КРИТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОЧНО РОЗВ'ЯЗУВАНИХ СТАТИСТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ

Є. Д. Солдато́ва, О. М. Галді́на

*Дніпропетровський національний університет,
фізичний факультет,*

49050, Дніпропетровськ, вул. Наукова, 13

(Отримано 23 травня 2005 р.; в остаточному вигляді — 23 січня 2006 р.)

Розглянуто критичні властивості деяких двовимірних точно розв'язуваних моделей статистичної механіки, таких, як сегнетоелектрична модель Ліба, восьмивершинна модель Бекстера, триспінова модель, модель жорстких квадратів, модель Поттса й модель Ешкіна–Теллера. Досліджено поведінку повного комплексу характеристик стійкості цих моделей в околі критичної точки й установлено типи критичної поведінки. Пояснено порушення гіпотези подібності в шестивершинній моделі Ліба й моделі жорстких квадратів та порушення гіпотези універсальності в моделях Бекстера й Ешкіна–Теллера.

Ключові слова: коефіцієнти стійкості, тип критичної поведінки.

PACS number(s): 64.60.Fr

I. ВСТУП

У критичному стані система перебуває в екстремальних умовах — на межі термодинамічної стійкості — і відбувається максимальний розвиток флюктуацій, що зумовлює аномалії в поведінці термодинамічних величин. Одним з основних завдань термодинаміки критичного стану є з'ясування характеру цих аномалій, установлення поведінки термодинамічних величин в околі критичних точок. Скрупульозний статистичний підхід можливий лише для найпростіших моделей, для яких статистична сума обчислюється точно. Точного виконання цього завдання для реальних систем ми й досі не маємо через неможливість точно врахувати взаємодію в повному обсязі, а надто флюктуацій, які в околі критичної точки набувають великих значень.

Існує кілька шляхів розв'язання цієї проблеми. Перший із них пов'язаний з точним обчисленням статистичної суми і знаходженням із неї поведінки всіх термодинамічних характеристик стійкості, що можливо тільки для моделей. У цьому підході дуже важливе значення мають двовимірні точно розв'язувані моделі, що становлять “золотий фонд” статистичної механіки й дають нам якісне уявлення про певні термодинамічні властивості конкретних систем і перебіг критичних явищ.

Другий підхід пов'язаний із розглядом асимптотичної поведінки термодинамічних величин в околі критичної точки і досяг значних успіхів. Велике значення в цьому підході мають *scaling law hypothesis* (гіпотеза подібності), гіпотеза універсальності й ренормгруповий підхід у різних варіантах. Виявилось, що є великий клас реальних систем і моделей, для яких гіпотези подібності й універсальності виконуються. Однак поряд із цим неабияке значення має той факт, що є ряд реальних систем і послідовних двовимірних точно розв'язуваних моделей, у яких відбувається порушен-

ня цих гіпотез. Такими моделями є, наприклад, шестивершинна сегнетоелектрична модель Ліба й модель жорстких квадратів, у яких порушується гіпотеза подібності, восьмивершинна модель Бекстера й модель Ешкіна–Теллера, у яких не виконується гіпотеза універсальності [1].

Третій підхід пов'язаний із розв'язанням поставленої задачі в загальному вигляді термодинамічним методом [2,3], у якому критична точка розглядається як така, що поєднує властивості докритичного й закритичного (гетерогенного й гомогенного) станів.

Завдання, що було поставлене в цій роботі, полягає в розгляді критичних властивостей цих та інших статистичних моделей, вивченні критичної поведінки термодинамічних величин на основі термодинамічного методу дослідження критичних станів однокомпонентних рівноважних систем [2,3], що побудований на основі перших принципів і не містить жодних гіпотез.

Метод базується на введенні конструктивного визначення критичного стану за допомогою систем лінійних та нелінійних однорідних рівнянь і дослідженні умов стійкості критичного стану. Він приводить до різноманітності проявів природи критичного стану. Саме цією різноманітністю можна пояснити деякі критичні особливості моделей, що розглядаються.

Наше дослідження проведено за двома напрямками. Уперше вивчено критичні властивості статистичних моделей термодинамічним методом [2,3]. Більшість із цих моделей достатньо відповідає критичній поведінці реальних феромагнетиків (антиферомагнетиків) та сегнетоелектриків (антисегнетоелектриків). Крім того, проведений розгляд має неабиякий інтерес для теорії критичного стану, оскільки ілюструє можливість методу [2,3] на прикладі настільки цікавих моделей.

Перейдімо до розгляду основних положень термодинамічного методу й термінології, використаної далі.

II. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ КРИТИЧНОГО СТАНУ

Основними величинами, які характеризують термодинамічну систему з погляду її стійкості, є адіябатичні величини (AB), що розглядаються при сталих термодинамічних координатах, $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x$, $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S$, $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S$, та ізодинамічні величини (IB), що розглядаються при сталих термодинамічних силах, $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X$, $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X$, $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T$. Величини $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x$ і $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S$ називають адіябатичними коефіцієнтами стійкості (АКС), а величини $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X$ і $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T$ — ізодинамічними коефіцієнтами стійкості (ІКС) [4, 5]. Коефіцієнти стійкості пов'язані з флюктуаціями зовнішніх параметрів системи (перша і друга леми Гіббса), які в околі критичної точки необмежено зростають. Як узагальнену термодинамічну координату (зовнішній параметр) x можна розглядати об'єм V , намагнетченість M , електричну поляризацію $\mathcal{P}$. Відповідними термодинамічними силами X будуть тиск P , напруженості магнетного H і електричного E полів.

Найповніше визначення критичного стану, яке розглядає в сукупності властивості і гомогенної, і гетерогенної системи, згідно з [2, 3] можна записати у вигляді:

$$\begin{cases} dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x dS + \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S dx = 0 \\ dX = \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_x dS + \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S dx = 0 \end{cases}, \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_c = -\frac{dS}{dx} = K_c,$$

де K_c — нахил лінії фазової рівноваги в критичній точці. Для існування нетривіальних розв'язків системи (2.1) необхідно, щоб виконувалась умова, справедлива на всій спінодалі,

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x & \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S \\ \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_x & \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \end{bmatrix} = D \\ & = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S^2 = 0. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Вона збігається з відомою умовою критичного стану $D = 0$, де D — детермінант стійкості системи [4, 5].

Визначення (2.1) описує критичний стан за адіябатичними величинами, розв'язком системи лінійних однорідних рівнянь є критичний нахил K_c , який фундаментально характеризує критичний стан і може бути виражений через адіябатичні коефіцієнти стійкості:

$$-\frac{dS}{dx} = K_c = \left[\text{sign} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_S \right] \times \left(\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_x^{-1} \right)^{1/2}. \quad (2.3)$$

Це визначення при сумісному розгляді з умовами стійкості критичного стану [2, 3] приводить до існування чотирьох альтернативних типів критичної поведінки термодинамічних систем:

$$\begin{aligned} 1. & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \neq 0, \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \neq 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S \neq 0, \\ & K_c \neq \{0, \infty\} \\ 2. & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \neq 0, \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = 0, \\ & K_c = 0 \\ 3. & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x = 0, \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \neq 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = 0, \\ & K_c = \infty \\ 4. & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x = 0, \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = 0, \\ & K_c \text{ не визн. з (2.1)}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Тип поведінки конкретної системи визначається значенням одного з АКС і критичним нахилом K_c . Для кожного типу критичної поведінки поводження повного комплексу характеристик стійкості системи (AB та IB) є відомим. Найцікавішим видається четвертий тип критичної поведінки, який до того ж є найбільш “флюктуаційним”. У цьому випадку обидва АКС прямують до нуля (а отже, і всі інші характеристики стійкості наближаються до нуля), унаслідок чого нахил K_c не визначається зі системи (2.1). Це приводить до необхідності розглядати рівняння вищого порядку, і тоді розв'язок можна реалізувати декількома можливостями [2, 3]. Особливо цікавим є випадок, коли в критичній точці сходяться дві або навіть три лінії фазової рівноваги. Еспериментально таку точку ще не знайдено, але далі в цій статті буде показано, що критична точка сегнетоелектричної моделі Ліба має саме такий характер.

III. СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНА МОДЕЛЬ ЛІБА

Найважливішим класом розв'язуваних статистичних моделей після моделі Ізинґа стали моделі типу льоду, розв'язок для трьох основних різновидів яких отримав Ліб [6, 7].

У природі існує безліч кристалів із водневими зв'язками. Найвідомішим прикладом є лід, у якому атоми кисню утворюють ґратку з координаційним числом чотири, де між кожною парою сусідніх атомів розташований йон водню.

Статистична сума такої системи визначається виразом

$$Z = \sum \exp[-\mathcal{E}/kT], \quad (3.5)$$

де підсумовування виконується за всіма конфігураціями водневих йонів, які припускаються правилом льоду, а $\mathcal{E}$ — енергія конфігурації.

Зв'язки між атомами через водневі йони утворюють електричні диполі. За правилом льоду можливе існування всього шести конфігурацій водневих йонів (вершинних конфігурацій). Тому моделі типу льоду іноді називають шестивершинними.

Кожна з цих шести локальних конфігурацій характеризується своєю енергією. Тоді $\mathcal{E}$ має вигляд:

$$\mathcal{E} = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_6 \varepsilon_6, \quad (3.6)$$

ε_j — енергія вершинної конфігурації типу j , а n_j — число вершин типу j в ґратці.

Моделі типу льоду як моделі критичних явищ мають деякі незвичні властивості: сегнетоелектричний впорядкований стан у них “заморожений” (тобто є повне впорядкування навіть при ненульовій температурі).

Симетрію може бути порушено шляхом накладання вертикального і горизонтального полів E і E' відповідно.

Узагальнення виконується особливо просто, якщо $E' = 0$, тобто коли накладено тільки вертикальне електричне поле.

Критичне термічне рівняння стану сегнетоелектричної моделі Ліба [1], отримане за таких умов, має вигляд

$$\mathcal{P} = \begin{cases} \frac{E}{k(T - T_c)} & \text{при } |E| < k(T - T_c) \\ \text{sign}(E) & \text{в інших випадках.} \end{cases} \quad (3.7)$$

Відповідна фазова діаграма зображена на рис.1.

Рис. 1. Фазова діаграма сегнетоелектричної моделі Ліба поблизу критичної точки.

Фази I і II є повністю впорядкованими, складаються з одного типу вершин і відрізняються лише напрямком вектора поляризації $\vec{P}$. Закритична ділянка (фаза III на малюнку) — ділянка самоузгоджених великомасштабних флуктуацій — являє собою повністю неупорядковану ділянку в тому сенсі, що всі кореляції спадають до нуля при збільшенні відстані пропорційно r у від'ємному степені.

У критичній точці стикаються три лінії фазової рівноваги I-II, I-III і II-III (I-III і II-III — симетричні).

Розглянемо термодинамічні властивості моделі Ліба. Узагальненою термодинамічною силою X у цьому випадку буде напруженість електричного поля E , а узагальненою термодинамічною координатою — електрична поляризація $\mathcal{P}$. $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$, $\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S$, $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ — адіабатичні величини для моделі Ліба, $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_E$, $\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T$, $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_E$ — ізодинамічні величини. Вільна енергія на один вузол ґратки в закритичній ділянці має вигляд

$$f = \varepsilon_1 - EP - \frac{1}{2} k(T - T_c)(1 - P^2) + O\left[\left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{3/2}\right]. \quad (3.8)$$

При $T \rightarrow T_c^-$ вільна енергія дорівнює просто $\varepsilon_1 - EP$, де ε_1 — енергія вершинної конфігурації. У цьому випадку теплоємність є скінченною $\alpha' = 0$, $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P =$

$\frac{T}{C_P} \neq \{0, \infty\}$, $\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S = 0$. Тому критичний нахил лінії фазової рівноваги за (2.3) при наближенні до критичної точки з докритичної ділянки дорівнює $K_c = 0$. Це відповідає другому типові критичної поведінки за термодинамічною класифікацією (2.4).

З (3.8) отримуємо, що в закритичній ділянці друга похідна вільної енергії за температурою — теплоємність — розбігається як $\left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-1/2}$, тобто $\alpha = 1/2$ і $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = C\sqrt{\frac{T - T_c}{T_c}}$.

Будемо наближатися до критичної точки із закритичної ділянки вздовж ліній фазових переходів першого роду I-III і II-III. Відомо, що вздовж цих ліній повинен існувати хоча б один зі стрибків ΔP , ΔS , тобто на лінії переходу

$$\Delta P = P_I - P_{III} = 1 - \frac{E}{k(T - T_c)} \neq 0. \quad (3.9)$$

У критичній точці $\Delta P = 0$.

Стрибок ентропії можна визначити за відомою поведінкою теплоємності. Для фази I маємо $\alpha' = 0$, тобто $C_P = C = \text{const}$. Отже, $S_I = C \ln T + \text{const}$. Для фази III маємо $\alpha = 1/2$, тобто $S_{III} = C\sqrt{T_c(T - T_c)} + \text{const}$. Тоді для стрибка

$$\Delta S = S_I - S_{III} = C \ln T - C\sqrt{T_c(T - T_c)} + \text{const}. \quad (3.10)$$

У критичній точці $\Delta S = \text{const}$. Така поведінка ентропії пов'язана з розбіжністю C_P у закритичній ділянці.

Аналогічні результати можна отримати і для фаз II-III.

Для лінії фазової рівноваги I-II $\Delta P = 2$, $\Delta S = 0$. У критичній точці $\Delta P = 0$.

Отже, знайдені значення стрибків відповідають [2, 3] і точка T_c для лінії фазового переходу I–II, лінії I–III та симетричної їй лінії II–III є критичною. Тобто, точка C на діаграмі (рис.1) є такою, у якій сходяться три лінії фазової рівноваги. Можливість існування такої стійкої критичної точки було передбачено у праці [2].

Дослідимо поведінку всього комплексу АВ та ІВ. За вже знайденою поведінкою теплоємності, на основі термічного рівняння стану та співвідношень між адіябітичними та ізодинамічними величинами,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_E \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_E \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S, \quad (3.11)$$

отримуємо такі вирази для АВ та ІВ:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P &= C \sqrt{\frac{T - T_c}{T_c}}, \\ \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S &= \frac{k \sqrt{T_c(T - T_c)^3}}{kP^2 + C \sqrt{T_c(T - T_c)}}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \frac{kP(T - T_c)}{kP^2 + C \sqrt{T_c(T - T_c)}}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_E &= \frac{T - T_c}{kP^2 + C \sqrt{T_c(T - T_c)}}, \\ \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T &= k(T - T_c), \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_E &= -\frac{T - T_c}{P}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Критичний нахил дорівнює $K_c^{(1)} = kP$ для лінії I–III і $K_c^{(2)} = -kP$ для лінії II–III.

Із (3.12) видно, що при $T \rightarrow T_c^+$ всі термодинамічні характеристики стійкості прямують до нуля:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \rightarrow 0, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_E \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_E \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Згідно з термодинамічною класифікацією критичного стану (2.4) при $K_c \neq \{0, \infty\}$ і $AKC \rightarrow 0$, маємо четвертий тип критичної поведінки, і в критичній точці стикаються дві лінії фазової рівноваги з різними скінченими нахилами $K_c = \pm kP$. Тобто, при наближенні до критичної точки вздовж лінії фазової рівноваги I–II виконується другий тип критичної поведінки, при наближенні вздовж II–III (I–III) — четвертий тип. Цим можна пояснити невиконання гіпотези подібності в моделі.

IV. ВОСЬМИВЕРШИННА МОДЕЛЬ БЕКСТЕРА

Двовимірна восьмивершина модель Бекстера [8–10] була запропонована як узагальнення моделей типу льоду з вісьмома дозволеними конфігураціями вершин і описує поведінку сегнетоелектрика (антисегнетоелектрика). До шести вершин, що фігурують у моделі Ліба [1], були додані дві нові вершини, у яких всі стрілки входять у вузол або всі стрілки виходять із вузла. Тоді для локальної деформації стану ґратки необхідна лише скінченна енергія і слід очікувати, що сегнетоелектричний стан не буде повністю впорядкованим (на відміну від моделі Ліба). Восьмивершинну модель можна також розглядати як дві моделі Ізинга із взаємодією між найближчими сусідами (кожна з моделей на своїй підґратці), пов'язані між собою за допомогою взаємодії між чотирма снінами. В цьому випадку модель відповідає феромагнетикові. Модель Бекстера має точний розв'язок за відсутності зовнішнього поля. Критичні показники цієї моделі дорівнюють

$$\begin{aligned} \alpha = \alpha' = 2 - \frac{\pi}{\mu}, \quad \beta = \frac{\pi}{16\mu}, \quad \gamma = \frac{7\pi}{8\mu}, \quad \delta = 15, \\ \beta_e = \frac{\pi - \mu}{4\mu}, \quad \gamma_e = \frac{\pi + \mu}{2\mu}, \quad \delta_e = \frac{3\pi + \mu}{\pi - \mu}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Тут індекс e означає електричні критичні показники, показники β, γ і δ стосуються феромагнетика, показник α однаковий і для феромагнетика, і для сегнетоелектрика; μ — це параметр взаємодії, ділянка його значень — $(0, \pi)$. Отже, ми бачимо, що критичні показники неперервно залежать від параметра взаємодії, що суперечить гіпотезі універсальності. Цей результат виділяє модель Бекстера серед інших двовимірних точно розв'язуваних моделей. Зважаючи на це, слід очікувати, що залежно від параметра взаємодії будуть змінюватись тип критичної поведінки за термодинамічною класифікацією і значення критичного нахилу. Покажемо це.

У випадку феромагнетика адіябатичні коефіцієнти стійкості матимуть такий асимптотичний вигляд:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M \sim t^{2-\frac{\pi}{\mu}}, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S \sim t^{\frac{7\pi}{8\mu}},$$

тут $t = \frac{T - T_c}{T_c}$. Слід зауважити, що за відсутності зовнішнього поля поведінка ізодинамічних величин збігається з поведінкою адіябатичних величин. При значеннях $0 < \mu \leq \frac{\pi}{2}$ показник α приймає від'ємні значення, показник γ приймає додатні значення, тобто

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M \neq 0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S, \quad K_c = 0$$

і реалізується другий тип критичної поведінки. При $\frac{\pi}{2} < \mu < \frac{15\pi}{16}$ реалізується четвертий тип критичної

поведінки, показник α зростає ($0 < \alpha < \frac{14}{15}$), показник γ спадає ($\frac{7}{4} > \gamma > \frac{14}{15}$), причому $\alpha < \gamma$.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M = 0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S = 0.$$

Усі величини в цьому випадку прямують до нуля, але $\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S$ і $\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T$ — швидше за інші. Значення критичного нахилу $K_c = 0$. Випадок $\mu = \frac{15\pi}{16}$ теж відповідає четвертому типові критичної поведінки, але $\alpha = \gamma = \frac{14}{15}$, всі величини прямують до нуля за одним законом, критичний нахил $K_c \neq \{0, \infty\}$. При $\frac{15\pi}{16} < \mu < \pi$ також реалізується четвертий тип поведінки, $\frac{14}{15} < \alpha < 1$, $\frac{14}{15} > \gamma > \frac{7}{8}$, $\alpha > \gamma$. Усі величини прямують до нуля, але $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M$ і $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H$ — швидше за інші. Значення критичного нахилу $K_c = \infty$.

Отже, аналіз установив, що при $0 < \mu \leq \frac{\pi}{2}$ критична поведінка моделі Бекстера відповідає другому типові за термодинамічною класифікацією [2, 3] з $K_c = 0$, а при $\frac{\pi}{2} < \mu < \pi$ — четвертому типові, який, залежно від значення μ з указанного інтервалу, реалізується трьома можливостями ($K_c = 0$, $K_c \neq \{0, \infty\}$, $K_c = \infty$).

У випадку сегнетоелектричної моделі Бекстера коефіцієнти стійкості матимуть такий асимптотичний вигляд:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \sim t^{2-\frac{\pi}{\mu}}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S \sim t^{\frac{\pi+\mu}{2\mu}}.$$

При $0 < \mu \leq \frac{\pi}{2}$, як і в попередньому випадку, показник α приймає від'ємні значення, а γ — додатні. Тому $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \neq 0$, $\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = 0$, $K_c = 0$ і реалізується другий тип критичної поведінки. При $\frac{\pi}{2} < \mu < \pi$ показник α приймає додатні значення $0 < \alpha < 1$, але залишається меншим за γ , $\frac{3}{2} > \gamma > 1$ — реалізується четвертий тип критичної поведінки з $K_c = 0$.

V. ТРИСПІНОВА МОДЕЛЬ

Як уже зазначалося, модель Бекстера можна зобразити як дві моделі Ізинга із взаємодією між найближчими сусідами (кожна з моделей на своїй підґратці), пов'язані між собою за допомогою взаємодії між чотирма спінами. Розв'язання восьмивершинної моделі викликало зацікавлення моделями з мультиспіновими взаємодіями, особливо моделлю із взаємодією трьох спінів на трикутній ґратці [11].

У такій моделі на кожному вузлі i трикутної ґратки є спіні σ_i , що приймає значення $+1$ або -1 . Енергія певної конфігурації спінів має вигляд

$$\mathcal{E} = -J \sum \sigma_i \sigma_j \sigma_k, \quad (5.14)$$

де підсумовування проводиться за всіма трикутними гранями ґратки. Статистична сума є такою:

$$Z = \sum_{\sigma} \exp \left[K \sum \sigma_i \sigma_j \sigma_k \right], \quad (5.15)$$

де $K = J/kT$.

При обчисленні вільної енергії для триспінової моделі помічено [1], що отримані результати точно збігаються з результатами для часткової восьмивершинної моделі і восьмивершинна модель має чотирикратну симетрію спінових конфігурацій. Керуючись знайденими властивостями, Бекстер знайшов перетворення триспінової моделі на трикутній ґратці у восьмивершинну модель на квадратній ґратці. Отже, усі результати триспінової моделі є наслідком відповідних результатів для восьмивершинної моделі.

Оскільки вільна енергія та спонтанна намагнетичність триспінової моделі збігаються з відповідними функціями восьмивершинної моделі при значенні параметра взаємодії $\mu = 3\pi/4$, то критичні показники моделі мають вигляд

$$\alpha = \alpha' = \frac{2}{3}, \quad \beta = \frac{1}{12}, \quad \gamma = \frac{7}{6}, \quad \delta = 15. \quad (5.16)$$

На основі цих даних ми проаналізували асимптотичну поведінку основних термодинамічних характеристик стійкості. При наближенні до критичної точки всі термодинамічні величини прямують до нуля, причому величини $\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S$ і $\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T$ — швидше за інші. Оскільки $\gamma > \alpha$, то значення критичного нахилу $K_c = 0$. Це відповідає четвертому типові критичної поведінки, який є типовим для феромагнетиків й сегнетоелектриків.

Але особливу увагу привертає той факт, що ця модель, на відміну від інших, відповідає умовам стійкості критичного стану повною мірою. У [2, 3] показано, що, згідно з умовами стійкості критичного стану, найнижчою похідною термосили за термоординатою, відмінною від нуля, є похідна непарного порядку n . При асимптотичному розгляді ряду порядків таких похідних відповідає ряд критичних показників

$$n = 1, 3, 5, \dots \rightarrow \infty \Leftrightarrow \alpha = 0, \frac{2}{3}, \frac{4}{5}, \dots, \frac{n-1}{n}, \dots \rightarrow 1.$$

Для похідних

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x, \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_x, \dots, \left(\frac{\partial^n T}{\partial S^n}\right)_x \dots$$

відповідним показником є відомий показник теплоємності α . Для триспінової моделі $\alpha = 2/3$, а це означає, що найнижчою похідною, відмінною від нуля, буде похідна третього порядку $\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_x$.

VI. ДВОВИМІРНА МОДЕЛЬ ПОТТСА

Модель Поттса є узагальненнями двовимірної моделі Ізинґа. Модель не розв'язана точно, але її можна представити як вершинну модель з антипаралельним порядком, і її критична поведінка досліджена досить добре.

Модель Поттса можна сформулювати для будь-якого графа, тобто для будь-якої сукупності вершин (вузлів) та ребер (ліній), що з'єднують пари вершин. Кожній вершині ставиться у відповідність деяка величина σ_i , яка може приймати q значень, скажімо, $1, 2, \dots, q$. Особливістю цієї моделі є те, що від q залежить тип фазового переходу. Фазовий перехід буде першого роду (з прихованою теплотою переходу), коли $q > 4$, і неперервним при $q \leq 4$. Нас цікавить саме останній випадок. При $q = 1$ обчислені значення критичних показників дорівнюють

$$\alpha = -\frac{2}{3}, \beta = \frac{5}{36}, \gamma = \frac{19}{18}, \delta = 15. \quad (6.17)$$

Коли $q = 2$, модель Поттса стає моделлю Ізинґа і значення критичних показників дорівнюють

$$\alpha = 0, \beta = \frac{1}{8}, \gamma = \frac{7}{4}, \delta = 15. \quad (6.18)$$

При $q = 3$

$$\alpha = \frac{1}{3}, \beta = \frac{1}{9}, \gamma = \frac{13}{9}, \delta = 14. \quad (6.19)$$

При $q = 4$

$$\alpha = \frac{2}{3}, \beta = \frac{1}{12}, \gamma = \frac{4}{3}, \delta = 15. \quad (6.20)$$

У [1] було показано, що критичні показники моделі Поттса мають просту залежність від параметра взаємодії, точніше, від $y = \frac{2\mu}{\pi}$:

$$\alpha = \frac{2-4y}{3-3y}, \beta = \frac{1+y}{12}, \gamma = \frac{15-16y+y^2}{12(1-y)}, \delta = \frac{15-8y+y^2}{1-y^2}. \quad (6.21)$$

При $q = 1, 2, 3, 4$ параметр y приймає значення $\frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, 0$ відповідно.

Аналіз поведінки адіабатичних коефіцієнтів стійкості моделі Поттса дав змогу встановити, що при $q = 1$ реалізується другий тип критичної поведінки з $K_c = 0$. При $q = 2$ значення показників $\alpha = 0$ (логарифмічна розбіжність) і $\gamma = \frac{7}{4}$ приводять до четвертого типу поведінки з $K_c = \infty$. При $q = 3$ і $q = 4$ реалізується четвертий тип критичної поведінки з $K_c = 0$.

VII. КРИТИЧНА ПОВЕДІНКА МОДЕЛІ ЕШКІНА–ТЕЛЛЕРА

Модель Ешкіна–Теллера була запропонована [12] як узагальнення моделі Ізинґа на чотирикомпонентну систему. Кожний вузол ґратки в цій моделі зайнятий атомом одного зі сортів: A, B, C або D . Кожному вузлові i ставиться у відповідність два спіни: s_i і σ_i . Критичні показники цієї моделі за відсутності зовнішнього поля мають вигляд:

$$\alpha = \frac{2-2y}{3-2y}, \beta_m = \frac{2-y}{3-2y}, \gamma_m = \frac{2y}{3-y},$$

$$\delta_m = \frac{2-y}{24-16y}, \beta_e = \frac{1}{12-8y}, \gamma_e = \frac{7-4y}{6-4y}, \quad (7.22)$$

$$\delta_e = 15-8y.$$

Тут параметр y такий самий, як і в попередній моделі, але $0 < \mu \leq \frac{2\pi}{3}$. Індекс m пов'язаний з уведенням поля $-H\Sigma\sigma_i$, а індекс e пов'язаний із полем $-E\Sigma s_i s_j$.

Проаналізуємо поведінку АКС для цієї моделі. Для “магнетної” моделі Ешкіна–Теллера при $1 < y < \frac{4}{3}$,

що відповідає $\frac{\pi}{2} < \mu < \frac{2\pi}{3}$, показник α приймає від'ємні значення, γ – додатні, тобто реалізується другий тип критичної поведінки з $K_c = 0$. При $y = 1$ критичні показники дорівнюють $\alpha = 0, \beta = \frac{1}{8}, \gamma = \frac{7}{4}$, що збігається з результатами двовимірної моделі Ізинґа [13] і відповідає четвертому типові критичної поведінки з $K_c = 0$. При $0 < y < 1$ ($0 < \mu < \frac{\pi}{2}$) показник α стає додатним і $\alpha < \gamma$ – реалізується четвертий тип критичної поведінки з $K_c = 0$. При $y = 0$ маємо $\alpha = \frac{2}{3}, \beta = \frac{1}{12}, \gamma = \frac{7}{6}$, тобто всі критичні показники збігаються з критичними показниками триспінової моделі [11], що відповідає четвертому типові з $K_c = 0$.

Для “електричної” моделі Ешкіна–Теллера при $1 \leq y < \frac{4}{3}$, що відповідає $\frac{\pi}{2} \leq \mu < \frac{2\pi}{3}$, реалізується другий тип критичної поведінки. При $0 \leq y < 1$ (тобто $0 \leq \mu < \frac{\pi}{2}$) завжди виконується $\gamma > \alpha$, що відповідає четвертому типові критичної поведінки за термодинамічною класифікацією з $K_c = 0$.

VIII. КРИТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДЕЛІ ЖОРСТКИХ КВАДРАТІВ

Розглянуті вище моделі описують критичну поведінку феромагнетиків й сегнетоелектриків. Але цікаво було вийти за межі цієї теми й розглянути модель, що якоюсь мірою придатна до опису критичних явищ у рідинах.

Однією з точно розв'язаних моделей є модель жорстких гексагонів [1]. Вона являє собою двовимірну

ґраткову модель жорстких (тобто таких, що не перекриваються) молекул. У цій моделі частинки розташовані на вузлах трикутної ґратки так, що ніякі дві з них не можуть одночасно бути ані на одному й тому ж вузлі, ані на сусідніх вузлах. Якщо уявити собі, що кожна частинка є в центрі гексагона, який покриває шість сусідніх граней трикутної ґратки, то наведене вище правило припускає тільки ті гексагони, що не перекриваються; звідси й назва моделі.

Якщо за трикутну ґратку обрати таку, грані якої являють собою прямокутні трикутники, то ми перейдемо до загальнішої моделі, у якій не можуть бути зайняті вузли, що є найближчими сусідами, а частинки, що лежать на діагоналях квадратних граней, взаємодіють одна з одною, причому кожний спін σ_i приймає значення 1 або 0. Ця модель називається моделлю жорстких квадратів [1] і є граничним випадком моделі ґраткового газу із взаємодією між найближчими сусідами. У такій моделі відбувається фазовий перехід з однорідного рідкого стану за малих активностей z у твердий стан за великих активностей z . Статистична сума має вигляд:

$$Z = \sum_{\sigma} z^{\sigma_1 + \dots + \sigma_N} \prod_{(i,j)} (1 - \sigma_i \sigma_j),$$

де добуток береться за всіма ребрами (i,j) ґратки, а підсумовування проводиться за всіма значеннями (0 і 1) всіх чисел заселеності $\sigma_1, \dots, \sigma_N$.

Критичні показники в такій моделі дорівнюють

$$\alpha' = -\frac{1}{2}, \quad \alpha = \frac{3}{4}, \quad \beta = \frac{1}{4}. \quad (8.23)$$

А це означає, що в моделі порушується гіпотеза подібності. Ми вже мали таку ситуацію в сегнетоелектричній моделі Ліба. У докритичній ділянці моделі жорстких квадратів реалізується перший тип критичної поведінки, а в закритичній ділянці реалізується четвертий тип критичної поведінки з $K_c \neq \{0, \infty\}$. Це принципово різні типи поведінки за флюктуаційною природою — перший тип характеризується помірними флюктуаціями енергії й намагненості, а для четвертого типу всі флюктуації є нескінченними. Причина порушення гіпотези подібності полягає саме в цьому. Обидва типи поведінки властиві рідинам.

ІХ. ВИСНОВКИ

Отже, у статті вперше досліджено термодинамічну стійкість моделей Ліба і Бекстера, триспінової моделі, моделей Ешкіна–Теллера і Поттса, моделі жорстких квадратів методом [2,3]. Визначено асимптотичні вирази для повного комплексу характеристик стійкості

й установлено причини порушення гіпотез подібності й універсальності в деяких із цих моделей.

Так, ми визначили, що в моделі Ліба в докритичній ділянці реалізується другий тип критичної поведінки, у докритичній ділянці моделі жорстких квадратів реалізується перший тип, а в закритичній ділянці обох моделей — четвертий тип. Саме відмінністю типів поведінки й пояснюємо невиконання гіпотези подібності в цих моделях. Також установлено, що в критичній точці моделі Ліба сходяться три лінії фазової рівноваги з різними критичними нахилами. Можливість існування критичної точки такого типу передбачено у [2,3].

У моделі Бекстера спостерігається здійснення другого й четвертого типів критичної поведінки, причому четвертий представлений трьома можливостями — із трьома різними критичними нахилами лінії фазової рівноваги. Причина порушення гіпотези універсальності полягає в тому, що кожний із зазначених типів (другий тип, четвертий тип з $K_c = 0$, четвертий тип з $K_c \neq \{0, \infty\}$ і четвертий тип з $K_c = \infty$) пов'язаний із певним значенням або неперервним діапазоном значень параметра взаємодії μ . Цікаво відзначити той факт, що в кожній моделі за порушення однієї гіпотези інша все ж виконується. При цьому частковими випадками восьмивершинної моделі, у якій не виконується гіпотеза універсальності, є модель Ліба ($\mu = 0$), де виконується гіпотеза універсальності, але порушується гіпотеза подібності, модель Ізинґа ($\mu = \frac{\pi}{2}$) і триспінова модель ($\mu = \frac{3\pi}{4}$), у яких виконуються обидві гіпотези.

Триспінова модель відповідає четвертому типові критичної поведінки, значення критичного показника теплоємності повною мірою відповідає вимогам стійкості критичного стану [2]. У моделі Поттса, залежно від вимірності спіну q , реалізується другий або четвертий тип поведінки. У моделі Ешкіна–Теллера, як і в моделі Бекстера, порушується гіпотеза універсальності й відповідно справджуються другий і четвертий типи критичної поведінки.

Цікаво відзначити, що аналіз експериментальних даних для сегнетоелектриків і феромагнетиків виявив, що в реальних кристалах також реалізуються другий і четвертий типи критичної поведінки, а це добре узгоджується з отриманими теоретичними результатами.

Отже, на прикладі розглянутих моделей продемонстровано можливість термодинамічного методу дослідження критичних станів однокомпонентних рівноважних систем, виявлено глобальні причини порушення гіпотез подібності й універсальності, пов'язані з проявом багатоманітності природи критичного стану.

- [1] Р. Бэкстер, *Точно решаемые модели в статистической механике* (Мир, Москва, 1985).
- [2] Е. Д. Солдатова, доктор. диссерт., Киевский государственный университет, Киев (1994).
- [3] E. D. Soldatova, *Condens. Matter Phys.* **2**, 603 (1999).
- [4] В. К. Семенченко, *Избранные главы теоретической физики* (Просвещение, Москва, 1966).
- [5] В. К. Семенченко, *Кристаллография* **9**, 611 (1964).
- [6] E. H. Lieb, *Phys. Rev.* **162**, 162 (1967).
- [7] E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 1046 (1967).
- [8] R. J. Baxter, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 832 (1971).
- [9] R. J. Baxter, *Stud. Appl. Math.* **L**, 51 (1971).
- [10] C. Fan, F. Y. Wu, *Phys. Rev. B* **2**, 723 (1970).
- [11] R. J. Baxter, I. G. Enting, *J. Phys. A: Math. Gen.* **9**, L149 (1976).
- [12] J. Ashkin, E. Teller, *Phys. Rev.* **64**, 178 (1943).
- [13] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena* (Oxford, Clarendon Press, 1971).

CRITICAL PROPERTIES OF THE EXACTLY SOLVED STATISTICAL MODELS

E. D. Soldatova, A. N. Galdina
Dnipropetrovsk National University, Physics Faculty,
13 Naukova Str., Dnipropetrovsk, 49050
e-mail: soldat@ff.dsu.dp.ua, galdina@ff.dsu.dp.ua

The critical properties of some two-dimensional exactly solvable models of statistical mechanics, such as ferroelectric Lieb model, eight-vertex Baxter model, three spin model, hard square model, Potts model and Ashkin–Teller model, have been considered. The behaviour of the whole set of stability characteristics for these models in the vicinity of the critical point has been examined. The types of critical behaviour have been determined. The violation of the scaling law hypothesis in Lieb model and hard square model as well as the violation of universality hypothesis in Baxter model and Ashkin–Teller model is explained.