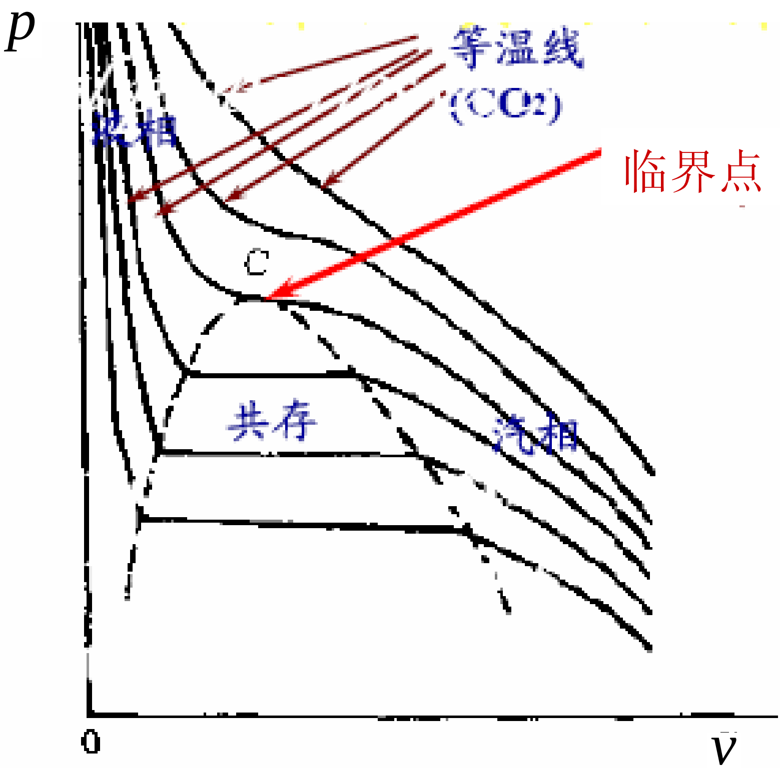
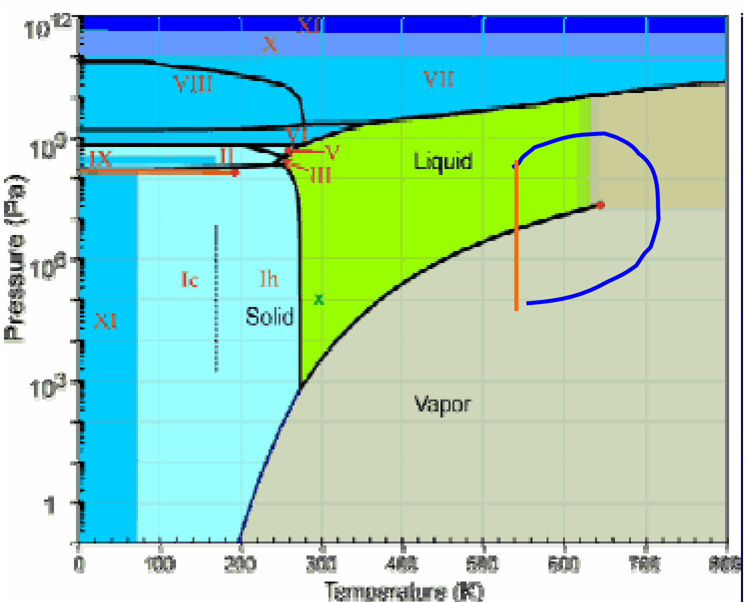
相变和临界现象

- 相变和临界现象的历史回顾
- 自旋模型
- 一维伊辛模型的解



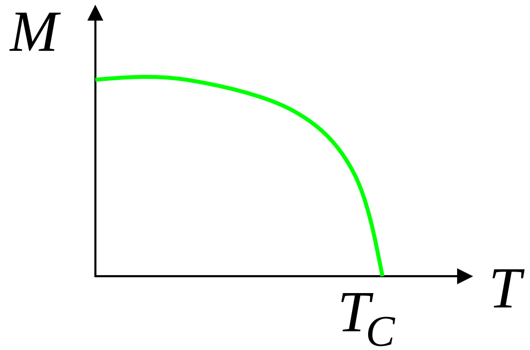


一个多世纪以前，英国学者安德鲁斯便开始了临界现象的研究。他考察了不同温度条件下，二氧化碳的压力如何随体积而改变，他发现，**P-V**图上的等温线的平直部分随温度升高而变短，当达到某一温度时，平直部分的长度变为零，这就是所谓的临界点，当温度高于此温度时，气体和液体便不可区分了，正如安德鲁斯所说："如果这时有人问你，系统究竟是气体还是液体，我相信这一问题是不容许有答案的。"一般地，人们把一类相变的终点称为临界点，如气液临界点和铁磁相变临界点。与临界点有关的现象称为临界现象．也称作连续相变.

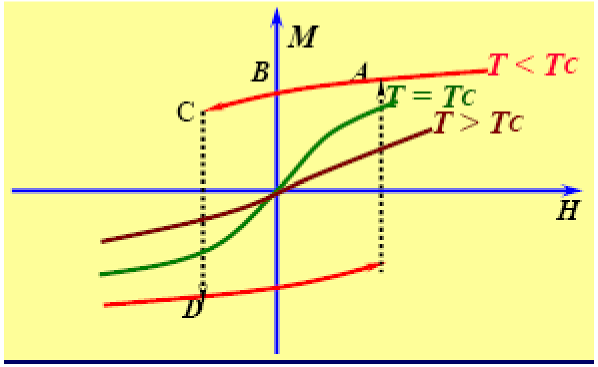
从气体到液体可以不连续地变化过去, 比如沿图中橙色线所示, 发生气液相变时, 比容有跳跃. 这种情况下, 两相有确且的含义.
气体到液体可以不连续地变化过去, 比如沿图中蓝色线所示,这种情况下, 两相有确且的含义.

铁磁相变, 居里点

金属镍的饱和磁化强度与温度关系如下图所示. $T_C = 358^{\circ}C$. 温度高于居里温度时, 为顺磁相, 低于居里温度时, 为铁磁相.



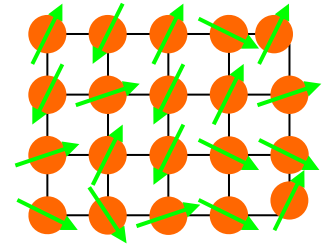
磁滞迴线 . 磁化强度与外场方向相反的部分, 相当于气液相变中过热, 过冷相. 温度小于居里温度时, 越靠近居里温度,磁滞迴线面积越小, 而且磁化强度的跳跃值越小. 在居里温度这一点,磁化强度的跳跃值为零. 所以这一点也称为临界点.



铁磁相变与气液相变有一个重要区别: 铁磁相变没有两相共存态.

这里涉及一个重要的概念, 对称破缺.

自旋模型

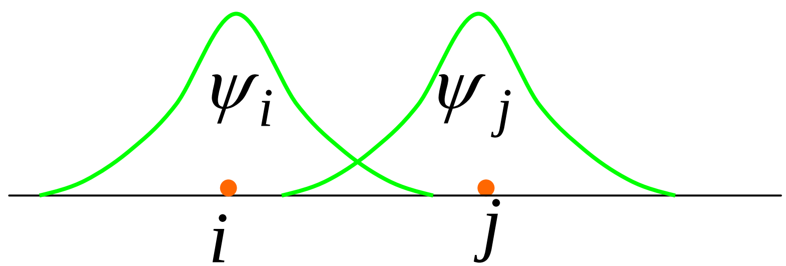


Heisenburg W. (1928)
Z. Physik **49**,619

海森堡模型 $\hat{H}=-J\sum_{<ij>}\hat{s}_i\cdot\hat{s}_j$

其中 $\hat{s}_i$ 是第**i**个格点上的自旋的自旋算符, $<ij>$ 表示最近邻求和.

相互作用 J 起源于原子之间的交叠积分. 考虑两个原子, 位于晶格上邻近的两个格点上. 设在格点上的单原子波函数为 ψ_i 和 ψ_j, 用下面的示意图表示.



为简单起见, 考虑原子最外层只有一个电子, 如果这两个原子中的最外层的电子的自旋构成一个三重态: $|\uparrow>_i|\uparrow>_j$; $|\downarrow>_i|\downarrow>_j$; $(|\uparrow>_i|\downarrow>_j+|\downarrow>_i|\uparrow>_j)/\sqrt{2}$

则空间波函数是反对称的, 为 $\psi_{\text{triplet}}=[\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2)-\psi_i(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1)]/\sqrt{2}$

两电子自旋的点积大小为 $<\hat{s}_i\cdot\hat{s}_j>_{\text{triplet}}=\hbar^2/4$

系统的能量为 $E_{\text{triplet}}=\int d^3r_1d^3r_2\psi^*_{\text{triplet}}\hat{H}\psi_{\text{triplet}}$

这两个原子中的最外层的电子的自旋构成一个单重态: $(|\uparrow>_i|\downarrow>_j - |\downarrow>_i|\uparrow>_j)/\sqrt{2}$

则空间波函数是对称的, 为 $\psi_{\text{singlet}} = [\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) + \psi_i(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1)]/\sqrt{2}$

两电子自旋的点积大小为 $<\hat{s}_i\cdot\hat{s}_j>_{\text{singlet}} = -3\hbar^2/4$

系统的能量为 $E_{\text{singlet}} = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi^*_{\text{singlet}} \hat{H} \psi_{\text{singlet}}$

简单地可证明 $E_{\text{triplet}} = K_0 - K_1;\qquad E_{\text{singlet}} = K_0 + K_1$

其中 $K_0 = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2)$

和 $K_1 = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_2)\psi_j^*(\mathbf{r}_1)\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2)$

可以把三重态的能量和单重态的能量用它们对应的两电子自旋的点积表示出来,

$$E_{\text{triplet}} = E_0 - J<\hat{s}_i\cdot\hat{s}_j>_{\text{triplet}} = E_0 - J\hbar^2/4;$$

$$E_{\text{singlet}} = E_0 - J<\hat{s}_i\cdot\hat{s}_j>_{\text{singlet}} = E_0 - J(-3\hbar^2/4);$$

其中 $E_0 = (K_0 + K_1/2)/\hbar^2;\qquad J = -2K_1/\hbar^2$

这样两个原子的哈密顿量就可以写为 $\hat{H} = E_0 + J\hat{s}_i\cdot\hat{s}_j$

相似地, 在一个原子点阵上, 哈密顿量可一写为

$$\hat{H} = \sum_{<ij>}(E_0 + J\hat{s}_i\cdot\hat{s}_j) = ZNE_0/2 + J\sum_{<ij>}\hat{s}_i\cdot\hat{s}_j$$

前面的常数项对热力学没有贡献.

海森堡模型是个量子模型.

$$\hat{H} = J\sum_{<ij>}\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j$$

它的配分函数可以写为 $Z = Tr(e^{-\beta\hat{H}})$

为简单起见, 我们考虑两个格点的海森堡模型 $\hat{H} = J\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$

它的希尔伯特空间有四个基: $|\uparrow>_1|\uparrow>_2;\quad |\uparrow>_1|\downarrow>_2;\quad |\downarrow>_1|\uparrow>_2;\quad |\downarrow>_1|\downarrow>_2$

由于 $\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = [(\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2]/2 = [\hat{s}^2 - 3/2]/2$ 其中, $\hat{s} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$

哈密顿量的本征态和本征值为 $|1> = |\uparrow>_1|\uparrow>_2;\quad s=1,\quad s^z=1,\quad E=J/4$

$$|2> = (|\uparrow>_1|\downarrow>_2 + |\downarrow>_1|\uparrow>_2)/\sqrt{2};\quad s=1,\quad s^z=0,\quad E=J/4$$

$$|3> = |\downarrow>_1|\downarrow>_2;\quad s=1,\quad s^z=-1,\quad E=J/4$$

$$|4> = (|\uparrow>_1|\downarrow>_2 - |\downarrow>_1|\uparrow>_2)/\sqrt{2};\quad s=0,\quad s^z=0,\quad E=-3J/4$$

它的配分函数为 $Z = Tr(e^{-\beta\hat{H}}) = \sum_{i=1}^{4} e^{-\beta E_i} = e^{-\beta J/4} + 3e^{3\beta J/4}$

作业: 求关联函数 $\overline{\hat{s}_1^x \hat{s}_2^x} = Z^{-1} Tr(\hat{s}_1^x \hat{s}_2^x e^{-\beta\hat{H}}) = Z^{-1}\sum_{i=1}^{4} < i|\hat{s}_1^x \hat{s}_2^x|i> e^{-\beta E_i}$

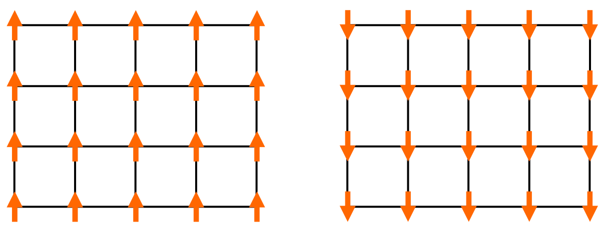
伊辛模型 $$H=-J\sum_{<ij>}\sigma_i\sigma_j$$

Lenz W. (1920) Z. Physik **21**,613
Ising E. (1926) Z. Physik **31**,253

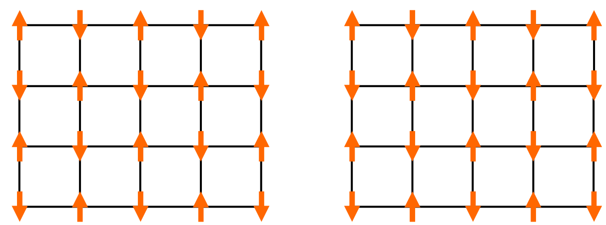
其中 $\sigma_i=\pm 1$ 是第个格点上的自旋, 正负分别对应自旋向上和向下.

当 $H=-\sum_{<ij>}(J_1\hat{s}_i^x\hat{s}_j^x+J_2\hat{s}_i^y\hat{s}_j^y+J_3\hat{s}_i^z\hat{s}_j^z)$ 中 $J_1=J_2=0$ 时, 推广的海森堡模型变为了伊辛模型.

若$J>0$, 称为铁磁型的; 若 $J<0$, 称为反铁磁型的.



$J>0$ 时系统的基态



$J<0$ 时系统的基态

伊辛模型, **(1)**可以给出许多磁性系统相变的定性特征: 高温时无序, 没有宏观磁矩; 低温时有序, 有宏观磁矩. **(2)**可以描述二元金属的结构相变. **(3)**它和气液相变同属于一个普适类.

伊辛模型很简单(至少看起来很简单), 一,二维情况有精确解; 对于这个模型的各方面的性质的研究, 很多时候, 可以给出直观的图象. 现代的 **Monte Carlo**模拟可以很容易地研究这样的系统. 它是我们理解相变和临界现象的一个最好的入门模型.

对于学统计物理的人来说, 伊辛模型的地位相当于我们学英语时的字母歌.

两格点的伊辛模型

$$H=-J\sigma_1\sigma_2$$

它的配分函数为

$$Z=Tr(e^{-\beta H})=\sum_{\{\sigma_i\}}e^{-\beta H}=\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}e^{\beta J\sigma_1\sigma_2}$$

它的相空间大小为 $2^2=4$，上面的求和也就是对相空间中所有的态求和. 四个态可记为 $(1,1);\quad(1,-1);\quad(-1,1);\quad(-1,-1).$;相应的能量为 $J;\quad -J;\quad -J;\quad J.$

容易得到 $Z=2(e^J+e^{-J})$

关联函数定义为

$$\overline{\sigma_1\sigma_2}=Z^{-1}Tr(\sigma_1\sigma_2e^{-\beta H})=\sum_{\{\sigma_i\}}\sigma_1\sigma_2e^{-\beta H}$$

显式地写出来为

$$\overline{\sigma_1\sigma_2}=Z^{-1}\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\sigma_1\sigma_2e^{\beta J\sigma_1\sigma_2}$$

$$=Z^{-1}[1\times1\times e^{\beta J}+1\times(-1)\times e^{-\beta J}+(-1)\times1\times e^{-\beta J}+(-1)\times(-1)\times e^{\beta J}]$$

$$=\frac{e^{\beta J}-e^{-\beta J}}{e^{\beta J}+e^{-\beta J}}$$

关于伊辛模型的一些定性特征:

(1)从两格点模型可以看出, 温度趋于零时, 即 $\beta \to \infty$, 系统将处于基态, $(1,1)$ 或 $(-1,-1)$. 系统自发磁化了.

(2)一旦系统自发磁化了, 系统的上下的对称性就破缺了. 从 $(1,1)$ 渡越到 $(-1,-1)$ 的时间, 随 $\beta \to \infty$ 而很快趋于无穷大. 也就是说, 我们观察到系统很长时间处于 $(1,1)$, 或者我们观察到系统很长时间处于 $(-1,-1)$. 在我们实验观察的时间尺度内, 时间平均不等于系综平均. 比如

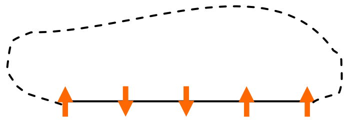
系综平均 $$\overline{\sigma_1} = Z^{-1} Tr(\sigma_1 e^{-\beta H}) = \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_1 e^{-\beta H} = 0$$

如果观察时间**T**远小于渡越时间, 则有 $\int_0^T \sigma_1 \neq 0 \neq \overline{\sigma},$

这也可以称为各态历经的破缺.

(3)如果系统是二维, 三维的很大的系统 , $T_C \neq 0.$ 平衡态时, 自由能取极小. 而自由能为 $F = U - TS$. 能量和熵是两个竞争的因素. 有序的态能量小, 但 $-TS$ 大, 而无序意味着能量大, 但 $-TS$ 小. $T < T_C$ 时, 能量起主导作用, 所以系统是有序的, $T > T_C$, 熵起主导作用, 系统是无序的.

一维伊辛模型的一个简单解法



考虑一个一维的闭合自旋链, 哈密顿为

$$H = -J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1} = -J(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4 + \cdots + \sigma_{N-1}\sigma_N + \sigma_N\sigma_1)$$

它的配分函数为

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta J \sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1}} = \sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N} e^{\beta J\sigma_1\sigma_2} e^{\beta J\sigma_2\sigma_3}\cdots e^{\beta J\sigma_N\sigma_1}$$

这两项用图形来表示.

由于

$$e^{\beta J\sigma_1\sigma_2} = \begin{cases} e^{\beta J}, & \sigma_1\sigma_2 = 1 \\ e^{-\beta J}, & \sigma_1\sigma_2 = -1 \end{cases} = \cosh\beta J + \sigma_1\sigma_2\sinh\beta J$$

其中

$$\cosh\beta J = (e^{\beta J} + e^{-\beta J})/2; \qquad \sinh\beta J = (e^{\beta J} - e^{-\beta J})/2$$

这样一来,

$$Z = \sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}(\cosh\beta J + \sigma_1\sigma_2\sinh\beta J)(\cosh\beta J + \sigma_2\sigma_3\sinh\beta J)$$

$$\cdots(\cosh\beta J + \sigma_N\sigma_1\sinh\beta J)$$

展开来有

$$Z=\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}[\cosh^N\beta J+\cosh^{N-1}\beta J\sinh\beta J(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3+\cdots+\sigma_N\sigma_1)$$

$$+\cosh^{N-2}\beta J\sinh^2\beta J(\sigma_1\sigma_2\sigma_2\sigma_3+\sigma_2\sigma_3\sigma_3\sigma_4+\cdots$$

$$+\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4+\sigma_1\sigma_2\sigma_4\sigma_5+\cdots)$$

$$+\cosh^{N-3}\beta J\sinh^3\beta J(\sigma_1\sigma_2\sigma_2\sigma_3\sigma_3\sigma_4+\cdots)+\cdots$$

$$+\sinh^N\beta J(\sigma_1\sigma_2\sigma_2\sigma_3\sigma_3\sigma_4\cdots\sigma_{N-1}\sigma_N\sigma_N\sigma_1$$

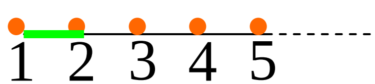
研究一下其中的各项 会发现, 只有两项目对自旋变量求和后不为零, 即

$$Z=2^N(\cosh^N\beta J+\sinh^N\beta J);\qquad \lim_{N\to\infty}Z=2^N\cosh^N\beta J(1+\tanh^N\beta J)$$

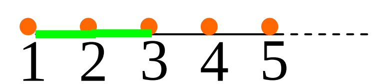
$$=2^N\cosh^N\beta J$$

我们可以把其中的各项用图形表示出来

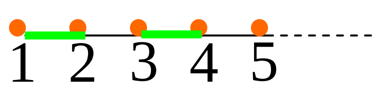
$\sigma_1\sigma_2$:



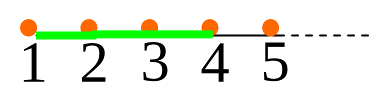
$\sigma_1\sigma_2\sigma_2\sigma_3$:



$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$:



$\sigma_1\sigma_2\sigma_2\sigma_3\sigma_3\sigma_4$:



可以看出, 开放端对自旋变量求和一定为零.

求关联函数

$$\overline{\sigma_i\sigma_j} = Z^{-1}\sum_{\{\sigma_i\}}\sigma_i\sigma_j e^{\beta J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1}}$$

$$= Z^{-1}\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}\sigma_i\sigma_j[\cosh^N\beta J + \cosh^{N-1}\beta J\sinh\beta J(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3+\cdots+\sigma_N\sigma_1)$$

$$+\cosh^{N-2}\beta J\sinh^2\beta J(\sigma_1\sigma_2\sigma_2\sigma_3+\sigma_2\sigma_3\sigma_3\sigma_4+\cdots$$

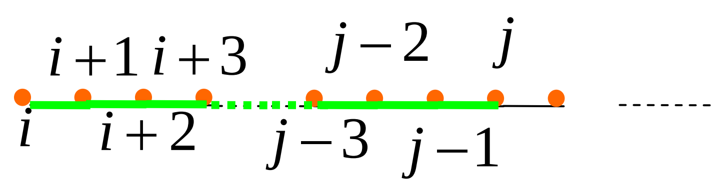
$$+\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4+\sigma_1\sigma_2\sigma_4\sigma_5+\cdots)$$

$$+\cosh^{N-3}\beta J\sinh^3\beta J(\sigma_1\sigma_2\sigma_2\sigma_3\sigma_3\sigma_4+\cdots)+\cdots$$

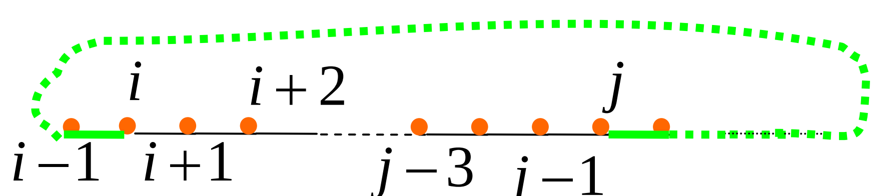
$$+\sinh^N\beta J(\sigma_1\sigma_2\sigma_2\sigma_3\sigma_3\sigma_4\cdots\sigma_{N-1}\sigma_N\sigma_N\sigma_1$$

研究一下其中的各项 会发现, 也只有两项目对自旋变量求和后不为零, 用图形表示为

$\sigma_i\sigma_{i+1}\sigma_{i+1}\sigma_{i+2}\sigma_{i+2}\cdots\sigma_{j-1}\sigma_j$:



$\sigma_j\sigma_{j+1}\sigma_{j+1}\sigma_{j+2}\cdots\sigma_{N-1}\sigma_N\sigma_N\sigma_1\cdots\sigma_{i-1}\sigma_i$:



结果为 $$\overline{\sigma_i\sigma_j}=\frac{2^N(\cosh^{N-|i-j|}\beta J\sinh^{|i-j|}\beta J+\cosh^{|i-j|}\beta J\sinh^{N-|i-j|}\beta J)}{2^N(\cosh^N\beta J+\sinh^N\beta J)}$$

在热力学极限下有，$\lim\limits_{N\to\infty}\overline{\sigma_i\sigma_j}=\tanh^{|i-j|}\beta J$

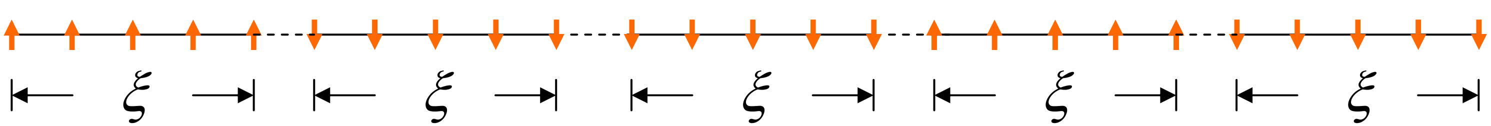
当温度趋于零时， $\beta>>1$,有

$$\tanh^{|i-j|}\beta J=\left(\frac{1-e^{-2\beta J}}{1+e^{-2\beta J}}\right)^{|i-j|}\approx(1-e^{-2\beta J})^{|i-j|}=e^{|i-j|\ln(1-e^{-2\beta J})}$$

$$\approx e^{-2|i-j|e^{-2\beta J}}$$

定义关联长度 $\xi=(2e^{-2\beta J})^{-1}=e^{2\beta J}/2$, 则有 $\lim\limits_{N\to\infty,\beta\to\infty}\overline{\sigma_i\sigma_j}=e^{-|i-j|/\xi}$.
当温度趋于零时，关联长度趋于无穷大.

这个结果有很简单的物理图象: 在平均的意义下, 在晶格上, 自旋形成尺度为关联长度大小的畴, 畴内自旋方向一致.



当温度为零时，晶格上的所有自旋方向一致, 或者都向上, 或者都向下.

一维伊辛模型的另一种解法　　书中**336**页

前面介绍的解法在有磁场时会变得很复杂. 书中介绍的解法可以较容易地解决有磁场的问题.

$$H=-J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1}-\mu B\sum_{i=1}^{N}\sigma_i=-J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1}-\frac{1}{2}\mu B\sum_{i=1}^{N}(\sigma_i+\sigma_{i+1})$$

它的配分函数为

$$Z=\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}e^{\beta J\sigma_1\sigma_2+\beta\mu B(\sigma_1+\sigma_2)/2}e^{\beta J\sigma_2\sigma_3+\beta\mu B(\sigma_2+\sigma_3)/2}\cdots e^{\beta J\sigma_N\sigma_1+\beta\mu B(\sigma_N+\sigma_1)/2}$$

引入矩阵, 矩阵元为　$P_{\sigma_i,\sigma_{i+1}}=e^{\beta J\sigma_i\sigma_{i+1}+\beta\mu B(\sigma_i+\sigma_{i+1})/2}$

显式地写出来为

$$P=\begin{pmatrix}P_{1,1} & P_{1,-1}\\ P_{-1,1} & P_{-1,-1}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}e^{\beta J+\beta\mu B} & e^{-\beta J}\\ e^{-\beta J} & e^{\beta J-\beta\mu B}\end{pmatrix}$$

这样配分函数可以写为

$$Z=\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}P_{\sigma_1,\sigma_2}P_{\sigma_2,\sigma_3}\cdots P_{\sigma_N,\sigma_1}=\sum_{\sigma_1}(P^N)_{\sigma_1,\sigma_1}=Tr(P^N)$$

把矩阵 P 对角化，本征值为

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J}(\cosh \beta J \pm \sqrt{\cosh^2(\beta\mu B) - 2e^{\beta J}\sinh(2\beta J)})$$

得到配分函数，为

$$Z = tr(P^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N(1 + (\lambda_- / \lambda_+)^N)$$

平均每个格点的自由能为

$$\lim_{N\to\infty}\frac{F}{N} = \lim_{N\to\infty} -\frac{1}{\beta}\frac{1}{N}\ln Z$$

$$= -J - \frac{1}{\beta}\ln[\cosh(\beta\mu B) + \sqrt{\cosh^2(\beta\mu B) - 2e^{\beta J}\sinh(2\beta J)})$$

磁化强度为

$$\lim_{N\to\infty}\frac{M}{N\mu} = \lim_{N\to\infty} -\frac{1}{N\mu}\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T = \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\sqrt{e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta\mu B)}}$$

注意两点: **(1)** 非零温时，没有自发磁化.

(2)趋于零温时，很小的磁场就可以使 $\frac{M}{N\mu}$ 达到**1**，饱和磁化.

求关联函数

$$\overline{\sigma_i\sigma_j} = Z^{-1}\sum_{\{\sigma_i\}}\sigma_i\sigma_j e^{\beta J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1}+\beta\mu B\sum_{i=1}^{N}(\sigma_i+\sigma_{i+1})/2}$$

用矩阵元表达出来为

$$\overline{\sigma_i\sigma_j} = Z^{-1}\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}\sigma_i\sigma_j P_{\sigma_1,\sigma_2}P_{\sigma_2,\sigma_3}\cdots P_{\sigma_N,\sigma_1}$$

$$= Z^{-1}\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}\sigma_i\sigma_{i+1}^2\sigma_{i+2}^2\cdots\sigma_{j-1}^2\sigma_j P_{\sigma_1,\sigma_2}P_{\sigma_2,\sigma_3}\cdots P_{\sigma_N,\sigma_1}$$

$$= Z^{-1}\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}P_{\sigma_1,\sigma_2}P_{\sigma_2,\sigma_3}\cdots\sigma_i\sigma_{i+1}P_{\sigma_i,\sigma_{i+1}}\cdots\sigma_{j-1}\sigma_j P_{\sigma_{j-1},\sigma_j}\cdots P_{\sigma_N,\sigma_1}$$

定义一个新的矩阵: $P'_{\sigma_i,\sigma_{i+1}} = \sigma_i\sigma_{i+1}e^{\beta J\sigma_i\sigma_{i+1}+\beta\mu B(\sigma_i+\sigma_{i+1})/2}$

关联函数变为

$$\overline{\sigma_i\sigma_j} = Z^{-1}\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\cdots\sum_{\sigma_N}P_{\sigma_1,\sigma_2}P_{\sigma_2,\sigma_3}\cdots P'_{\sigma_i,\sigma_{i+1}}\cdots P'_{\sigma_{j-1},\sigma_j}\cdots P_{\sigma_N,\sigma_1}$$

$$= Z^{-1}tr(P'^{|j-i|}P^{N-|j-i|})$$