§2.3 正则系综的统计力学模型

在本节之前,我们讨论过的多粒子体系(如分形集团或逾渗集团等)中的粒 子或格点之间是无相互作用的,其行为是静态的。如逾渗集团在给指定的格点占 据几率下可以生成一个随机的构型,但这个构型在生成之后就不会再发生变化。 而在真实的物理系统中,涉及的物理问题往往是多粒子之间的相互作用的,而且 体系的宏观物理性质不仅与微观的相互作用有关,也依赖于环境如温度等变量。 特别是,许多物理系统中有一种共性,就是由短程相互作用引起系统的长程有序。 例如,分子间的作用力是短程的,但无数个分子聚集成的物质材料却可以具有一 种集体的效应,如铁磁性。磁性的来源本质上是由于电子的自旋和轨道运动,因 此一些原子和分子甚至有机分子都具有弱的磁性,但是原子间相互作用的区域仅 为一个纳米左右,因此在铁磁材料中,这些原子必须以集体协调的方式配合行动 才能形成宏观的磁性。这种相互作用的多粒子体系可以产生一种重要的物理现 象,即相变,相变问题在物理学的众多领域的研究中一直扮演着重要角色。由于 相变与体系的环境如温度和压强有关,故该研究领域涉及热力学和统计物理。

在标准统计物理的教科书上,一般讨论的是可以解析求解的模型,如理想的 经典和量子气体等问题。Monte Carlo方法可用于那些不易求出准确解的问题,如 相变中的相图计算等。尽管采用平均场理论等简单方法可以提供相变的简单图 像,但它们还不能定量地解释在各种不同条件下的形形色色的现象。上世纪后半 叶起,人们将严格解与其它理论和计算模拟方法结合起来以后,才逐渐开始理解 相变问题。

2.3.1 Ising 模型

统计力学中关于相变的一个著名的标准模型是 Ising 模型。该模型最初是由 W. Lenz 提出和用来作为铁磁性的一个模型,后成为他的研究生 Ising 的博士论文 题目。Ising 在1925年给出了一维情况下的解,该解显示,在一维下 Ising 模型没 有相变解。Onsager 在1944年得到二维 Ising 模型的准确解,二维时就有了相变。 而三维下至今还没有严格解,必须依靠数值计算。

2.3.1.1 自旋与磁性

材料的磁性本质上是量子现象,N. Bohr 和 van Leeuwen 早在量子力学诞生 之前就证明了经典力学系统不可能有磁性。现代磁性理论中的关键要素是电子自 旋和相应的磁矩(忽略轨道角动量对磁矩的贡献,也不考虑原子核磁矩的贡献)。 当大量自旋的磁矩取相同方向时,就产生了宏观磁性。物质在外磁场 H 中的磁化 强度 M (单位体积中的总磁矩)为

 $\mathbf{M} = \boldsymbol{\chi} \mathbf{H} ,$

(2.3.1.1-1)

 χ 称为磁化率,按磁化率的行为(图2.3.1.1-1),磁性物质分为:1)、抗磁性: $\chi < 0$,数值很小且是常数,不随温度变化;2)、顺磁性: $\chi > 0$,数值很小随温度反比



a) 順磁性 $x = \frac{C}{T}$ b) 铁磁性 $x = \frac{C}{T - \theta_c}$, $T > \theta_c$ c) 反铁磁性 $x = \frac{C}{T + \theta_c}$, $T > T_o$

图2.3.1.1-1 不同磁性物质的磁化率随温度的变化关系。

变化或与温度无关;3)、铁磁性:在一定的相变温度 T_c (Curie 温度)之下,M 不随H作线性变化,具有磁滞回线是铁磁物质在磁场中行为的基本特性,此时的 磁化率依赖于磁场强度。但在 T_c 之上时,铁磁性消失,转变成顺磁性,即 χ 与温 度成反比关系;4)、反铁磁性:在反铁磁 Curie 温度之上时是顺磁体,之下时 χ 随温度下降而降低。

顺磁性的经典理论是 Langevin 于1905年给出的。J.H. van Vleck 其后发展了 顺磁性的量子理论,由于他对磁学研究的贡献获得1977年的 Nobel 物理学奖。 1928年 van Vleck 指出铁磁物质的自发磁化可以用电子间的特殊相互作用来解 释,该相互作用使得各原子间的电子自旋平行取向。Heisenberg 首先用量子力学 方法计算了自发磁化强度,他的计算结果是,量子力学效应来自于电子自旋对中 的交换能 $\sigma_i \cdot \sigma_j$ 。F. Bloch (他由于核磁测量方法的研究获得1952年 Nobel 物理学 奖)后来又考虑了晶体结构周期性和各种方向的自旋组态,发展了自旋波理论。

铁磁性的磁化曲线的理论基础是 L. Landau (他由于凝聚态理论的开创性研 究获得1962年 Nobel 物理学奖)和 Lifshiz 的磁畴假说,后来得到实验验证。铁 磁材料中有各种不同取向的区域,称为磁畴,畴的边界有降低系统总能的作用。 未加磁场时由于畴内的磁化矢量方向不同,宏观磁化强度较弱,但在磁场的作用 下,磁畴的磁化矢量方向趋于相同,因此将产生非线性的磁化率并且有饱和值。 下面我们讨论随温度变化的铁磁—顺磁相变问题。

铁磁性的 Ising 模型如图2.3.1.1-2所示,其中每个箭头代表原子的磁矩方向, 其自旋值为½。为了简化起见,我们在这里采用格子模型,每个自旋位于格点上, 自旋取向或者向上或者向下。因为自旋值只可能取这两个值,故为了简便起见, 今后将自旋值设为σ=±1。这是一个经典的自旋系统,而要真正用完整的量子力 学方法处理时,需要将自旋角动量服从的量子对 易规则考虑进来,这样的量子自旋问题仍然是研 究的前沿领域。Ising 模型的重要之处在于它的简 洁性,但却包含了相变的重要物理内容。

Ising 模型中,每一近邻自旋对之间有相互作 用,系统的能量(Hamilton 量)为

$$E = -\sum_{\langle i,j \rangle = 1}^{N} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu_B H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$$
 (2.3.1.1-2)



图2.3.1.1-2 铁磁体的自旋模型 (J<0)。

其中求和的下标 $\langle i, j \rangle$ 表示近邻自旋对,J是交换积分常数,度量了自旋—自旋相 互作用的强弱, μ_B 是 Bohr 磁矩。上式第二项中我们忽略了g因子,也可以设它 已经包含在磁场H中。

如果一对自旋方向相同,则能量为-J,相反为J。因此定性来看,当J>0, 体系更趋向于把所有自旋取向排成一致方向以使得能量最低,在没有磁场情况下 产生了自发磁化,这是铁磁性。当J<0,自旋对的取向相反才可能使能量最低, 宏观不表现磁性,但当加上磁场后逼迫自旋取向相同,产生磁化,这是反铁磁性。 当温度升高时,热激发效应使得某些自旋取向随机反转,逐步使系统无序化,在 足够高的温度下自发磁化消失成为顺磁性。

2.3.1.2 统计力学分布

体系的每种自旋构型视为一种状态 α ,对应于特定的微观态能量 E_{α} 。当系统处于温度为T的环境中时,系统的自旋构型并非是一成不变的,它与环境之间不断交换能量,最终达到一个平衡态,在有限的温度下系统将围绕此平衡态进行涨落。这种状态与温度的关系在统计力学中用正则系综进行描述。简单说来,在正则系综中系统处于状态 α 的几率正比于Boltzmann因子,

$$p_{\alpha} = \frac{e^{-E_{\alpha}/k_{B}T}}{Z(T)}, \quad Z(T) = \sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha}/k_{B}T}$$
(2.3.1.2-1)

求和是对所有的自旋构型(由于我们用 H 表示磁场,因此 Hamilton 量直接用 E 表示,总能则用U 表示)。请注意,该式中的 Boltzmann 分布并不要求系统处于能量最低的状态—基态,只是说系统处于高能态的可能性较小。只有当 $T \rightarrow 0$ 时,系统才可能处于基态。因此,磁场的作用是使系统有序,而温度使它趋于无序。 正是这两种相反的竞争力导致自旋点阵上的有序—无序转变。

根据(2.1.2.2-12)-(2.1.2.2-16)式,所有物理量均可通过配分函数得到。 将单粒子的平均自由能F、磁化强度M、总能U、比热C_V、磁化率 2 重写如下,

$$F = -k_B T \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \ln Z, \quad M = k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z, \quad U = -\frac{\partial}{\partial (1/k_B T)} \ln Z, \quad (2.3.1.2-2)$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad \chi = \lim_{H \to 0} \frac{\partial M}{\partial H}$$
 (2.3.1.2-3)

式中的(M,H)可类比(P,V),上面的公式用于由配分函数解析地求解系统的物理 量。另一方面,我们也可以用 Boltzmann统计分布将它们表示出来,

$$U = \langle E \rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} E_{\alpha}, \ M = N \mu_{B} \langle \sigma \rangle = \mu_{B} \sum_{\alpha} p_{\alpha} \left(\sum_{i=1}^{N} \sigma_{i} \right)_{\alpha}, \qquad (2.3.1.2-4)$$

类似地定义

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} E_{\alpha}^2, \ \langle M^2 \rangle = \mu_B^2 \sum_{\alpha} p_{\alpha} \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right)_{\alpha}^2,$$
 (2.3.1.2-5)

2 - 27

$$(\Delta E)^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \ (\Delta M)^2 \equiv \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2,$$
 (2.3.1.2-6)

(2.1.2.2-17)说明,比热可用总能的统计涨落表示(统计力学中的涨落-耗散定 理),磁化率也可用零磁场下磁化强度的统计涨落表示,即

$$C = (\Delta E)^2 / k_B T^2, \ \chi = (\Delta M)^2 / k_B T.$$
 (2.3.1.2-7)

表达式(2.3.1.2-4)-(2.3.1.2-7)用于数值模拟求解。其中的 $\langle \sigma \rangle$ 为每个格点的平均自旋,这里的平均可以看成为,对于与环境接触的处在平衡态的系统,它对时间的平均,也为对系综代表点 α (系统的自旋构型)的平均。

2.3.1.3 一维 Ising 解

设一维自由边界条件下,N个自旋排成一列,两个端点 σ_1 与 σ_N 之间没有相 互作用,交换积分因子为常数。在零磁场下,系统的Hamilton量为

$$E = -J \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} \, . \tag{2.3.1.3-1}$$

设 $K = J/k_{R}T$,系统的配分函数为

$$Z = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \sum_{\sigma_2 = \pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N = \pm 1} e^{K(\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \dots + \sigma_{N-1} \sigma_N)}$$

= $2 \sum_{S_1 = \pm 1} \sum_{S_2 = \pm 1} \cdots \sum_{S_{N-1} = \pm 1} e^{K(S_1 + S_2 + \dots + S_{N-1})}$ (2.3.1.3-2)

其中的新变量为

$$S_i = \sigma_i \sigma_{i+1} = \pm 1 \quad (i = 1, 2, \dots N - 1).$$
(2.3.1.3-3)

(2.3.1.3-2) 式中的因子2是因为 $\sigma_i\sigma_{i,1}$ 的取值有4种情形,但 S_i 只有两种。故得,

$$Z = 2\sum_{S_1=\pm 1} e^{KS_1} \sum_{S_2=\pm 1} e^{KS_2} \cdots \sum_{S_{N-1}=\pm 1} e^{KS_{N-1}} = 2(2\cosh K)^{N-1} .$$
(2.3.1.3-4)

每个自旋的自由能 $F = -kT \ln(2\cosh K)$,它是温度的解析函数,除了T = 0或 ∞ 外 F和其温度的高阶导数没有其它奇点,因此不存在相变。

 $H \neq 0$ 的一般情况下的解可以采用环形周期性边界条件,即 $\sigma_{N+1} = \sigma_1$,这时系统的Hamilton量为

$$E = -J\sum_{i=1}^{N} \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu_B H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i , \qquad (2.3.1.3-5)$$

设 $I = \mu_B H / k_B T$, 配分函数写成

$$Z = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \sum_{\sigma_2 = \pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N = \pm 1} \exp\left\{\sum_{i=1}^N \left(K\sigma_i\sigma_{i+1} + I\sigma_i\right)\right\}.$$
(2.3.1.3-6)

如果将自旋取值写成矩阵的形式, $\sigma = +1 \rightarrow |1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \sigma = -1 \rightarrow |-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, d$

 $\langle 1|=(1 \ 0), \langle -1|=(0 \ 1),$ 并定义一个2×2的矩阵:

$$P = \begin{pmatrix} e^{K+I} & e^{-K+I} \\ e^{-K-I} & e^{K-I} \end{pmatrix},$$
(2.3.1.3-7)

配分函数可表示为

$$Z = \sum_{\sigma_{1}=\pm 1} \sum_{\sigma_{2}=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_{N}=\pm 1} \langle \sigma_{1} | P | \sigma_{2} \rangle \langle \sigma_{2} | P | \sigma_{3} \rangle \cdots \langle \sigma_{N} | P | \sigma_{1} \rangle$$

$$= \sum_{\sigma_{1}=\pm 1} \langle \sigma_{1} | P^{N} | \sigma_{1} \rangle = \operatorname{Tr} P^{N} = \lambda_{+}^{N} + \lambda_{-}^{N} \qquad (2.3.1.3-8)$$

其中Tr为求迹, $\lambda \in f$ 的本征值。由本征值方程

$$\begin{vmatrix} e^{K+I} - \lambda & e^{-K+I} \\ e^{-K-I} & e^{K-I} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \qquad (2.3.1.3-9)$$

得

$$\lambda_{\pm} = e^{K} \cosh I \pm \sqrt{e^{2K} \sinh^{2} I + e^{-2K}} \,. \tag{2.3.1.3-10}$$

当H = 0时, $\lambda_{+} = 2 \cosh K$, $\lambda_{-} = 2 \sinh K$ 。又当 $K \gg 1$ (低温下)时, $\lambda_{+} \approx \lambda_{-}$, 自由能为 $F \approx -kT \ln(2 \cosh K)$,与自由边界条件下的结果一致。 $H \neq 0$ 时,可得 到自由能

$$F \approx \ln\left\{e^{\kappa} \cosh I + \sqrt{e^{2\kappa} \sinh^2 I + e^{-2\kappa}}\right\}.$$
(2.3.1.3-11)

它仍是温度的解析函数,也没有相变。设 M_{m} 为T=0时的磁化强度,可得

$$\frac{M}{M_{\infty}} = \frac{\sinh I}{\sqrt{\sinh^2 I + e^{-4K}}} \,. \tag{2.3.1.3-12}$$

当去掉外磁场时,H=0, $M/M_{\infty}=0$, 即除了T=0点外无自发磁化, 没有有序化相变。

2.3.1.4 Weiss 平均场理论

我们还可以用一种简单近似的方法得到 d 维 Ising 格子点阵的热力学性质, 该平均场理论是 P. Weiss 在1907年提出的。利用该理论的结果,我们将引进和阐 述磁相变的一些定性的特征,而定量上准确的结果应该由严格解、数值计算和重 整化群方法求得。我们将系统的 Hamilton 量(2.3.1.1-2)式近似写成,

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} z J \langle \sigma \rangle \sigma_i - \mu_B H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i = -\sum_{i=1}^{N} \varepsilon (J, H) \sigma_i \qquad (2.3.1.4-1)$$

式中的 z 是配位数 (近邻自旋数), 4因子是为了保证每对自旋只计数一次, 量 $zJ\langle\sigma\rangle\sigma_i$ 是第 i 个格点和其近邻的平均相互作用能, 其中 $\varepsilon = zJ\langle\sigma\rangle/2 + \mu_B H$, 并 假定其近邻的自旋均为 $\langle\sigma\rangle$ 。因为我们需要从配分函数中求得 $\langle\sigma\rangle$, 但配分函数



图2.3.1.4-1 迭代法求解平均场方程(2.3.1.4-6)式, 左图和右图分别对应于 $T < T_c$ 以及 $T > T_c$ 的情形。

中又包含了该因子,因此(σ)将用一种自洽的方法得到。 在此近似下,配分函数、自由能和磁化强度分别等于

$$Z = \left(\sum_{\sigma=\pm 1} e^{\varepsilon \sigma/k_B T}\right)^N = \left[2\cosh\left(\varepsilon/k_B T\right)\right]^N, \qquad (2.3.1.4-2)$$

$$F = -k_B T \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \ln Z = -k_B T \ln \left[2 \cosh \left(\varepsilon / k_B T \right) \right], \qquad (2.3.1.4-3)$$

$$M = k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = N \mu_B \tanh\left(\varepsilon/k_B T\right).$$
(2.3.1.4-4)

因此得到平均自旋值,

$$\langle \sigma \rangle = \lim_{N \to \infty} \frac{M}{N\mu_B} = \tanh\left(\varepsilon/k_B T\right) = \tanh\left[\left(zJ\langle\sigma\rangle/2 + \mu_B H\right)/k_B T\right].$$
 (2.3.1.4-5)

右边括号中,第一项表示一个自旋由于周围的分子场作用产生的磁化,第二项是由真正的外磁场作用形成的磁化。

$$\langle \sigma \rangle = \tanh\left[\frac{zJ\langle\sigma\rangle}{2k_BT}\right],$$
 (2.3.1.4-6)

上式中不能直接解出 $\langle \sigma \rangle$,因此可用数值迭代法求解。将方程两边分别设成一个 函数, $f_1 = \langle \sigma \rangle$, $f_2 = \tanh(a \langle \sigma \rangle)$,其解是两个曲线相交之处, $f_1 = f_2$ 。

 $\langle \sigma \rangle = 0$ 是一个解,对应于顺磁相,即没有自发磁化。当a > 1时(即低温条件下),两条曲线有另外两个对称的交叉点, $\langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0(T)$,设一个初解值 $\langle \sigma \rangle$ 代入(2.3.1.4-6)式右边,将左边得到的 $\langle \sigma \rangle$ 再代入右边,如此反复,可得收敛的解(图2.3.1.4-1)。该非零的 $\langle \sigma \rangle$ 解对应于铁磁相,因为这是在无外磁场条件下出现的磁化强度。随着温度升高,a值减小,平均自旋值减小,表明系统的无序化增加(这也是我们将平均磁化强度或平均自旋看成是序参数的原因),由于这时

两条曲线在 $\langle \sigma \rangle$ =0处有接近相同的斜率,迭代解法收敛是很慢的。这时,可设

 $f = f_1 - f_2$,用Newton法求方程 f = 0的根。直 到 $a \le 1$ 时, $\sigma_0 = 0$,表明铁磁相转变为顺磁相, 相变点即为 a = 1。图2.3.1.4-2显示 $\langle \sigma \rangle$ 随温度 的变化关系。

因此, 平均场理论给出的相变温度值是

$$T_c = zJ/2k_B$$
, (2.3.1.4-7)

并且该理论预言任意 d 维 Ising 格子都有相变, 这一点与一维的严格解的结果是不相符的,现 在已知,平均场理论成立的边缘维数是 d* = 4。 比较图2.3.1.4-2和图1.6.2.3-1可见,自旋系统



的序参数 $\langle \sigma \rangle$ 和逾渗系统的序参数 P_{∞} 在相变 ^{图2.3.1.4-2 序参数随约化温度的变化。} 点有相同的行为,即斜率 $dM/dT \rightarrow \infty$ 。因此,这里的磁化强度起着相变序参数的作用,我们可以推得与(1.6.2.3-1)式中类似的临界指数 B。

在临界值 x=0 附近作函数展开, $tanh(x) \approx x - x^3/3$, 得

$$\left\langle \sigma \right\rangle = \frac{zJ\left\langle \sigma \right\rangle}{2k_{B}T} - \frac{1}{3} \left[\frac{zJ\left\langle \sigma \right\rangle}{2k_{B}T} \right]^{3} = \frac{T_{c}}{T} \left\langle \sigma \right\rangle - \frac{1}{3} \left[\frac{T_{c}}{T} \left\langle \sigma \right\rangle \right]^{3}.$$
(2.3.1.4-8)

铁磁相的解是,

$$\langle \sigma \rangle = \sqrt{3 \frac{T^2}{T_c^3} (T_c - T)} \sim (T_c - T)^{\beta},$$
 (2.3.1.4-9)

这就是表1.6.2.5-1中给出的在 $d \ge 4$ 时有效的平均场临界值 $\beta = 1/2$ 。 现在求磁化率及相应的临界指数 γ ,

$$\frac{\partial M}{\partial H} = N \mu_B \frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial H} = N \mu_B \operatorname{sech}^2 \left(\varepsilon / k_B T \right) \frac{1}{k_B T} \left(\frac{zJ}{2} \frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial H} + \mu_B \right), \quad (2.3.1.4-10)$$

可解得,

$$\frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial H} = \frac{\mu_B / k_B T}{\cosh^2 \left(\varepsilon / k_B T \right) - z J / 2 k_B T} \,. \tag{2.3.1.4-11}$$

 $H \rightarrow 0$ 极限下的磁化率为,

$$\chi = \frac{2N\mu_B^2}{zJ} \frac{T_c/T}{\cosh^2\left(\langle\sigma\rangle T_c/T\right) - T_c/T},$$
(2.3.1.4-12)

在临界值 x=0 附近, $\cosh(x) \approx 1$, 上式在 $T=T_c$ 附近 ($\langle \sigma \rangle \approx 0$) 的渐近式为

(2.3.1.4-13)

$$\chi = \frac{2N\mu_B^2}{zJ} \frac{T}{T-T_c} \sim \left(T-T_c\right)^{-\gamma},$$

即 $\gamma = 1.0$ (χ 是负的?如何用绝对值 $|T - T_c|$ 表示?)磁化率在 T_c 处发散行为对应 于逾渗集团在阈值处集团的平均大小突然增长,即在低于相变点的温度附近,只 需略为加一点磁场就可迫使大量的无规取向的自旋沿磁场方向排列,形成铁磁 性。而对 $T \gg T_c$,温度驱动的无序远远胜于磁场下的有序, χ 值的有限性说明磁 场排列自旋的能力有限,这是顺磁行为。对 $T \ll T_c$,已经是铁磁相,绝大多数自 旋是按同一方向排列的(对应于逾渗集团中绝大多数格点是属于无穷大集团的), 能够让磁场使其转向的其它反向自旋的数目是有限的,结果是 χ 值也是有限的。

定义相隔一定距离 r 的自旋之间的关联函数,

$$G(r) = \left\langle \sigma(r)\sigma(0) \right\rangle - \left\langle \sigma(r) \right\rangle \left\langle \sigma(0) \right\rangle, \qquad (2.3.1.4-14)$$

从其渐近表达式, $G(r) \propto r^{-(d-2)} f(r/\xi)$, 可以得到关联长度 ξ 。在 $T = T_c$ 处, 关 联长度是发散的, 趋于无穷大, 与相变联系的其它物理现象如临界乳光、起伏增强、磁化率发散等在本质上都是关联长度发散的结果。

2.3.1.5 二维 Onsager 解

二维的 Onsager 准确计算配分函数时需要考虑到格子点阵的对称性,这里我 们只给出无限正方点阵上的结果。比热等于

$$C = \frac{4}{\pi} k_B K^2 \coth^2(2K) \left\{ \mathbb{K}(\kappa) - \mathbb{E}(\kappa) - \operatorname{sech}^2(2K) \left[\frac{\pi}{2} + (2 \tanh(2K) - 1) \mathbb{K}(\kappa) \right] \right\}$$
(2.3.1.5-1)

式中的 $\mathbb{K}(\kappa)$ 和 $\mathbb{E}(\kappa)$ 分别为第一类和第二类椭圆积分

$$\mathbb{K}(\kappa) = \int_0^{\pi/2} (1 - \kappa^2 \sin^2 \theta)^{-1/2} d\theta, \quad \mathbb{E}(\kappa) = \int_0^{\pi/2} (1 - \kappa^2 \sin^2 \theta)^{1/2} d\theta \,. \tag{2.3.1.5-2}$$



$$\kappa_c = 2 \frac{\sinh(2K_c)}{\cosh^2(2K_c)} = 1.$$
(2.3.1.5-2)

由此得正方格子的临界温度值(以 J/k_B 为单位)为 $T_c = 2/\ln(1+\sqrt{2}) \approx 2.269$,而 平均场下(2.3.1.4-7)式的结果为 $T_c = 2(z=4)$ 。对于三角格子,已知严格解为 $T_c = 3.641$,平均场值为 $T_c = 3(z=6)$ 。

图2.3.1.5-1显示临界点处的比热变化,它是对数发散的, $C \sim \ln |T - T_c|$ 。同时图中给出了二维 Ising 型反铁磁材料 $\operatorname{Rb}_2\operatorname{CoF}_4$ 中的实验测量结果,由于 CoF_4 形成强耦合的反铁磁面,这些面被其它弱耦合的原子面相隔离,因此这种材料体系是二维的。

2.3.1.6 一维模拟: 热平衡

每一个自旋构型对应于一个量子态矢, $|\alpha\rangle = |\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N\rangle$ (设格子上有 N 个 自旋), 则系统可能的自旋构型为 2^N 个, 即使是少量的粒子, 构型的数目也是巨大的, 在无严格解的情况下(如3维 Ising 模型或其它修正模型), 我们需要采用借助计算机模拟方法。但是, 对大的 N, 即使是使用计算机也不可能穷尽所有构型, 哪怕计算程序本身并不复杂, 况且还要考虑到大量求和时的舍入误差可能 增加。因此用 Monte Carlo 方法进行重要抽样是最好的计算手法。

尽管一维情况下不存在相变,但计算机模拟结果仍然可以说明一个自旋系统 是如何达到热平衡状态的。这里我们使用 Metropolis 重要抽样法。首先取一个冻 结的自旋系统构型,如所有自旋取向相同以使能量最低的构型(J > 0)。对于不 同自旋取向的构型 α ,它出现的几率正比于 $\exp(-E_{\alpha}/k_{B}T)$ 。该 Boltzmann 因子 表示,当我们有两个构型(新的和老的)时,它们出现的相对几率或几率比为 $r = \exp(-\Delta E/k_{B}T)$ 。换句话说,将一个老构型改变成另外一个新构型时,新构型 被认可的几率正比于r,式中的 ΔE 是新老构型的能量差。如果新构型的能量较 低, $\Delta E < 0$,相对几率大于1,按照 Metropolis 抽样法之第一步,我们接受该新

构型。如果新构型的能量较高, $\Delta E > 0$, r < 1,这时并不立即 扔掉该构型,只是它的接收概 率为r:产生一个随机数R, 如果R < r就接受;否则的话, 保持原老的构型不变。显然, 温度越高,认可高能新构型的 可能性也就越大。

在统计力学的细致平衡原 理中,没有唯一决定跃迁几率, 因此采用 Metropolis 抽样法时 还可以其它适当归一化的几率



图2.3.1.6-1 1维 Ising 链的模拟,初始时自旋全部向上(黑圈),系统热化后开始出现磁畴。



图2.3.1.6-2 对1维 Ising 链的模拟计算出的总能、比热和磁化强度随温度的变化关系。

分布,如用 $r = (1 + \exp(\Delta E/k_B T))^{-1}$,这不会改变平衡态结果,但可以加速高温下的收敛速度。

改变构型时可以一次只反转一个自旋取向,也可反转若干个,反转时自旋可 以是随机选取的,也可以是逐个选取的。如此反复进行的自旋构型的变更过程, 相当于将冻结的最低能量构型态放在温度为T的环境中进行缓慢加热,从而得到 系统趋于平衡态的时间变化过程。图2.3.1.6-1显示了有限温度下的这个热化过程, 到达平衡态后,宏观上没有自发磁化,即 $\langle \sigma \rangle = 0$,平均是对热平衡态下的各个 构型进行的平均。但在每个构型之间有涨落,即单个构型的磁化强度可能不为零, 某个构型中可能自旋向上的个数更多,而另一个构型中向下的为多,这个涨落实 际上就表示了热平衡的动态性,统计力学的系综平均就是指在宏观时间内对大量 可能出现的不同构型的平均。温度越高,涨落越大。

计算模拟时,初始构型的选择依赖于温度。显然,高温下可以选择完全随机 无序的初始构型,而在低温下,选择完全有序的铁磁或反铁磁构型。在计算平均 值时,显然我们要扔掉初始热化阶段的若干构型。特别要注意,由于每个构型 α 已经是由几率 p_{α} 通过重要抽样法产生的,(2.3.1.2-4) - (2.3.1.2-5)式中平均时 的权重因子 p_{α} 不再出现在系综平均中,

$$U = \sum_{\alpha} p_{\alpha} E_{\alpha} \rightarrow N_{E}^{-1} \sum_{m=1}^{N_{E}} E_{m}$$

$$M = N \mu_{B} \sum_{\alpha} p_{\alpha} \left(\sum_{i=1}^{N} \sigma_{i} \right) \rightarrow N_{E}^{-1} \sum_{m=1}^{N_{E}} \left(N \mu_{B} \sum_{i=1}^{N} \sigma_{i} \right),$$
(2.3.1.6-1)

上式中的下标m表示是按Metropolis重要抽样法产生的构型, N_E 是选择进行平均的总构型数。对其它物理量也用类似的平均,最后可以求得比热和磁化率。图 2.3.1.6-2显示其计算结果,磁化强度在 $T \neq 0$ 时迅速下降为零。

2.3.1.7 二维模拟: 二级相变

在二维格子点阵中,设第(*i*,*j*)个格子上的自旋
$$\sigma_{i,j}$$
发生反转,则能量变化为
Δ $E = 2\sigma_{i,j} \left\{ J \left(\sigma_{i-1,j} + \sigma_{i+1,j} + \sigma_{i,j-1} + \sigma_{i,j+1} \right) + \mu_B H \right\},$ (2.3.1.7-1)

2 - 34



上式中的因子2表示由得1分到失1分的差。在正方格子上,每反转一个自旋, ΔE 或r的可能取值数目为5,即与4个相邻格点上的自旋相对取向分别为0,±4,±8 (图2.3.1.7-1)。考虑到每个自旋取值有两个,因此可将 ΔE 所有可能的10个值放在一个数组中。每次改变构型时,只要从此数组中调出相应的值,而不必将系统总能量重新计算一遍以求差值。以下的讨论和计算结果是对H = 0的情形。

在点阵的边界,近邻格点数不为4,在角上时近邻数为2,因此边界上的自旋 使近邻自旋取向与之相同的趋势较小,真实物理系统中边界上的粒子数目远远小 于系统内部的粒子数目。为了减小这种有限尺度效应,我们对格子点阵设以周期 性边界条件,对于N×N格子点阵,即(图2.3.1.7-2)

$$\sigma_{i-1,j} = \sigma_{N,j} \text{ for } i = 1; \quad \sigma_{i+1,j} = \sigma_{1,j} \text{ for } i = N$$

$$\sigma_{i,i-1} = \sigma_{i,N} \text{ for } j = 1; \quad \sigma_{i,i+1} = \sigma_{i,1} \text{ for } j = N$$
(2.3.1.7-2)

或者在N×N点阵上方加上一行,自旋取值为最后一行,在左方加上一列,自旋 取值为最后一列。

图2.3.1.7-3是由模拟直接得到的自旋构型的图像。在临界点附近两畴域(自 旋分别向上的区域和向下的区域)共存。图2.3.1.7-4显示不同温度下磁化强度随 热化时间的变化,这里的时间代表构型的变更次数,其单位是将点阵上所有 N×N个格子扫过一遍的构型变更次数(改变构型时是逐个按格子进行的),因 此在单位时间里每个格子都有机会反转一次。初始点阵是完全铁磁的。在低温



图2.3.1.7-3 模拟计算出的2维 Ising 点阵上的自旋构型: $T \ll T_c(\underline{f}), T \approx T_c(\underline{r}), T \gg T_c(\underline{f})$ 。

(T=1.5)下,磁化强度虽然有涨落,但基本上是铁磁的。随着温度升高至T=2, 涨落开始增强,平均磁化强度减小,Boltzmann因子使约10%的自旋反向。这个 系统仍然是铁磁的,不过有序度下降了。当温度升至接近于相变点 $(T_c \approx 2.269)$ 的T=2.25时,涨落增强到±0.8,而且有时系统的磁化强度方向会完全调向,整 体的平均磁化强度已经很小。在温度远远高于相变点的T=4时,系统已经完全 处于无序状态,磁化强度在零值附近进行涨落,平均值也为零,对应于顺磁相。

由上面的不同温度下的模拟,可以计算磁化强度和其它物理量随温度的变化,其结果由图2.3.1.7-5所示。图中的统计误差可以通过增加模拟时间加以改进。 比较图2.3.1.7-5中的磁化强度曲线和图2.3.1.4-2可以发现,模拟计算出的 $M \rightarrow 0$ 下降曲线要较平均场理论中的陡。由于 $M \sim (T_c - T)^{\beta}$,平均场理论中的临界指数 $\beta = 1/2$,严格解则为 $\beta = 1/8$ (表1.6.2.5-1),而从Monte Carlo模拟中可以得到与 严格解非常接近的 β 值。数值计算时,可以尝试不同的 β 值,直到在 T_c 附近使 $M^{1/\beta} = T$ 成线性关系,这样可以避免同时确定 T_c 值的困难。



临界指数的确定还可以用有限尺度标度法,由 $\xi \sim L \sim |T - T_c|^{-v}$ 得,

图2.3.1.7-4 几个不同温度下,2维10×10 正方 Ising 点阵上的磁化强度随时间变化的计算结果。



总能量随温度的变化关系可以这 样理解:在低温极限下,所有自旋取能 量最低的状态排列,由式(2.3.1.4-1) 可以看出,U(H=0)=-2NJ。随着温 度上升,某些自旋开始反转,状态的能 量升高。在高温极限下,自旋是完全无 序的,平均来说每个自旋的2个近邻是 同向的,另两个近邻是反向的,故总能 量U最终将随T的增大趋于零。在图 2.3.1.7-5中,即使在足够高的温度T=5 时,U仍然显著不为0。这说明,这时 近邻之间还不是完全无序的,仍然有一 定程度上的关联,尽管点阵系统的平均



图2.3.1.7-5 模拟计算得到的2维10×10正方 Ising 点阵上随温度变化的:磁化强度(左上)、 能量(右上)、比热(右下)。

自旋为0。特别是在 T_c 处,由式(2.3.1.4-14)可以得到发散的关联长度 ξ 和相应的临界指数v值。 $\xi \to \infty$ 意味着每个自旋都对所有其他自旋状态特别灵敏,因此热扰动造成的涨落也特别大,稍微加一点外磁场就可以让无规的自旋找到一个排列的参照方向,从而极大地改变体系的磁化强度(即 $\chi \to \infty$)。

由总能图上还可以看出, T_c 是它的一个拐点,即 $C = \partial U/\partial T \rightarrow \infty$,比热的奇异性可用另外一个指数描述, $C \sim (T_c - T)^{-\alpha}$ 。与图2.3.1.5-1相比较,图2.3.1.7-5中的比热曲线在 T_c 处的值仍是有限的,这是因为实际模拟的格子体系是有限大小的。严格说来,只有对无限大的体系,才可能出现相变点处的无穷发散。如果增加模拟格子的尺度的话,可以发现比热的尖峰值会上升。

总结起来,平均场理论给出了定性上合理的物理图象,严格解给出定量上准 确的临界指数值,模拟方法给出更为直观的物理图象和定量上近似准确的数值。

相变按照热力学分类(Ehrenfest 分类),分为一级相变、连续相变(或高级 相变:二级、三级等)。相变时,自由能和自由焓是连续的。对于一级相变,自 由能对温度或其它物理量的一阶导数是不连续的。自由能的一阶导数就是序参 数,因此一级相变时序参数不连续变化。如冰一水一水蒸汽的相变、金属的凝固 和熔化都是一级相变的一个例子,因为这时作为序参数的密度有个突变。连续相变时,自由能的高阶导数是不连续的。即序参数仍是连续的,但其导数是不连续的。超导相变、磁性相变、铁电相变、超流相变、合金的有序—无序相变都是二级相变。量子统计的 Bose - Einstein 凝结为三级相变。这里的零磁场下由于温度导致的磁相变是个二级相变的例子,序参数即磁化强度 M 或平均自旋 $\langle \sigma \rangle$,在相变点它本身是连续的,但对温度的导数是不连续的(图2.3.1.7-5)。实际上,由于自由能的高阶导数不连续的情况极少,因此将高阶导数发散看成是高阶相变,如比热 $C = \partial U/\partial T \rightarrow \infty$ 或磁化率 $\chi = \partial M/\partial H \rightarrow \infty$ 时即为二级相变。

2.3.1.8 二维模拟: 一级相变

上面讨论的零磁场下的相变时,磁化强度 M 是连续变化的,即为二级相变。 有限磁场下的相变是一级相变,这时的问题包含两个独立变量,即温度 T 和磁场 H,因此相图是二维的。上述的Monte Carlo模拟方法仍然适用,只不过能量项 应是含有磁场的(2.3.1.1-2)和(2.3.1.7-1)式。现在首先考察固定温度下磁化 强度随磁场的变化(图2.3.1.8-1)。

在低温(T=1.0)下,无磁场时就有自发磁化且磁化强度值最大,因此磁场的作用只是在空间中设定磁化方向的优先取向。当H<0即磁场是沿-z轴方向时,磁化强度也是沿着这个方向,当H/值逐渐减小,磁化强度值基本上不变。



图2.3.1.8-1 几个不同温度下,2维10×10正方 Ising 点阵上的磁化强度随磁场变化的计算结果。



图2.3.1.8-2 铁磁体的 H-T 相图, 沿温度轴的粗线 图2.3.1.8-3 水的 P-T 相图。实线为一级相变 是一级相变线,终止于临界点T。(二级相变点)。线,虚线为亚稳态相。

只是在磁场转变为正值即沿+z轴方向时,磁化强度突然转向。因此,磁化强度 是不连续变化的,为一级相变。注意到在 $H \simeq 0$ 时, M和-M两个状态是等几率 的,但稍加一点外磁场就可使状态取完全不同的几率。在 $T_c \approx 2.269$ 之下,都有 这种随磁场的不连续变化。

但在T之上,由于自发磁化消失,因此当磁场在零值附近变化时磁化强度没 有不连续变化行为。M由H<0的负磁化方向变为H=0时的零值,再连续变为 H > 0时的正值方向。 T_c 之下的磁化强度的跳跃是自发磁化强度的两倍,而且在 T_c 处自发磁化强度消失,因此随磁场变化的一级相变与随温度变化的二级相变之 间有紧密的关系,它可以用 H-T平面上的相图(图2.3.1.8-2)表示。

低温下系统有两个相,即 $\pm M$ 。在温度轴的T点之下,可以通过改变磁场进 而不连续地由一个相转变为另一个相。反映在相图上,有一条一级相变线位于温 度轴上,终止于临界点。在临界温度处,没有自发磁化,因此两相的区别消失。 等于和高于T.处,可以跨过温度轴而连续地改变 M。一级相变终止于临界点是 一级相变的普遍特征。如在冰-水-水蒸汽的相变中(用压力P代替磁场H, 用密度 p 代替磁化强度 M), 其 P-T 相图为图2.3.1.8-3。液体 - 气体的相变是一 级相变,这时物质的密度有不连续的变化。随着压力增大,这种不连续性减小, 直到临界点 (374.15 °C) 时不连续性消失 (图2.3.1.8-3)。和自旋体系一样, 在临 界点也存在各种奇异性,而且描述这种奇异性的临界指数值也是和自旋系统相同 的。这样的普适行为说明,临界现象的基本特征超越了具体的系统模型。同样, 对于液体-气体系统,既可以在低温下改变压力穿过一级相变线,也可以在高温 下绕过临界点而不发生一级相变。

进一步来说,对于固液相变来说,是否存在这样一个临界点?实验上并没有 发现,这可以从理论上进行理解:液体中的原子排列是无规的,从而是各向同性 的,它没有固定的形状。而晶体中的原子是按几何规则有序排列的,具有几何对



图2.3.1.8-4 温度在临界点之下时,2维10×10正方 Ising 点阵上的磁滞回线。实线是当磁场由负值开始增加时的曲线,虚线是当磁场由正值开始减小时的曲线。

称性,并保持一定的外形。一个系统或者具有一定的几何对称性,或者是没有, 不可能由一种状态连续地过渡到另一种状态。如在铁磁—顺磁转变中那样,对于 连续相变来说,在趋于临界点时两相的性质逐渐接近,到达临界点时两相完全相 同。因此,不可能存在二级相变的固液临界点。许多一级相变情况中,系统的不 同相有着不同的对称性,相变伴随着对称性的破缺。

一级相变和二级相变有一重要的区别。在临界点处(二级相变),系统的涨落开始增大,这是各种奇异性的根源。这说明,系统知道这时将有重要的事情发生。但是,一级相变是突然发生的,没有任何其他信息表明系统的状态将要发生 变化。缺少这样的信息同时也暗示了,相变前后的状态是截然不同的。

对于自旋系统,一级相变要求系统的所有自旋一齐反转,而Monte Carlo模拟 自旋反转的步骤通常是一步反转一个自旋。由此可知,在低温下,即使是反转单 个自旋从而升高能量状态,其几率也是很小的,更别说将系统所有自旋一齐反转。 因此,当磁场 H 从负值减弱至0时,磁化强度方向还不会反转,它仍稳定在 – M 状态,实际上,要等 H 从0增加至有限正值时,磁化强度才会反向到 M 状态。类似 地,当 H 从正值开始减小时,要等到它变为负的有限值时,磁化强度才会从 M 状态转变为 – M 状态,从而表现出磁滞回线特性(图2.3.1.8-4),也就是说系统的状态依赖于历史。这样的热力学稳定状态的延迟转变,是系统以极小的几率进行相 变的自然结果,对于Monte Carlo模拟来说,在有限的时间尺度(时间单位是将系 统的所有自旋扫过一次)范围内是很难达到平衡态的。如果在每一个磁场值下进 行长时间(多次扫描系统的所有自旋)的模拟,则磁滞回线效应将会减小但不会 消失。即使是等待宏观长的时间,也还会有磁滞效应。显然,温度越低,磁滞效 应越强。这是因为Monte Carlo自旋反转几率正比于 $\exp(-\Delta E/k_BT)$, T越小,该 几率越小,系统处于亚稳态的惯性越强。实际铁磁体材料的磁化曲线则强烈地依赖于材料物质的组织结构(内应力、晶粒大小与取向、杂质等)。

类似地,在水转变为冰的相变中,也有可能将水冷却到冰点以下但仍保持为 液态。亚稳态是一种热力学系统的"错误状态",原则上它是一种动态过程,也 是与涨落相关的: 在转变过程中, 在整个处于"错误状态"的体系中开始产生小块的"正确状态"的区域, 这个区域有可能长大直到将整个体系从错误状态反转到正确状态, 这种涨落过程是不可能由平均场理论进行描述的, 因此模拟方法提供了理解一级相变中亚稳态的一种最佳手段。最长寿命的亚稳态是玻璃, 它是由 无序液态冷却至有序固态中保留下来的无序固态。金属非晶态也是由高温熔融状态急速冷却下来以至于结晶核来不及长大而形成的亚稳态, 和玻璃一样, 它也是一种长寿亚稳态, 可以看成是金属玻璃。

[作业]:编程模拟二维(20×20)格子的 Ising 模型趋于热平衡的过程(采用周期边界条件)。画出几个不同温度下磁化强度 M 随模拟时间步的变化曲线图,对其结果进行评论。画出平均磁化强度随温度的变化,求体系相变的临界温度 T₂(求平均磁化强度时应抛去初始热化阶段的若干构型)。

2.3.2 相关模型与模拟方法

2.3.2.1 XY 模型

平面转子模型(即*XY*模型)中,系统的自旋在格子平面上可旋转任意取向,因此零磁场下的 Hamilton 量为

$$E = -J\sum_{\langle i,j \rangle} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j = -J\sum_{\langle i,j \rangle} \left(\sigma_{ix} \sigma_{jx} + \sigma_{iy} \sigma_{jy} \right) = -J\sum_{\langle i,j \rangle} \cos\left(\phi_i - \phi_j\right), \qquad (2.3.2.1-1)$$

上式中代入了 $\sigma_{ix} = \cos \phi_i, \sigma_{iy} = \sin \phi_i, \text{其中的} \phi$ 是自旋矢量与x轴的夹角。研究 最多的是正方格子上的两维模型。这时,对于所有T > 0的温度,磁化强度M = 0, 但在某一温度 $T_{\nu\tau}$ 下将发生 Kosterlitz-Touless 相变,它是一种在无长程有序系统 中发现的一种拓扑有序。尽管系统的平均磁化强度为零,但系统可以存在一种亚 稳态,自旋的排列形成涡旋(图2.3.2.1-1)。在相变温度以上,涡旋是自由的。在 相变温度之下,自旋涡旋是成对出现 /// 的,并且对于T < T_{KT}的所有温度系统都 和 $T = T_{\kappa T}$ 时一样,因此临界点实际上是 临界线。计算模拟时,系统的初始构型 先选取对应于高温(T=∞)下的完全 无序排列,即格点上的每个自旋方向是 随机选取的, $\phi = 2\pi R$ 。然后急速降温 至 $T \sim 0$, 即改变 Boltzmann 分布中的 指数值 $\beta = 1/k_{B}T$ 时步长间距要大,在 每个温度值下按照上述的 Metropolis 抽 样法产生系统的各种构型。由于急速冷 却,系统可以形成长寿的亚稳态涡旋结 构(图2.3.2.1-1)。根据涡旋的旋转方向 图2.3.2.1-1 24×24 正方格子上平面转子模型 中从 $T = \infty$ 急速降至T = 0后,以平均每个自旋 赋以正负号。在涡旋中心,其4个顶角 扫过200次 Monte Carlo 步后的平衡态时的自 上的自旋方向之间的角度差之和为 旋构型。该构型有6个涡旋。