limit $m \rightarrow 0$ we rewrite (28) as:

$$\frac{Z_N}{\Omega} = 1. \quad (29)$$

To some extent we obtained the trivial result: correspondingly normalized partition function of the system of vectors with $m = 0$ components equals 1. But as far as we have seen how the statistics of SAWs does appear in the spin problem at $m \rightarrow 0$ let us study now in the same limit the spin-spin correlation function:

$$\langle S_i^\alpha S_j^\alpha \rangle = \frac{1}{Z_N} \langle S_i^\alpha S_j^\alpha e^{-\beta \mathcal{H}} \rangle_0. \quad (30)$$

Again we put the exponent into series and represent the result in the form of graphs as it was done above. But now every term of our expansion will contain also the factor $S_i^\alpha S_j^\alpha$ and typical contribution will be of the form:

$$\begin{aligned} (\beta K)^l \langle S_i^\alpha \left(\sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_l} S_i^{\alpha_1} S_{i+1}^{\alpha_1} S_{i+1}^{\alpha_2} S_{i+2}^{\alpha_2} \dots S_{j-1}^{\alpha_l} S_j^{\alpha_l} \right) S_j^\alpha \rangle_{i, i+1, \dots, j, 0} = \\ (\beta K)^l \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_l} \delta_{\alpha, \alpha_1} \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \dots \delta_{\alpha_l, \alpha} = (\beta K)^l. \end{aligned} \quad (31)$$

In graphic form this will correspond to a path of non-intersecting walks (=SAWs) of l steps joining points i and j , as shown in the Fig. 2. And the resulting expression for the spin-spin correlation function $\langle S_i^\alpha S_j^\alpha \rangle$ will be represented in a form of a sum (over l) of all possible walks of l steps joining points i and j . So we have proven the fundamental theorem:

$$\langle S_i^\alpha S_j^\alpha \rangle_{m=0} = \sum_{l \geq 1}^N \mathcal{N}_l(i, j) (\beta K)^l, \quad (32)$$

where $\mathcal{N}_l(i, j)$ is the number of distinct SAWs of l steps joining points i and j in l steps.

Total number of distinct SAWs of l steps which start at point i , \mathcal{N}_l is connected with $\mathcal{N}_l(i, j)$ by:

$$\mathcal{N}_l = \sum_{j=1}^N \mathcal{N}_l(i, j), \quad (33)$$

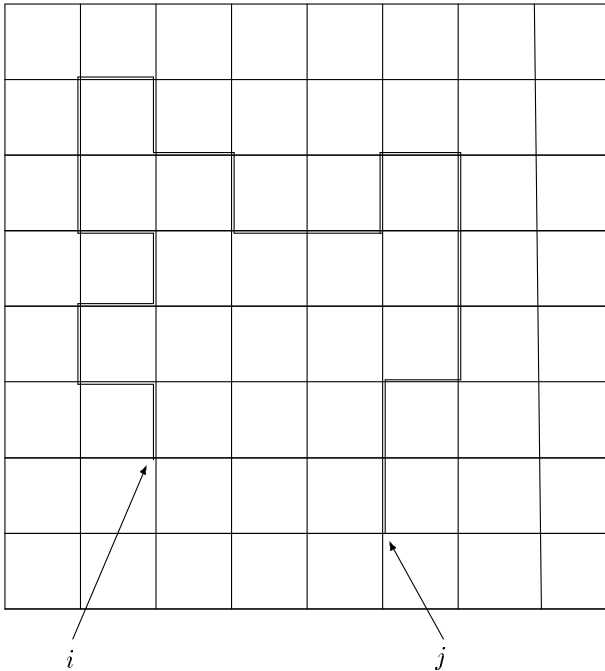


Figure 2. Self avoiding walk on the lattice corresponding to one of the allowed graphs entering expansion of the m vector model spin-spin pair correlation function $\langle S_i^\alpha S_j^\alpha \rangle|_{m=0}$ (32). In this particular case points i and j are linked by the SAW consisting of $l = 22$ steps. Due to (31) the contribution of this graph equals $(\beta K)^{22}$.

and in the limit of large $l \equiv N \gg 1$ the following asymptotic expression is expected for this number (see e.g. [2]):

$$\mathcal{N}_N \sim \tilde{z}^N N^{\gamma-1}, \quad (34)$$

\tilde{z} being non-universal constant. Let us show now that the exponent γ entering (34) is the magnetic susceptibility critical exponent of the m vector model in the limit $m \rightarrow 0$.

First let us prove the relation between the magnetic susceptibility χ_T and the spin-spin pair correlation function $S_i^\alpha S_j^\alpha$. Let the Hamiltonian of the m vector model at the presence of external magnetic field be given by:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i>j} K_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - H \sum_i S_i^\alpha, \quad (35)$$

where H is the external magnetic field applied in such a way that it couples only the component S_i^α of the vector \vec{S}_i . Then defining the magnetization by:

$$M = \langle \sum_i S_i^\alpha \rangle \equiv \frac{1}{Z_N} Sp(\sum_i S_i^\alpha e^{-\beta \mathcal{H}}), \quad (36)$$

we can derive the following relation for the isothermal magnetic susceptibility:

$$\begin{aligned} \chi_T &= \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{\partial}{\partial H} \left\{ \frac{1}{Z_N} Sp(\sum_i S_i^\alpha e^{-\beta \mathcal{H}}) \right\} = \\ &= - \frac{1}{Z_N^2} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial H} \right)_T Sp(\sum_i S_i^\alpha e^{-\beta \mathcal{H}}) + \frac{\beta}{Z_N} Sp(\sum_{i,j} S_i^\alpha S_j^\alpha e^{-\beta \mathcal{H}}) = \\ &= \beta \left\{ \frac{1}{Z_N} Sp(\sum_{i,j} S_i^\alpha S_j^\alpha e^{-\beta \mathcal{H}}) - \frac{1}{Z_N^2} \left(Sp(\sum_i S_i^\alpha e^{-\beta \mathcal{H}}) \right)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (37)$$

Or, returning to the definition of the averages we get:

$$\chi_T = \beta \left\{ \langle (\sum_i S_i^\alpha)^2 \rangle - \langle \sum_i S_i^\alpha \rangle^2 \right\}. \quad (38)$$

This relation connects isothermal susceptibility with the fluctuations of magnetization and is called the fluctuation-dissipation theorem.

Returning back to the formula (32) we can express the isothermal susceptibility at zero external magnetic field at $T > T_c$ in terms of the correlation function $\langle S_i^\alpha S_j^\alpha \rangle$ and connect it with the total number of SAWs of l steps which start at the point i . The following qualitative proof belongs to P.G. de Gennes [2]. For the magnetic susceptibility one has:

$$\begin{aligned} \chi_T &= \beta \sum_j \langle S_i^\alpha S_j^\alpha \rangle = \beta \sum_{l \geq 1} \mathcal{N}_l (\beta K)^l \simeq \\ &= \beta \sum_{l \geq 1} l^{\gamma-1} (\beta K \tilde{z})^l = \frac{1}{k_B T} \sum_l \left(\frac{K \tilde{z}}{k_B T} \right)^l l^{\gamma-1}, \end{aligned} \quad (39)$$

where in the last equality \mathcal{N}_l is substituted by its asymptotic value (34). The series (39) is convergent for the small values of T and diverges when T reaches the critical value

$$T = T_c = \frac{K\tilde{z}}{k_B} \quad (40)$$

Considering temperatures close to T_c : $T \geq T_c$ one can write:

$$T = T_c(1 + \tau) \simeq T_c e^\tau, \quad (41)$$

with

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$$

and

$$\chi_T \simeq \frac{1}{k_B T_c} \sum_l \left(\frac{T_c}{T_c e^\tau} \right)^l l^{\gamma-1} = \frac{1}{k_B T_c} \sum_l e^{-\tau l} l^{\gamma-1}. \quad (42)$$

Or, passing from the sum \sum_l to the integral $\int_0^\infty dl$ we get:

$$\chi_T \simeq \tau^{-\gamma}, \quad (43)$$

which identifies the exponent γ introduced by (34) with the critical exponent for isothermal susceptibility.

Similarly it may be shown that the size of the region accessible for the SAW which is defined by the mean square end-to-end distance $\langle R^2 \rangle$ corresponds to the correlation length of the magnetic system and the exponent ν introduced for $l \equiv N \gg 1$ as

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2\nu}, \quad (44)$$

equals to the correlation length ξ critical exponent ν of the $m \rightarrow 0$ vector model:

$$\xi \sim (\tau)^{-\nu}. \quad (45)$$

Thus the main result we obtain in this lecture is that the statistics of long polymer chains (= SAWs) at $N \gg 1$ can be described in terms of that of $m \rightarrow 0$ vector model at $\tau \rightarrow 0$. Let us note as well that the temperature of magnetic system is not connected with those of the polymer system: whereas the magnetic system possesses the critical behaviour at $\tau \rightarrow 0$, the critical behaviour of the polymer system we were considering here appears in the limit of long chains $N \gg 1$.

The last analogy allowed for a lot of important results in the physics of polymers based, in particular, of the application of the field theoretical approach to the theory of critical phenomena [2,4,5].

References

1. P. G. de Gennes, Phys. Lett. A, **38**, 339 (1972).
2. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca and London (1979).
3. Yu. Holovatch, *Lectures on Critical Phenomena: Polymers, Diluted Systems, Magnets*. Linz, (1996) (unpublished).
4. J. des Cloizeaux and G. Jannink, *Les Polymères en Solution: leur Modélisation et leur Structure*, les éditions de physique, Les Ulis, (1987).
5. L. Schäfer, *Universal Properties of Polymer Solutions as Explained by the Renormalization Group*, Springer, Berlin, (1997) (in preparation).

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

ІЗИНГІВСЬКІ ЧИТАННЯ-97 (Львів, 12 травня 1997)

Роботу отримано 16 квітня 1998 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром ІФКС НАН України

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені