

面心立方点阵上 Ising 自旋 1/2 系统反铁磁性和 AB 合金超点阵的统计理论—— 配分函数的级数展开法

刘志明¹⁾ 张富春²⁾ 徐文兰³⁾ 李荫远

(中国科学院物理研究所)

1980年9月29日收到

提 要

本文使用配分函数级数展开法,作出面心立方(fcc)点阵上具有最近邻交换作用 $-J$ 的I型反铁磁系统(Ising自旋1/2)的统计理论.引入了 0^+ 的次近邻相互作用以排除基态的简并问题,写出高温无序态的自由能的 $\tanh(J/kT)$ 的幂级数和低温有序态的自由能的 $\exp(-4J/kT)$ 的幂级数.运用求 Padé 近似式得出两者在温度 $T_c = 1.74J/k$ 处相交,故其顺磁-反铁磁的转变为一阶相变.我们算出了有关的物理量,长程和短程有序度、内能、熵、比热以及磁化率等随温度变化的曲线,它们都在 T_c 点出现突变,其潜热 $Q = T_c \Delta S = 0.44J$. fcc上以CuAuI为典型的合金有序化问题与上述课题虽然是不同的物理对象,但它们的自由能的表式是同一的,因而以上算出的相变特征和相应的物理量对于二者都同样适用.最后我们还解析地证明了 T_c-H 曲线在 $H=0$ 点 T_c 为极大值.

一、引 言

为了讨论 Ising 自旋 1/2 的反铁磁性,我们首先写出其哈密顿量^[1]:

$$\mathcal{H}^I(\sigma_i) = J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i \quad \sigma_i = \pm 1. \quad (1)$$

$J > 0$ 为最近邻相互作用的绝对值, H 为约化磁场, 等于每一自旋的磁矩和磁场强度的乘积, 在一般文献中写作 mH , $\sum_{\langle i,j \rangle}$ 表示对最近邻的一对自旋求和, 并且不重复计算. A-B 正规合金的超格子理论与 Ising 自旋系统具有对应的特征^[1], 其哈密顿量为

$$\mathcal{H}^A(\sigma_i) = J^* \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - C \sum_i \sigma_i + C_0, \quad (2)$$

其中 $\sigma_i = 1$ 或 -1 分别代表阵点 i 处的原子为 A 或 B, 常数

1) 2) 3) 中国科学技术大学北京研究生院研究生.

$$J^* = \frac{1}{4}(J_{AA} + J_{BB} - 2J_{AB}) > 0,$$

$$C = -\frac{q}{4}(J_{AA} - J_{BB}),$$

$$C_0 = \frac{q}{8}N(J_{AA} + J_{BB} + 2J_{AB}).$$

这里的 J_{AA} , J_{BB} 和 J_{AB} 分别为最近邻的三种原子对的相互作用, q 为点阵配位数, C_0 项在统计理论中可以忽略. A-B 合金的成分给定时, $\sum_i \sigma_i$ 的值随 i 而固定; 例如, 对于 $N_A/N_B = 1$ 的合金(以下写作 AB), $\sum \sigma_i = 0$. 这一条件使 AB 合金的超格子理论与 Ising 反铁磁问题不完全等同, 因为 $\sum \sigma_i = 0$ 排除了 σ_i -空间的一部分, 使从正则系综求配分函数的作法不能适用, 必须采用巨正则系综, 在此集合中的合金系统不受 $\sum \sigma_i = 0$ 的限制, 仅要求 $\langle \sum \sigma_i \rangle = 0$. 在本文第四节中将证明这样得出的 AB 合金的自由能和从正则系综得出的 Ising 自旋反铁磁系统的自由能具有完全一致的表式.

本文中只对 fcc 点阵上最近邻交换作用占绝对优势的、且约化磁场 $H \rightarrow 0$ 的单纯反铁磁性-顺磁性的相变理论进行研究, 并同时讨论 fcc 上 AB 合金的有序-无序课题作相应的探讨.

疏堆积点阵(sc 和 bcc 等), 在最近邻交换作用占优势的情况下, 可以分为两个等价的亚点阵来描述反铁磁态, 其一亚点阵上的阵点的最近邻都在另一个亚点阵上. 如这两个亚点阵的自旋反平行, 即任一自旋与其最近邻自旋相互反平行时, 便是反铁磁基态. 文献[1]中已经阐明了, 这一类点阵上的近邻 Ising 自旋的反铁磁-顺磁转变应为二阶相变, 而实验工作早已证明以 β -CuZn 为典型的 bcc 点阵上的有序-无序转变的确为二阶相变^[2,3].

密堆积的 fcc 点阵则截然不同, 任一阵点的最近邻之间又有相互为最近邻的. 早些年对 fcc 上 A-B 合金有序化的理论中^[4], 首先有成效地采用了四个亚点阵来描述: 任一阵点的 12 个最近邻分属于其他三个亚点阵, 同一亚点阵的任何两阵点均不为最近邻, 如图 1 所示. 在考虑 $H \rightarrow 0$ 的反铁磁态或 A-B 合金的有序态时可将点阵 (1, 2) 合为一组, 称为 α 位, (3, 4) 合为一组, 称为 β 位.

如果 α 上的自旋与 β 上的互相反平行, 则任一阵点的自旋与其 12 个最近邻中的 8 个反平行. 近年来习惯地称这一有序分布为 fcc 上的 I 型反铁磁性^[5]. 如果图 1 中的 α 和 β 位分别为 A 和 B 原子所占据, 则为早经实验上观察到的以 CuAu I¹⁾ 为典型的合金有序态. 两者的基态能量均为 $-2NJ$. 前人早已注意到, fcc 点阵的右半如以任一个 (100) 为界面相对于左半平移 $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, 并不改变任一阵点均

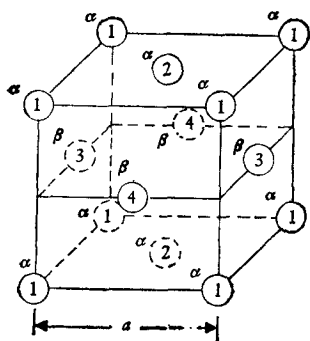


图 1

1) CuAu I 有序相的附加符号 I 用以表示它与具有长周期的 CuAu II 相的区别, 后者为一个受电子能带行为诱发的有序相(见文献 [6] § 5.2 的总结).

有 8 个异号和 4 个同号最近邻自旋的分布, 出现这一情况时一般称为存在反位相畴。图 2(a) 表示 I 型反铁磁有序, 图 2(b) 为 2(a) 有了一个反位相畴界面的结果。因之, 如次近邻之间完全无相互作用, 则 I 型反铁磁的基态是简并的, 且不难看出其简并度 $\propto 2^{\sqrt[3]{N}}$, N 为阵点总数。文献 [7] 中首先阐明, 这一简并度的量级较低 (有异于平面三角点阵上反铁磁基态的简并度 $\propto 2^{0.47N}$), 只要次近邻之间的交换作用 J_2 为正, 即使其值很小 (可表为 0^+), 亦可使次近邻自旋互相平行, 反位相畴界面就不可能出现。因此, 在以下讨论中我们忽略反位相畴的问题, 并且也不必考虑次近邻的交换作用。

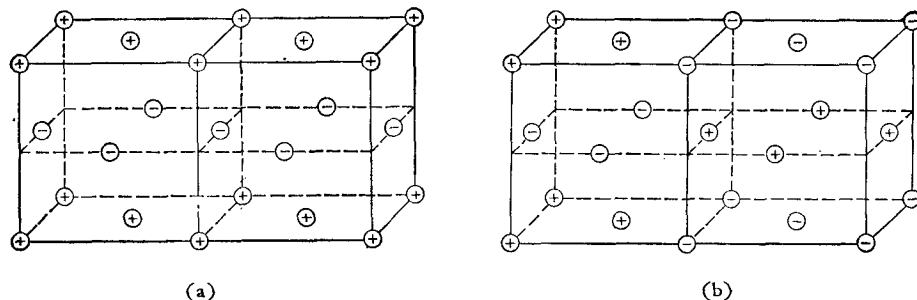


图 2

fcc 上 I 型反铁磁相变和以 CuAu I 为典型的 AB 合金有序化的统计理论虽然所探讨的是不同的物理对象, 但相应的物理量的统计平均值实际上是同一的; 这在 30 年前已经为本文的作者之一所指出^[8]。用仿化学方法处理 AB 合金^[9]和用菊池方法处理反铁磁问题^[10], 对二者均得出完全相同的结果; 并且其相变属于一阶相变, 这是与 CuAu I 的实验相符合的。其实 Лифшиц 早在四十年代初期即已在发展 Ландау 的二阶相变理论的工作中有了 CuAu 有序化转变不应为二阶的结论^[13]。然而, 还是有人^[11,12]将 Ising 模型 fcc 上的反铁磁问题事先认定为二阶相变进行理论处理。晚近用重正化群方法对 fcc 上 A-B 正规合金系进行试探的工作中, 找不到固定点^[14], 亦判定了相变不可能是二阶的。本文用配分函数的级数展开法处理这一课题, 通过有序态和有序态的自由能相交, 证明相变为一阶的, 二者之交点定出转变温度 T_c 。级数展开法只涉及项数是否足够多的问题, 并不带有对统计力学的原理作出这样或那样的简化的弱点, 如上面所举出的两种近似方法或其它类似方法所具有者。因此, 我们有充分的理由认为, 这一工作通过具体计算明确了 fcc 上反铁磁性-顺磁性和 AB 合金的有序-无序相变属于一阶相变。我们也对有关的物理量作出了推导和数值计算, 在计算过程中有效地使用了 Padé 近似式。

二、级数展开法

下面我们使用反铁磁性的语言。定义长程序参数 $\mathcal{S} = M_\alpha - M_\beta$, M_α 和 M_β 分别为 α 位和 β 位上的自发磁化强度 (以 Nm 为单位), $\mathcal{S}$, M_α , M_β 均系无量纲参数。在同一温度下可能有两个平衡态: $\mathcal{S} = 0$ 的无序态和 $\mathcal{S} \neq 0$ 的有序态, 但后者在较高温度下不存在。在二阶相变的 T_c 点, 当 $T_c^+ \rightarrow T_c^-$ 时, 无序态的自由能由极小值 (稳定平衡) 转

变为极大值(不稳定平衡),而有序态以稳定平衡态出现。如为一阶相变,则在 T_c 以下有序态为相对的平衡态,而在 T_c 以上无序态相对地稳定,并且 $F_l(T_c) = F_h(T_c)$ 的交点决定相变温度 T_c 。

下面用级数展开法求 F_l 和 F_h 。

文献[1]给出的 fcc 近邻铁磁交换作用下的高温 ($M = 0$) 展开式中,将 w 换为 $-w$,即得到我们所需要的无序态的自由能(以每一阵点计):

$$\begin{aligned} F_h(T) &= -kT \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \ln Z_N^l \right) \\ &= -kT \left\{ \ln 2 + 6 \ln \cosh K - w^3 \left(8 - 33w + 168w^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 930w^3 + 5664w^4 - 37018 \frac{1}{2} w^5 + 254986 \frac{2}{3} w^6 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 1827768w^7 + 13520328w^8 - 102807720w^9 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 795503400w^{10} - 6279937374w^{11} + \dots \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

这里

$$w = \tanh K, \quad (4)$$

$$K = J/kT. \quad (5)$$

应该指出,上式中 w 的级数是正负项交错的。

对于低温展开,前人也作过一些工作^[11,12],我们将加以整理和充实。Ising 系统的配分函数可以方便地写作三个部分:

$$Z_N^l = \left(\sum_{\sim(+,-)} + \sum_{(\pm, \pm)} + \sum_{\sim(-,+)} \right) \exp(-\mathcal{H}^l/kT), \quad (6)$$

式中 $\sum_{(\pm, \pm)}$ 对 (+) 向和 (-) 向自旋在 α 位和 β 位出现的数目相等的一切组态求和, $\sum_{\sim(+,-)}$ 为对 α 位上 (+) 较多而 β 位上 (+) 较少的组态求和,而 $\sum_{\sim(-,+)}$ 则正好与 $\sum_{\sim(+,-)}$ 相反,两者的组态成对地简并。引入交错场 $H_\alpha = H + h_\alpha$ 和 $H_\beta = H - h_\beta$ ($h_\alpha, h_\beta > 0$), $N \rightarrow \infty$, $h_\alpha, h_\beta = 0^+$, 即可使简并分裂。在求低温展开时,从序参数 $\mathcal{S} = 1$ 的基态为出发点,考虑个别自旋反向使能量增高,逐项得出以

$$u = \exp(-4J/kT) \quad (7)$$

为变数的级数。在计算 F_l 时, (6) 式中 $\sum_{\sim(+,-)}$ 的某些较低能级的组态被列入有关的项中。在实际能得出的有限项的级数中, $\sum_{(\pm, \pm)}$ 及 $\sum_{\sim(-,+)}$ 自然都没有算进去。至于高温展开式(3)的推导,不分 α 位和 β 位,所得出的有限个项中, (6) 式的各个部分都参与了。以下我们用到

$$\mathcal{H}^l(\sigma_i) = J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H_\alpha \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{i, \alpha} - H_\beta \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{i, \beta}. \quad (1')$$

在对 F_l 展开式的运算中,将 Danielian^[11] 的能量公式扩充为

$$\Delta E = 8nJ + 4J\delta_n + 2n_\alpha H_\alpha - 2n_\beta H_\beta. \quad (8)$$

这里 n_α 和 n_β 分别为 α 位上和 β 位上自旋的反转数, $n_\alpha + n_\beta = n$ 是一个组态中自旋反转的总数, δ_n 等于反转的自旋之间正-正相邻对的个数加上负-负相邻对的个数与正-负相邻对的个数之差. 表 1 中列出的 ΔE_{kl} 和 g_{kl} 的脚标 $k = 2n + \delta_n$ 表示组态属于对 u^k 有贡献的能级, 而 $l = 1, 2, \dots$ 则用以区别具有同一 k 值的各个不同的组态.

文献 [11] 中一共只考查了 9 个最低的组态, 展开式仅包含 u^2 , u^3 和 u^4 项, 其中几率 $g_{46} = pN$, 由于文献 [11] 容许反位相畴的存在, p 的数值不固定. 级数中 u^5 , $u^6, \dots$ 等较高次项, 涉及数目越来越多的激发态, 容易漏掉应算的组态. 我们的 u^5 项包括 14 个组态的贡献, u^6 项包括 56 个组态. 组态数共 79 个, 几经检查后, 认为没有遗漏. u^7 项的系数

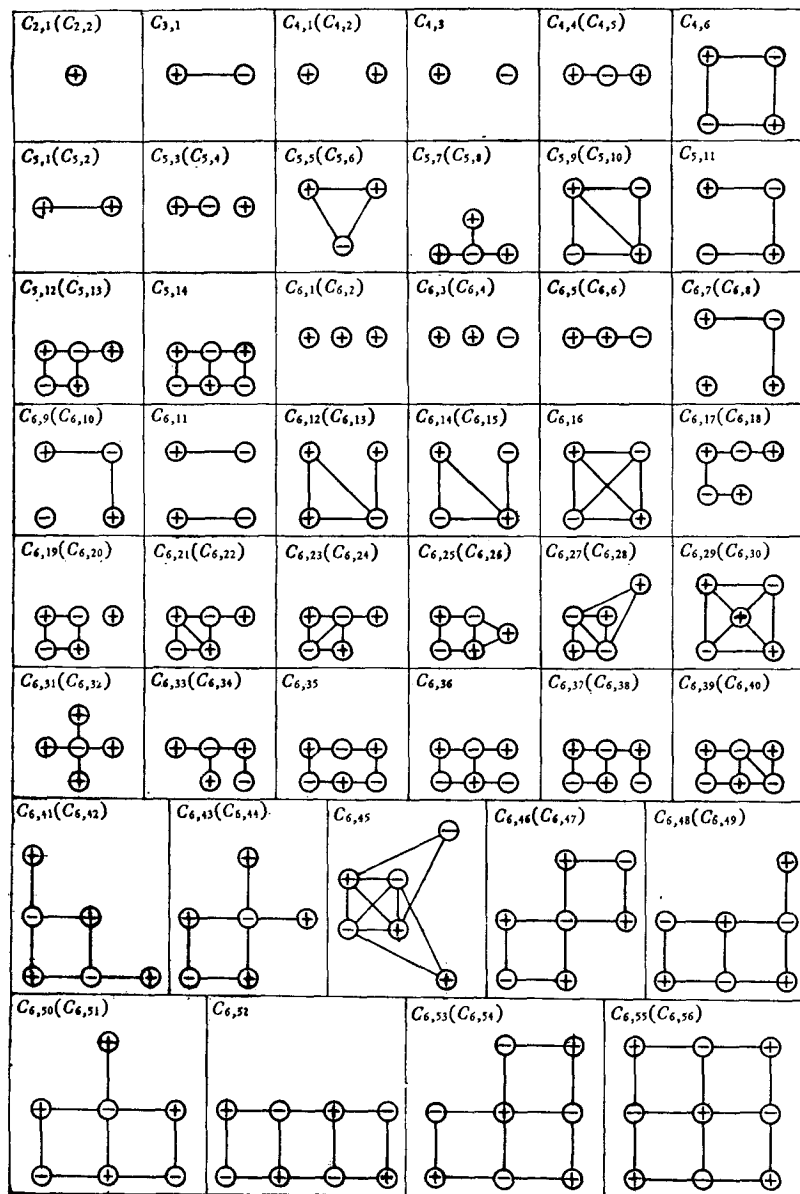


图 3

表 1

编号	ΔE_{kl}	g_{kl}	编号	ΔE_{kl}	g_{kl}
$C_{2,1}$	$8J + 2H_\alpha$	$N/2$	$C_{6,7}$	$24J + 6H_\alpha - 2H_\beta$	$5N(N - 24)$
$C_{2,2}$	$8J - 2H_\beta$	$N/2$	$C_{6,8}$	$24J + 2H_\alpha - 6H_\beta$	$5N(N - 24)$
$C_{3,1}$	$12J + 2(H_\alpha - H_\beta)$	$4N$	$C_{6,9}$	$24J + 4(H_\alpha - H_\beta)$	$N(5N - 146)$
$C_{4,1}$	$16J + 4H_\alpha$	$\frac{N}{4}(\frac{N}{2} - 5)$	$C_{6,10}$	$24J + 4(H_\alpha - H_\beta)$	$N(5N - 146)$
$C_{4,2}$	$16J - 4H_\beta$	$\frac{N}{4}(\frac{N}{2} - 5)$	$C_{6,11}$	$24J + 4(H_\alpha - H_\beta)$	$2N(4N - 117)$
$C_{4,3}$	$16J + 2(H_\alpha - H_\beta)$	$\frac{N}{2}(\frac{N}{2} - 8)$	$C_{6,12}$	$24J + 6H_\alpha - 2H_\beta$	$16N$
$C_{4,4}$	$16J + 4H_\alpha - 2H_\beta$	$10N$	$C_{6,13}$	$24J + 2H_\alpha - 6H_\beta$	$16N$
$C_{4,5}$	$16J + 2H_\alpha - 4H_\beta$	$10N$	$C_{6,14}$	$24J + 4(H_\alpha - H_\beta)$	$24N$
$C_{4,6}$	$16J + 4(H_\alpha - H_\beta)$	$2N$	$C_{6,15}$	$24J + 4(H_\alpha - H_\beta)$	$24N$
$C_{5,1}$	$20J + 4H_\alpha$	N	$C_{6,16}$	$24J + 4(H_\alpha - H_\beta)$	$2N$
$C_{5,2}$	$20J - 4H_\beta$	N	$C_{6,17}$	$24J + 6H_\alpha - 4H_\beta$	$214N$
$C_{5,3}$	$20J + 4H_\alpha - 2H_\beta$	$4N(\frac{N}{2} - 10)$	$C_{6,18}$	$24J + 4H_\alpha - 6H_\beta$	$214N$
$C_{5,4}$	$20J + 2H_\alpha - 4H_\beta$	$4N(\frac{N}{2} - 10)$	$C_{6,19}$	$24J + 6H_\alpha - 4H_\beta$	$N(N - 30)$
$C_{5,5}$	$20J + 4H_\alpha - 2H_\beta$	$4N$	$C_{6,20}$	$24J + 4H_\alpha - 6H_\beta$	$N(N - 30)$
$C_{5,6}$	$20J + 2H_\alpha - 4H_\beta$	$4N$	$C_{6,21}$	$24J + 6H_\alpha - 4H_\beta$	$32N$
$C_{5,7}$	$20J + 6H_\alpha - 2H_\beta$	$8N$	$C_{6,22}$	$24J + 4H_\alpha - 6H_\beta$	$32N$
$C_{5,8}$	$20J + 2H_\alpha - 6H_\beta$	$8N$	$C_{6,23}$	$24J + 6H_\alpha - 4H_\beta$	$16N$
$C_{5,9}$	$20J + 4(H_\alpha - H_\beta)$	$4N$	$C_{6,24}$	$24J + 4H_\alpha - 6H_\beta$	$16N$
$C_{5,10}$	$20J + 4(H_\alpha - H_\beta)$	$4N$	$C_{6,25}$	$24J + 6H_\alpha - 4H_\beta$	$8N$
$C_{5,11}$	$20J + 4(H_\alpha - H_\beta)$	$92N$	$C_{6,26}$	$24J + 4H_\alpha - 6H_\beta$	$8N$
$C_{5,12}$	$20J + 6H_\alpha - 4H_\beta$	$12N$	$C_{6,27}$	$24J + 6H_\alpha - 4H_\beta$	$4N$
$C_{5,13}$	$20J + 4H_\alpha - 6H_\beta$	$12N$	$C_{6,28}$	$24J + 4H_\alpha - 6H_\beta$	$4N$
$C_{5,14}$	$20J + 6(H_\alpha - H_\beta)$	$4N$	$C_{6,29}$	$24J + 6H_\alpha - 4H_\beta$	$2N$
$C_{6,1}$	$24J + 6H_\alpha$	$\frac{N^3}{48} - \frac{5N^2}{8} + \frac{31N}{6}$	$C_{6,30}$	$24J + 4H_\alpha - 6H_\beta$	$2N$
$C_{6,2}$	$24J - 6H_\beta$	$\frac{N^3}{48} - \frac{5N^2}{8} + \frac{31N}{6}$	$C_{6,31}$	$24J + 8H_\alpha - 2H_\beta$	$2N$
$C_{6,3}$	$24J + 4H_\alpha - 2H_\beta$	$\frac{N^3}{16} - \frac{21N^2}{8} + 30N$	$C_{6,32}$	$24J + 2H_\alpha - 8H_\beta$	$2N$
$C_{6,4}$	$24J + 2H_\alpha - 4H_\beta$	$\frac{N^3}{16} - \frac{21N^2}{8} + 30N$	$C_{6,33}$	$24J + 6H_\alpha - 4H_\beta$	$96N$
$C_{6,5}$	$24J + 4H_\alpha - 2H_\beta$	$8N$	$C_{6,34}$	$24J + 4H_\alpha - 6H_\beta$	$96N$
$C_{6,6}$	$24J + 2H_\alpha - 4H_\beta$	$8N$	$C_{6,35}$	$24J + 6(H_\alpha - H_\beta)$	$4N$
			$C_{6,36}$	$24J + 6(H_\alpha - H_\beta)$	$56N$
			$C_{6,37}$	$24J + 6(H_\alpha - H_\beta)$	$52N$
			$C_{6,38}$	$24J + 6(H_\alpha - H_\beta)$	$52N$
			$C_{6,39}$	$24J + 6(H_\alpha - H_\beta)$	$16N$
			$C_{6,40}$	$24J + 6(H_\alpha - H_\beta)$	$16N$

表 1 (续)

编号	ΔE_{kl}	g_{kl}	编号	ΔE_{kl}	g_{kl}
$C_{6,41}$	$24J + 8H_\alpha - 4H_\beta$	$20N$	$C_{6,49}$	$24J + 6H_\alpha - 8H_\beta$	$16N$
$C_{6,42}$	$24J + 4H_\alpha - 8H_\beta$	$20N$	$C_{6,50}$	$24J + 8H_\alpha - 6H_\beta$	$12N$
$C_{6,43}$	$24J + 8H_\alpha - 4H_\beta$	$6N$	$C_{6,51}$	$24J + 6H_\alpha - 8H_\beta$	$12N$
$C_{6,44}$	$24J + 4H_\alpha - 8H_\beta$	$6N$	$C_{6,52}$	$24J + 8(H_\alpha - H_\beta)$	$4N$
$C_{6,45}$	$24J + 6(H_\alpha - H_\beta)$	$8N$	$C_{6,53}$	$24J + 8(H_\alpha - H_\beta)$	$4N$
$C_{6,46}$	$24J + 8H_\alpha - 6H_\beta$	$3N$	$C_{6,54}$	$24J + 8(H_\alpha - H_\beta)$	$4N$
$C_{6,47}$	$24J + 6H_\alpha - 8H_\beta$	$3N$	$C_{6,55}$	$24J + 10H_\alpha - 8H_\beta$	N
$C_{6,48}$	$24J + 8H_\alpha - 6H_\beta$	$16N$	$C_{6,56}$	$24J + 8H_\alpha - 10H_\beta$	N

的计算更加复杂得多, 我们就算到 u^6 项为止。全部低激发态的组态如图 3 所示。组态的符号是未反号前的自旋, 自旋之间的连线表示它们互为近邻。为了减小篇幅, 括号中的编号表示将该图中自旋正负反转而得的组态图。各组态相应的能量和几率分别列于表 1 中。

系统的配分函数低温展式

$$\begin{aligned}
 Z_N^1 = & \exp \left[\frac{2NJ}{kT} + \frac{N}{2} (H_\alpha - H_\beta) / kT \right] \cdot \left\{ 1 + \frac{N}{2} (\mu_\alpha + \mu_\beta^{-1}) u^2 \right. \\
 & + 4N \mu_\alpha \mu_\beta^{-1} u^3 + \left[\left(\frac{1}{8} N^2 - \frac{5}{4} N \right) (\mu_\alpha^2 + \mu_\beta^{-2}) + \left(\frac{1}{4} N^2 - 4N \right) \mu_\alpha \mu_\beta^{-1} \right. \\
 & + 10N (\mu_\alpha^2 \mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha \mu_\beta^{-2}) + 2N \mu_\alpha^2 \mu_\beta^{-2} \left. \right] u^4 + [N (\mu_\alpha^2 + \mu_\beta^{-2}) \\
 & + (2N^2 - 36N) (\mu_\alpha^2 \mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha \mu_\beta^{-2}) + 8N (\mu_\alpha^3 \mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha \mu_\beta^{-3}) \\
 & + 100N \mu_\alpha^2 \mu_\beta^{-2} + 12N (\mu_\alpha^3 \mu_\beta^{-2} + \mu_\alpha^2 \mu_\beta^{-3}) + 4N \mu_\alpha^3 \mu_\beta^{-3}] u^5 \\
 & + \left[\left(\frac{1}{48} N^3 - \frac{5}{8} N^2 + \frac{31}{6} \right) (\mu_\alpha^3 + \mu_\beta^{-3}) + \left(\frac{1}{16} N^3 - \frac{21}{8} N^2 + 38N \right) \right. \\
 & \times (\mu_\alpha^2 \mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha \mu_\beta^{-2}) + (5N^2 - 104N) (\mu_\alpha^3 \mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha \mu_\beta^{-3}) \\
 & + (18N^2 - 476N) \mu_\alpha^2 \mu_\beta^{-2} + (N^2 + 342N) (\mu_\alpha^3 \mu_\beta^{-2} + \mu_\alpha^2 \mu_\beta^{-3}) \\
 & + 2N (\mu_\alpha^4 \mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha \mu_\beta^{-4}) + 204N \mu_\alpha^3 \mu_\beta^{-3} + 26N (\mu_\alpha^4 \mu_\beta^{-2} + \mu_\alpha^2 \mu_\beta^{-4}) \\
 & + 31N (\mu_\alpha^4 \mu_\beta^{-3} + \mu_\alpha^3 \mu_\beta^{-4}) + 12N \mu_\alpha^4 \mu_\beta^{-4} \\
 & \left. \left. + N (\mu_\alpha^5 \mu_\beta^{-4} + \mu_\alpha^4 \mu_\beta^{-5}) \right] u^6 + \cdots \right\}. \quad (9)
 \end{aligned}$$

这里

$$\mu_\alpha = \exp(-2H_\alpha/kT), \quad \mu_\beta = \exp(-2H_\beta/kT).$$

文献[12]中配分函数的低温展开式亦算到 u^5 和 u^6 。(9)式中取 $H_\alpha = H_\beta = 0$ 后, 即发现文献[12]中的 u^4 , u^5 和 u^6 项系数均小于(9)式中相应的系数。这一差别极可能是由于文献[12]的计算是采用对基态的简并求平均的作法。我们排除基态的简并后, 应取文献[11]中(3)式的 $p = 2$, 而文献[12]则取 $p = 1.5$; 同样, 高次项的系数也必然不一致。

取(9)式中 $N = 1$, 就可得到单个阵点的配分函数 $Z^1 = \lim_{N \rightarrow \infty} (Z_N^1)^{1/N}$, 这里不再写出.

自由能的低温展开

$$\begin{aligned}
 F_I(T, H_\alpha, H_\beta) = -kT \ln Z^1 = & -2J - \frac{1}{2}(H_\alpha - H_\beta) \\
 & - kT \left\{ \frac{1}{2}(\mu_\alpha + \mu_\beta^{-1})u^2 + 4\mu_\alpha\mu_\beta^{-1}u^3 + \left[-\frac{5}{4}(\mu_\alpha^2 + \mu_\beta^{-2}) - 4\mu_\alpha\mu_\beta^{-1} \right. \right. \\
 & + 10(\mu_\alpha^2\mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha\mu_\beta^{-2}) + 2\mu_\alpha^2\mu_\beta^{-2} \left. \right] u^4 + [(\mu_\alpha^3 + \mu_\beta^{-3}) \\
 & - 36(\mu_\alpha^2\mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha\mu_\beta^{-2}) + 8(\mu_\alpha^3\mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha\mu_\beta^{-3}) + 100\mu_\alpha^2\mu_\beta^{-2} \\
 & + 12(\mu_\alpha^3\mu_\beta^{-2} + \mu_\alpha^2\mu_\beta^{-3}) + 4\mu_\alpha^3\mu_\beta^{-3}] u^5 + \left[\frac{31}{6}(\mu_\alpha^3 + \mu_\beta^{-3}) \right. \\
 & + 38(\mu_\alpha^2\mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha\mu_\beta^{-2}) - 104(\mu_\alpha^2\mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha\mu_\beta^{-3}) \\
 & - 476\mu_\alpha^2\mu_\beta^{-2} + 342(\mu_\alpha^3\mu_\beta^{-2} + \mu_\alpha^2\mu_\beta^{-3}) + 2(\mu_\alpha^4\mu_\beta^{-1} + \mu_\alpha\mu_\beta^{-4}) \\
 & + 204\mu_\alpha^3\mu_\beta^{-3} + 26(\mu_\alpha^4\mu_\beta^{-2} + \mu_\alpha^2\mu_\beta^{-4}) + 31(\mu_\alpha^4\mu_\beta^{-3} + \mu_\alpha^3\mu_\beta^{-4}) \\
 & \left. \left. + 12\mu_\alpha^4\mu_\beta^{-4} + (\mu_\alpha^5\mu_\beta^{-4} + \mu_\alpha^4\mu_\beta^{-5}) \right] u^6 + \dots \right\}. \quad (10)
 \end{aligned}$$

上式中 $u^2, u^3, \dots u^6$ 的系数来自(9)式中相应的各个 N 的一次项的系数, 这是一个普遍关系, 前人早已有过证明^[15].

在 $H_\alpha = H_\beta = 0$ 的情况下, $F_I(T)$ 简化为

$$F_I(T) = -2J - kT u^2 \left(1 + 4u + \frac{31}{2}u^2 + 74u^3 + \frac{1267}{3}u^4 + \dots \right). \quad (11)$$

三、一 阶 相 变

我们用电子计算机得出上节的级数 $F_h(T)$ 和 $F_I(T)$ 的 Padé 近似式 $[L, M]$. 图 4 中画出 F_h 的 $[n, n], [n+1, n], [n, n+1]$ ($n = 2, \dots, 5$) 三个系列的近似式和 F_I 的 $[2, 2], [3, 1]$ 和 $[1, 3]$ 近似式的曲线. 我们注意到图 4 中 F_h 和 F_I 无论用哪一对近似式

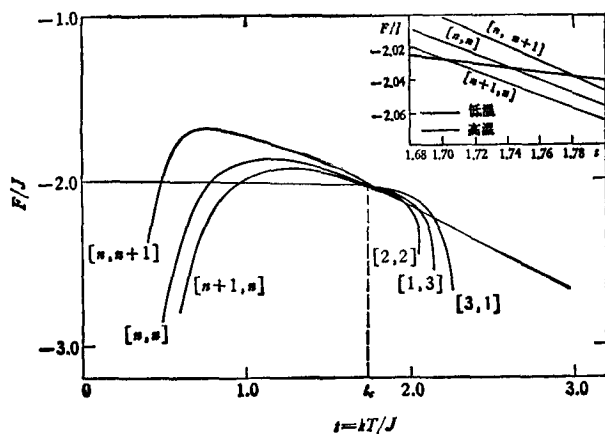


图 4

几乎都有一个重合在一起的交点(参看该图右上角的放大图)。我们根据以下的理由证认它为一阶相变点,

$$t_c = kT_c/J = 1.74 \pm 0.05. \quad (12)$$

1) 在此点以下, F_l 无论用哪一个近似式, 曲线均重合; 而在此点以上, F_h 无论用哪一个近似式, 曲线亦基本重合。在用不同的近似式画出的 F_l 和 F_h 的曲线差异很大的段内, 还有两个交点分别为 $t' > t_c$ 和 $t'' < t_c$, 但只有 t_c 是温度下降时无序态转变为有序态的交点, 即有 $T \geq T_c$, $F_h \leq F_l$ 的对应关系。2) 如果认为 t' 与 t_c 相当靠近, 在这附近 F_h 和 F_l 可能为相切。但从图 4 上可以看出, 这样并不对应于二阶相变而是 F_h 总大于 F_l , 与较高温度下无序态为稳定态相矛盾。3) t'' 出现在 F_h 的级数表式已经完全失效的温度段, 可以不必考虑。

F_h 的绝对收敛域从前人对铁磁态的研究知道为 $kT/J \geq 10$, 但 Baker^[16] 早已经指出正负号相间的级数往往可以延拓到绝对收敛域以外的区间; 虽然缺乏严格的证明, 我们认为上面 w 的级数 (3) 式用 Padé 近似式表达的结果使其有效域延拓到了 t_c 附近。

如果我们同样地也用 Padé 近似式来表达 fcc 上铁磁系统的 $F_h(T)$ 和 $F_l(T)$, 在其 $T_c = 9.8\text{J/k}$ 附近出现两者近乎相切但很难确认为真正相切的图样, 的确也得不到如图 4 那样明显的交点。由此可以了解到前人不从自由能着手确定铁磁系统的 T_c , 而采取磁化率 $\chi(T_c) \rightarrow \infty$ 的关系的原因, 后者仅涉及与 χ 有关的高温展开式, 可同时定出 T_c 和 χ 的临界指数。

四、物理量的计算

本节将从热力学关系算出相关的物理量, 如磁化率、长程有序度、短程有序度、熵、内能和比热随温度的变化以及相变点的潜热 $Q = T_c \Delta S$ 。所得结果除磁化率外全都适用于 AB 合金的对应物理量。以往直接从 $H = 0$ 的反铁磁性系统同 $\sum \sigma_i = 0$ 的 AB 合金的哈密顿量等同, 便作出二者统计理论完全一致的推断是有不足之处的, 我们在这里补充以下的论证: A-B 合金的巨配分函数¹⁾

$$\mathcal{E}_N = \sum_{N_A, N_B} \lambda_A^{N_A} \lambda_B^{N_B} \exp(-\beta \mathcal{H}^A) \quad (13)$$

$N_A + N_B = N$, 故在上式中只对 N_A 求和, $\mathcal{H}^A$ 为 (2) 式所给出。由 (13) 式得

$$\langle N_A \rangle = \lambda_A \frac{\partial}{\partial \lambda_A} \ln \mathcal{E}_N, \quad \langle N_B \rangle = \lambda_B \frac{\partial}{\partial \lambda_B} \ln \mathcal{E}_N.$$

对于 AB 合金, 显然应有

$$\langle N_A \rangle = \langle N_B \rangle, \quad \ln \lambda_A = \ln \lambda_B + a$$

或

$$a = \ln(\lambda_A/\lambda_B).$$

(13) 式可以改写为

1) 参看文献 [1] 365 页。

$$\mathcal{E}_N = \lambda^N \sum_{N_A N_B} \exp(-\beta \mathcal{H}^*) = \lambda^N Z_N^1(J^*, H^*), \quad (14)$$

$$\lambda = (\lambda_A \lambda_B)^{1/2},$$

$$H^* = \frac{kT}{2} a + \frac{q}{4} (J_{BB} - J_{AA}).$$

AB 合金的自由能

$$F_N^A = NkT \ln \lambda - kT \ln \mathcal{E}_N = -kT \ln Z_N^1(J^*, H^*).$$

可见用 $\mathcal{E}_N$ 来处理 AB 合金无异于用 Z_N^1 处理之, 仅 J^* 和 H^* 同 J 和 H 具有不同的物理意义. 在前面求 Z_N^1 时, 虽然并未要求 $\langle \sum \sigma_i \rangle = 0$, 但是在激发态中反转 (+) 自旋和反转 (-) 自旋的位形总是成对的, 能级和几率都相等, 不管 u 的方次算到多高, 必然有 $\langle \sum \sigma_i \rangle = 0$. 因此, Z_N^A 和 Z_N^1 的表式是相同的.

同样, 在高温展开中 $\sigma_i = \pm 1$ 出现的几率相等, $\langle \sum \sigma_i \rangle = 0$ 自然得到满足.

我们注意到了反铁磁和 AB 合金的 $S(T \rightarrow \infty)$ 的表式似有差别, 但可证明, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 它们是相等的. 反铁磁的 N 个自旋均有 (+) 和 (-) 两个取向的自由度,

$$S^I(T \rightarrow \infty) = kN \ln 2. \quad (15)$$

AB 合金的混乱分布的组合数为 $N!/[(N/2)!]^2$, 相应地

$$S^A(T \rightarrow \infty) = k \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}. \quad (16)$$

运用 Stirling 公式后得到

$$S^A(T \rightarrow \infty) = k \left\{ N \ln N - 2 \left[\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} \right] \right\} = kN \ln 2 \quad (17)$$

与 (15) 式完全一致.

于是, 以下计算的物理量, 除 χ 仅对反铁磁问题有意义外, 其余的均对 $H = 0$ 的 Ising 反铁磁系统和 AB 合金超格子问题 ($\langle \sum \sigma_i \rangle = 0$) 同样适用, 不再写出上标 I 或 A.

令 $h_a = h_b = 0$, 则 $H_a = H_b = H$, $\mu_a = \mu_b = \mu = \exp(-2H/kT)$, (10) 式化为

$$\begin{aligned} F_l(T, H) = & -2J - kT u^2 \left\{ \frac{1}{2} (\mu + \mu^{-1}) + 4u + \left[-\frac{5}{4} (\mu^2 + \mu^{-2}) \right. \right. \\ & + 10(\mu + \mu^{-1}) - 2 \Big] u^2 + [9(\mu^2 + \mu^{-2}) - 24(\mu + \mu^{-1}) \\ & + 104] u^3 + \left[\frac{43}{6} (\mu^3 + \mu^{-3}) - 78(\mu^2 + \mu^{-2}) \right. \\ & \left. \left. + 412(\mu + \mu^{-1}) - 260 \right] u^4 + \cdots \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

低温磁化率¹⁾

$$\chi_l = - \left[\frac{\partial^2 F_l(T, H)}{\partial H^2} \right]_{H=0}. \quad (19)$$

1) Ising 模型反铁磁性理论中的 T_c 以下的磁化率相应于对反铁磁体实测的 $\chi_{\parallel}$ (而非 $\chi_{\perp}$).

高温磁化率 χ_h 直接引用文献 [1] 381 页上给出的级数展开, 仅将 ω 换作 $-\omega$ 得出系数正负相间的级数展开. (χ_l 与 χ_h 的级数表达式从略.)

自发磁化强度(以 Nm 为单位)

$$\begin{aligned} M_\alpha &= - \left[\frac{\partial F_l(T, H_\alpha, H_\beta)}{\partial H_\alpha} \right]_{H_\alpha=H_\beta=0} \\ &= \frac{1}{2} - u^2(1 + 8u + 55u^2 + 396u^3 + 3047u^4 + \cdots). \end{aligned} \quad (20)$$

同理, $M_\beta = -M_\alpha$.

长程有序参数

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= M_\alpha - M_\beta \\ &= 1 - 2u^2(1 + 8u + 55u^2 + 396u^3 + 3047u^4 + \cdots). \end{aligned} \quad (21)$$

AB 合金的长程有序参数按照文献 [9] 的定义为

$$\mathcal{S}^A = \theta_\alpha - \theta_\beta = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{i\alpha} - \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{i\beta} \right) \sim M_\alpha - M_\beta$$

显然可见 $\mathcal{S}^A$ 即等于 (21) 式的 $\mathcal{S}$.

定义短程有序参数

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{N_{+-}}{N/2} - 6 \right). \quad (22)$$

对 AB 合金而言, 亦即 $r = \frac{1}{2} \left(\frac{N_{AB}}{N_A} - 6 \right)$.

$$\frac{\partial F(T)}{\partial J} = \frac{1}{N} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j = \frac{1}{N} (N_{AA} + N_{BB} - N_{AB}) = \frac{1}{N} \left(\frac{qN}{2} - 2N_{AB} \right).$$

对于 fcc, $q = 12$, 故

$$\begin{aligned} \frac{N_{AB}}{N_A} &= \frac{N_{+-}}{N/2} = 6 - \frac{\partial F(T)}{\partial J}, \\ r &= - \frac{1}{2} \frac{\partial F(T)}{\partial J}. \end{aligned} \quad (23)$$

文献 [17] 中算出了 AB 合金的短程有序, 但其定义与这里的不一致, 经过换算后, 极为接近. 按照热力学公式, 熵

$$S = - \frac{\partial F(T)}{\partial T}, \quad (24)$$

内能

$$U = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[- \frac{1}{kT} F(T) \right], \quad (25)$$

比热

$$c = \frac{\partial U}{\partial T}. \quad (26)$$

在 $T > T_c$ 或 $T < T_c$ 段, 这些式子中分别用 $F_h(T)$ 和 $F_l(T)$ 算出相应于无序态和有序态的物理量. (23)–(26) 式的级数表达式均从略, 在 T_c 点 $\chi, \mathcal{S}, r, S, U$ 和 c 都不连续, T_c 点出现的潜热

$$Q = T_c \Delta S = \Delta U. \quad (27)$$

所有的数值计算均采用 Padé 近似式, 其结果如图 5—10 所示, 并简要地列成表 2 进行比较。表 2 中用仿化学法得到的数值取自文献 [9], 用菊池法得到的数值除 T_c 和 χ 取自文献 [10] 外, 其余的取自文献 [17], Monte Carlo 计算的数值取自文献 [18, 19]¹⁾。表 2 中符号 $\chi^+ \equiv \chi_h(t_c)$, $\chi^- \equiv \chi_l(t_c)$; r^+ , r^- ; c^+ 和 c^- 均同样定义。

表 2

	$t_c(kT_c/J)$	$Q(\Delta U)$	ΔS	$\Delta \mathcal{P}$	r^+	r^-	χ^+	χ^-	c^+	c^-
本 文	1.74	0.435J	0.25k	0.92	0.68	0.90	0.063/J	0.027/J	0.30k	1.10k
仿化学近似	1.46	0.456J	—	0.983	—	—	—	—	—	—
菊池近似	1.89	0.507J	0.268k	0.847	0.57	0.82	$\sim 0.061/J$	$\sim 0.010/J$	$\sim 0.25k$	$\sim 1.80k$
Monte Carlo 计算	1.76	$\sim 0.42J$	—	~ 0.90	—	—	—	—	—	—

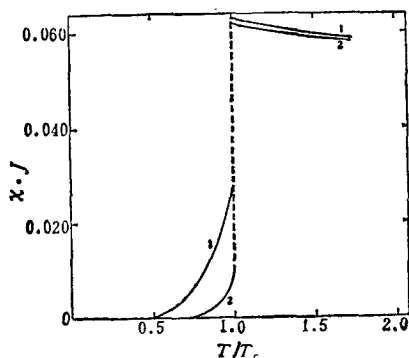


图 5 曲线 1 是本文级数展开的结果;

曲线 2 是菊池方法的结果;

注意到本文中的约化外场相当于一般文献中的 mH , 如将纵坐标写为 $\chi J/m^2$ 可能更便于对照

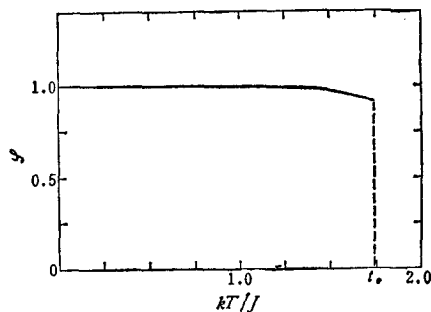


图 6

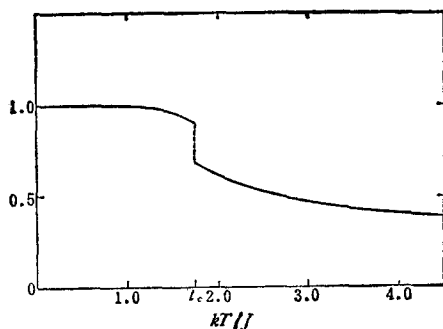


图 7

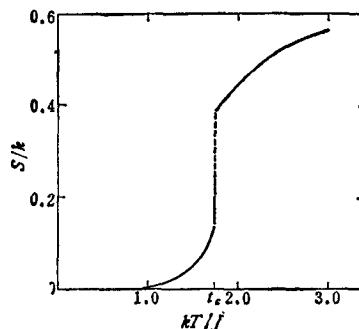


图 8

1) 有关这一方法的报道, 作者在本文写成后才见到。应该指出, 表 2 中 Monte Carlo 的数字计算结果与我们所得到的结果比两种近似方法所得的更为接近。

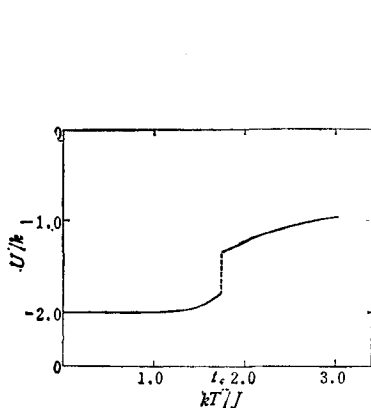


图 9

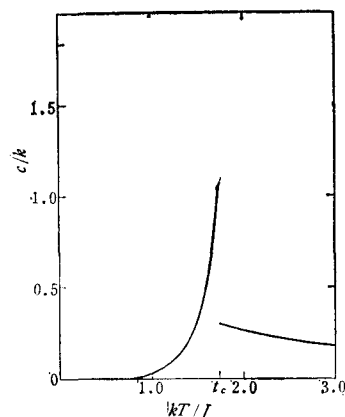


图 10

文献 [11] 取 χ_h 和 χ_l 的交点作为相变点, 得到 $t_c = 1.2$. 而文献 [12] 定义了一个代表长程有序的参量, 并以它的平均值趋于零的温度为相变点, 得到 $t_c = 1.81$. 我们都没有列入表 2 内, 因为他们都是假定相变属于二阶而进行计算的, 与本文相比较是不恰当的.

附录 $T_c(H=0)$ 为相对极大值的解析证明

如所周知, fcc 上反铁磁近邻相互作用 Ising 自旋 1/2 的系统受外场的影响, 在 $|H| < 4J$ 时, 低温下出现本文中讨论的 I 型反铁磁有序 ($|H| > 4J$ 开始在低温下出现 (+)(-) 的亚铁磁相; $|H| > 12J$ 则出现铁磁相). 这里只讨论 T_c 在 $H=0$ 附近的变化. 从简单的对称性考虑, $T_c(H=0)$ 只可能是极大值或极小值; 从物理的直观判断则应为极大值, 因为 $H=0$, $\langle \sum \sigma_i \rangle = 0$, α 和 β 位上 (+), (-) 自旋的分布是最相容的 (most compatible). 当然, 这一判断可能不被人接受. 在文献 [1] 374 页上由猜测画出的 T_c-H 示意图中 $T_c(H=0)$ 为极小, 这一猜测似乎受了 pt 点阵 (二维密堆积点阵) 的反铁磁态的 $T_c(H=0)=0$ 的影响. 最近由 Monte Carlo 方法^[13]算出的 T_c-H 图中, $T_c(H=0)$ 为极大. 我们在下面解析地证明, 物理直观的推断是正确的. 将 $F(T, H)$ 展开

$$F(T, H) = F(T_c, 0) + H \left. \frac{\partial F}{\partial H} \right|_{(T_c, 0)} + \frac{H^2}{2} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \right|_{(T_c, 0)} + (T - T_c) \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{(T_c, 0)} + O(H^3) + O(|T_c - T|^2), \quad (\text{A.1})$$

式中的 T_c 即为 $T_c(H=0)$, 反铁磁态在零场下,

$$\frac{\partial F}{\partial H} = M = 0, \quad -\frac{\partial^2 F}{\partial H^2} = \chi, \quad -\frac{\partial F}{\partial T} = S.$$

因此

$$F(T, H) = F(T_c, 0) - \frac{1}{2} \chi H^2 - S(T - T_c) + \dots \quad (\text{A.2})$$

上式对于高、低温展开均应有效. fcc 上 Ising 反铁磁相变点, 在零场和弱场下分别满足

$$F_h(T_c, 0) = F_l(T_c, 0), \quad F_h(T_c^H, H) = F_l(T_c^H, H),$$

故有

$$-\frac{H^2}{2} (\chi^+ - \chi^-) = (S^- - S^+) (T_c^H - T_c). \quad (\text{A.3})$$

由于 $\chi^+ - \chi^- > 0$, $S^- - S^+ < 0$, 得到 $T_c^H < T_c$, 即 $T_c(H=0)$ 为极大.

在文献 [8] 中早已指出: 外场的效应不仅使一部分自旋由反平行倒转为平行于场的方向, 而且也会妨碍亚点阵间实现反平行. 这就说明 H 由零增强, T_c 必然下降而不是上升. 现在看来, $T_c(H=0)$ 取极大这一论断不仅对于 sq , hc , sc , bcc 等点阵上的反铁磁二阶相变和排除了基态简并的 fcc 点阵上的反铁磁一阶相变是明白无误的, 而且也适用于 fcc 点阵上限于单层或多层的二维内有序化的反铁磁相.

参 考 文 献

- [1] C. Domb, M. S. Green (ed), Phase Transitions and Critical Phenomena, (1974), vol. 3, Chap. 6.
- [2] D. Chipman and B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **21**(1950), 696.
- [3] L. Muldower, *J. Appl. Phys.*, **22**(1951), 663.
- [4] C. N. Yang(杨振宁), Y. Y. Li(李荫远), *Chinese J. of Phys.*, **7**(1947), 59.
- [5] 同文献[1], Chap. 5, p. 286.
- [6] R. Kikuchi, H. Sato, *Acta Metallurgica*, **22**(1974), 1099.
- [7] P. C. Clapp, *Phys. Rev. Lett.*, **16**(1966), 687.
- [8] Yin-Yuan Li(李荫远), *Phys. Rev.*, **80**(1950), 457.
- [9] Yin-Yuan Li(李荫远), *J. Chem. Phys.*, **17**(1949), 449.
- [10] H. Sato, R. Kikuchi, AIP Conf. Proc. No. 10, Part I(1972), 505.
- [11] A. Danielian, *Phys. Rev.*, **133A**(1964), 1344.
- [12] D. D. Betts, C. J. Elliott, *Phys. Lett.*, **18**(1965), 18.
- [13] E. M. Лифшиц, *ЖЭТФ*, **11** (1941), 255; **14** (1944), 353.
- [14] F. Claro, G. D. Mahan, *J. Phys. C*, **10**(1977), L73.
- [15] C. Domb, *Adv. in Phys.*, **9**(1960), 147, cf. §3.6.
- [16] G. A. Baker, Essentials of Padé Approximants, (1975), Chap. 1.
- [17] N. S. Golosav *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**(1973), 1149; 1159.
- [18] M. K. Phani *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 577.
- [19] K. Binder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 811.

STATISTICAL THEORY OF TYPE I ANTIFERROMAGNETISM AND AB ALLOY SUPERLATTICE ON A FACE CENTERED CUBIC LATTICE — A SERIES EXPANSION METHOD

LIU ZHI-MING¹⁾ ZHANG FU-CHUN²⁾ XU WEN-LAN³⁾ LI YIN-YUAN (Y. Y. Li)

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The statistical theory of Type I antiferromagnetism of Ising spin $\frac{1}{2}$ with the nearest neighbor interaction— J on a face centered cubic lattice has been treated by the method of series expansion. The degeneracy of the ground state is eliminated by introducing a next nearest neighbor interaction $\sim 0^+$. The free energy function for the lower temperature ordered state is written in a series of $\exp(-4J/kT)$ and that for the higher temperature disorder state in a series of $\tanh(J/kT)$. Using Padé approximants, we have shown that the free energy curves of the two states cross at $T_c = 1.74J/k$, which clearly indicates the transition is of the first-order. The related physical quantities such as the long- and short-range order parameter, the internal energy, the entropy, the specific heat as well as the magnetic susceptibility were calculated following the variation of temperature. They all change abruptly at T_c and the latent heat $Q = T_c \Delta S = 0.44J$. It is proved that the theory of AB alloy superlattice, typically such as CuAuI, may be formulated with its free energy similar to that of type I antiferromagnetism. Consequently, the characteristics of the transition and the physical quantities obtained can be naturally applied to the superlattice problem. We have shown analytically that the T_c - H curve exhibits a maximum at $H=0$.

^{1) 2) 3)} Graduate students, Peking Graduate School, University of Science and Technology of China.