DOI:10.19789/j.1004-9398.2018.01.006

有限大蜂窝格子伊辛模型的边缘效应

王海钦[1] 南云程[2]

(1. 北京师范大学物理学系,北京 100875; 2. 中国科学院高能物理研究所,北京 100049)

摘 要

利用变分累积展开(VCE) 方法的一级近似求解有限尺寸的二维和圆筒形蜂窝结构铁磁耦合伊辛模型. 通过对自由能的计算,进而得到系统的自发磁化强度,临界温度,矫顽力及磁化率的表达式. 通过数值计算,对其结果进行了分析和讨论,得到了模型尺度对上述热力学量的影响规律. 并将有限尺寸的二维和圆筒形蜂窝结构铁磁耦合伊辛模型推广到无限大,发现当圆筒足够长时其热力学性质趋近于二维无限大蜂窝平面结构的热力学性质.

关键词: 伊辛模型,VCE 方法,石墨烯.

中图分类号: O469

近年来对单层石墨烯的磁性研究成为国内外的一大热点,尤其在发现通过半氢化方法可以在 graphane 中实现铁磁性[1]. 单层石墨烯是二维蜂窝结构,其磁学和热力学性质可利用二维伊辛模型来模拟. 当石墨烯的尺寸足够小的时候或卷曲成筒状或球状结构时[2-6],边缘效应将会发生作用,这给理论研究带来困难. 这是因为有限尺寸的二维伊辛模型的求解很困难,例如格林函数方法[7],它虽然是一个有效的工具,但计算难度和计算量都很大. 但是随着微纳制作技术的进步,有限尺寸的材料越来越多,研究边缘效应的影响自然也变得越来越重要,迫切需要处理边缘效应有效而便捷的理论方法. 变分累积展开(VCE) 方法是处理有限伊辛模型的有效方法,虽然它也是近似方法,但是能把边界效应考虑进去. VCE 方法起初仅限于计算有限模型的临界点[8],随着近似级数的增加,精确度不断增加,最后可以逼近严格解. 其中一级近似精确度被证明与平均场近似一致,这在许多场合是够用了. VCE 方法后来被推广到在更宽的温区内计算各种热力学量[9],用的就是一级近似,这使得 VCE 方法成为用途更加广泛的工具. 本文利用 VCE 方法对有限宽、无限大的二维伊辛模型的热力学性质进行研究,并尝试得到其自发磁化强度、临界温度、矫顽力等热力学量的定性变化规律. 这为了解单层石墨烯和碳纳米管相应物理量的性质以及它们之间的关系提供一个参考.

收稿日期: 2017-01-06

1 计算方法

VCE(variational cumulant expansion) 方法,又叫变分累积展开法. 基本计算过程如下: 统计物理中正则系综的配分函数可以写为:

$$Z = \sum_t e^{-E_t/k_B T} = Z_0 < e^{S_t - S_0} >_0, \quad (1)$$

其中: $\sum_t$ 表示对所有存在的状态求和,$S_t = -\frac{E_t}{k_B T}$, k_B 是玻尔兹曼常数,S_0 是试探波函数,其具体的形式依赖于具体的问题. $Z_0 = \sum_t e^{S_0}$, $< O >_0$代表力学量 O 的累积平均, 定义为

$$< O >_0 = \frac{1}{\sum_t e^{S_0}} \sum_t e^{S_0} O. \quad (2)$$

因此自由能 F 写成:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln Z_0 - k_B T \ln < e^{S - S_0} >_0. \quad (3)$$

选择合适的 S_0 使 $S - S_0$ 为小量则可将(3) 展开为

$$F = F_0 - k_B T \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-1)^{v-1}}{v!} < \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (S - S_0)^n \right]^v >_0, \quad (4)$$

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

其中: $F_0 = -k_B T \ln Z_0$, 一级近似时忽略(4) 中高阶项得到

$$F_1 = F_0 - k_B T < S - S_0 >_0. \tag{5}$$

N 个格点的伊辛模型哈密顿量为:

$$\boldsymbol{H} = -J_A \sum_{\langle i,m \rangle}^{i,m \in A} S_i S_m - \mu_0 \boldsymbol{B} \sum_i^{i \in A} S_i. \tag{6}$$

本文只讨论铁磁耦合($J_A > 0$) 的情况. μ_0 代表一个格点的磁矩, $\boldsymbol{B}$ 是外加磁场. 用 VCE 方法求解伊辛模型, 试探波函数选为:

$$S_0 = \xi \sum_i^{i \in A} S_i, \tag{7}$$

其中: ξ 代表变分参数; $\sum_i^{i \in A}$ 表示在 A 晶格中求和, 在这里 A 晶格指整个晶格结构.

根据(7) 式得:

$$Z_0 = \sum_t e^{\xi \sum_i^{i \in A} S_i} = \sum_t \prod_i^A e^{\xi S_i} = \prod_t^A (e^{\xi} + e^{-\xi}) = (2\cosh\xi)^{N_A},$$

其中 N_A 代表 A 晶格上原子总数, 则

$$F_0 = -k_B T N_A \ln(2\cosh\xi). \tag{8}$$

把(6) 式代入(1) 式中:

$$k_B T < S - S_0 >_0 = < J_A \sum_{\langle i,m \rangle}^{i,m \in A} S_i S_m + \mu_0 \boldsymbol{B} \sum_i^{i \in A} S_i - k_B T \xi \sum_i^{i \in A} S_i >_0.$$

根据(2) 中 $< O >_0$ 的定义:

$$k_B T < S - S_0 >_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_t (J_A \sum_{\langle i,m \rangle}^{i,m \in A} S_i S_m e^{\xi \sum_i^{i \in A} S_i} + \mu_0 \boldsymbol{B} \sum_i^{i \in A} S_i e^{\xi \sum_i^{i \in A} S_i} - k_B T \xi \sum_i^{i \in A} S_i e^{\xi \sum_i^{i \in A} S_i}) =$$

$$J_A (\tanh\xi)^2 \sum_{\langle i,m \rangle}^{i,m \in A} A + \mu_0 \boldsymbol{B} \tanh\xi \sum_i^{i \in A} A - k_B T \xi \tanh\xi \sum_i^{i \in A} A, \tag{9}$$

其中: 最近邻对数 $\sigma_A = \sum_{\langle i,m \rangle}^{i,m \in A} A$, 所有原子数 $N_A = \sum_i^{i \in A} A$. 把(8) 和(9) 代入(5) 式, 得到在顺磁情况下的自由能表达式:

$$F_1 = -k_B T N_A \ln(2\cosh\xi) - J_A (\tanh\xi)^2 \sigma_A - \mu_0 \boldsymbol{B} \tanh\xi N_A + k_B T \xi \tanh\xi N_A. \tag{10}$$

热力学平衡时自由能取极小值, 应用变分原理

$$\frac{\partial F_1}{\partial \xi} = 0, \frac{\partial^2 F_1}{\partial \xi^2} > 0 (\text{极值条件}), \tag{11}$$

同时, 令 $\frac{\sigma_A}{N_A} = P_A$ 得:

$$\xi = \frac{2J_A}{k_B T} P_A \tanh\xi + \frac{\mu_0 \boldsymbol{B}}{k_B T}. \tag{12}$$

根据热力学公式, 代入公式(10) 得到系统磁化强度:

$$\frac{m}{\mu_0} = -\frac{1}{N_A} \frac{\partial F_1}{\partial \boldsymbol{B}} = \tanh\xi. \tag{13}$$

利用(12) 和(13) 两式可以计算 $\boldsymbol{B} = 0$ 时的自发磁化. 如果外场 $\boldsymbol{B}$ 不为 0, 可以得到磁化公式. 为此画出外场随变分参数 ξ 的变化情况, 如图 1 所示.

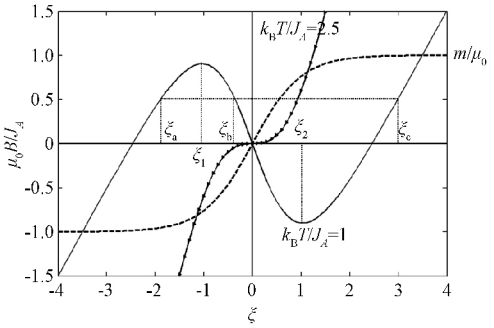


图 1　磁化强度、外场随变分参数 ξ 的关系, 取 d 模型, $P_A = 2.5$, $k_B T/J_A = 1, 2.5$

为了简单清晰, 本文中所指的温度 T 统一指 $k_B T/J_A$, 表示一个无量纲的数. 由图 1 可知, 在温度 $T = 1$ 时, 当外场 $\mu_0 \boldsymbol{B}/J_A$ 逐渐增大时, 可以得到 ξ 的符号分别为负负正的 ξ_a、ξ_b、ξ_c 三个值, 其中在 ξ_1 与 ξ_2 之间的负数 ξ_b 无意义. 另外, 对于在 ξ_1 到 ξ_2 的范围内显示 $\frac{dm}{d\boldsymbol{B}} < 0$, 这对于铁磁相是不可能的, 这一段也是变分原理不允许的[8]. 所以有意义的是 ξ_a 和 ξ_c, 其中一正一负分别表示与外场同向和反向的磁化, 当外场逐渐增大到某一值时, 公式(13) 将只给出一个值, 这个临界的外场就是矫顽力. 如图 1 所示, 在临界点时外场为极大值, 利用(12) 式, 令 $\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial \xi} = 0$ 得到此时的变分参数 ξ, 代入(12) 式中即可得到矫顽力 $\boldsymbol{B}_c$ 的表达式:

$$\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial \xi} = \frac{k_B T}{\mu_0} \left(1 - \frac{2J_A}{k_B T} P_A \frac{1}{(\cosh\xi)^2}\right) = 0, \tag{14}$$

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$\xi_C = \xi_1 = \frac{1}{2}\ln\left[\frac{4J_AP_A}{k_BT} - 1 + 2\sqrt{\frac{2J_AP_A}{k_BT}\left(\frac{2J_AP_A}{k_BT} - 1\right)}\right], \quad (15)$$

$$B_c = \boldsymbol{B}(\xi_C) = \frac{k_BT}{\mu_0}\left(\xi_C - 2\frac{J_A}{k_BT}P_A\tanh\xi_C\right), \quad (16)$$

这就是矫顽力的表达式.

利用(12)和(13)两式可得到磁化率的公式. 由定义:

$$\chi_0 = \frac{\partial m}{\partial \boldsymbol{B}} = \frac{\partial m}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial \boldsymbol{B}},$$

$$\frac{\partial m}{\partial \xi} = \frac{\mu_0}{(\cosh\xi)^2},$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial \xi} = \frac{k_BT}{\mu_0}\left(1 - \frac{2J_A}{k_BT}P_A\frac{1}{(\cosh\xi)^2}\right),$$

则系统磁化率为:

$$\chi_0 = \frac{\frac{\mu_0^2}{k_B(\cosh\xi)^2}}{T - P_A\frac{2J_A}{k_B(\cosh\xi)^2}} = \frac{C}{T-\Delta},$$

其中: $C = \frac{\mu_0^2}{k_B(\cosh\xi)^2}$, $\Delta = P_A\frac{2J_A}{k_B(\cosh\xi)^2}$.

由于磁化率是在临界点之上,根据公式(12)的数学意义,因为在居里温度及其更高温度,$\xi = 0$,所以 $\cosh\xi = 1$ 则:

$$\chi_0 = \frac{C}{T-\Delta}, \quad (17)$$

其中: $C = \frac{\mu_0^2}{k_B}$, $\Delta = P_A\frac{2J_A}{k_B}$.

2 有限二维蜂窝结构伊辛模型的数值计算

2.1 有限单层蜂窝结构的分类

根据不同的边缘结构可将蜂窝结构分为如下四种情况,分别如图 2(a)、2(b)、2(c)和 2(d)所示.

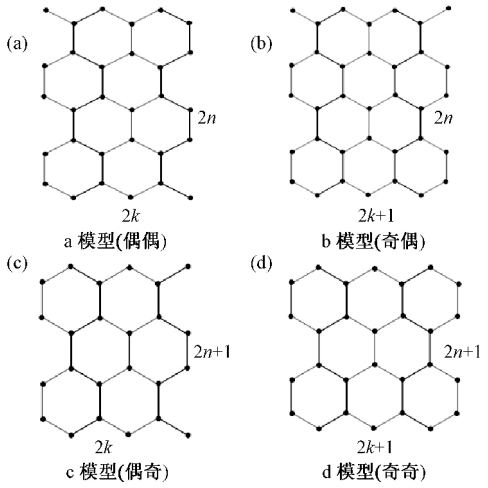


图 2 单层蜂窝结构四种情况

如上图,以 a 模型(偶偶)为例,从蜂窝格子中心来看,设横向有 $2k$ 个蜂窝,纵向有 $2n$ 个蜂窝,这类结构,简称 a 模型(偶偶). 其中黑点代表格点,上图中当 $k=1, n=2$,表示横向有 2 个蜂窝,纵向有 4 个蜂窝,同理,b 模型、c 模型和 d 模型以此类推. 对四种模型的最近邻对数 σ_A、格点总数 N_A、平均格点配位数 P_A 分别计算可得如下一览表.

表 1 四种模型的 σ_A、N_A、P_A 一览表

	a 模型(偶偶)	b 模型(奇偶)	c 模型(偶奇)	d 模型(奇奇)
σ_A	$12nk + 4n + 4k + 1$	$12nk + 7n + 4k + 2$	$12nk + 4n + 10k + 3$	$12nk + 7n + 10k + 6$
N_A	$(4k+2)(2n+1)$	$(4k+3)(2n+1)$	$(4k+2)(2n+2)$	$(4k+3)(2n+2)$
$P_A = \frac{\sigma_A}{N_A}$	$\frac{12nk+4n+4k+1}{(4k+2)(2n+1)}$	$\frac{12nk+7n+4k+2}{(4k+3)(2n+1)}$	$\frac{12nk+4n+10k+3}{(4k+2)(2n+2)}$	$\frac{12nk+7n+10k+6}{(4k+3)(2n+2)}$

2.2 热力学量的数值计算

利用公式(12)和(13)两式,取外场为零,数值计算得到自发磁化曲线如图 3 所示. 首先,分析四种蜂窝模型自发磁化性质的共性. 所有曲线在一定温区都有不为零的值,说明这些结构都有自发磁化. 同时,对每一个结构,自发磁化都随着温度的升高而降低,最终为零,这时的温度就是临界点(即居里点). 这是由于温度升高,热运动使自旋由有序趋于无序的结果[4]. 四种结构还有一个共同点,随着结构的增大,自发磁化都在增大,临界点也在升高,而且最终的临界点都趋于相同值 3. 这是由于尺寸增大造成原子数增加,处于边缘的原子数按线性规律增加,内部原子按平方规律增加,造成平均配位数增加,最终使得边缘效应小到可以忽略. 这个最终临界点 3 正是无限大蜂窝结构的配位数,这个结果与平均场近似一致[5].

为了深入了解蜂窝模型的其他性质,我们选取 d 模型为研究对象. 图 4 给出了蜂窝结构 d 模型在不同尺度($n=k=1$、$n=k=2$、$n=k=3$ 和 n、k 为无限大)时矫顽力 $\mu_0\boldsymbol{B}/J_A$ 随温度 T 的变化曲线. 可以

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

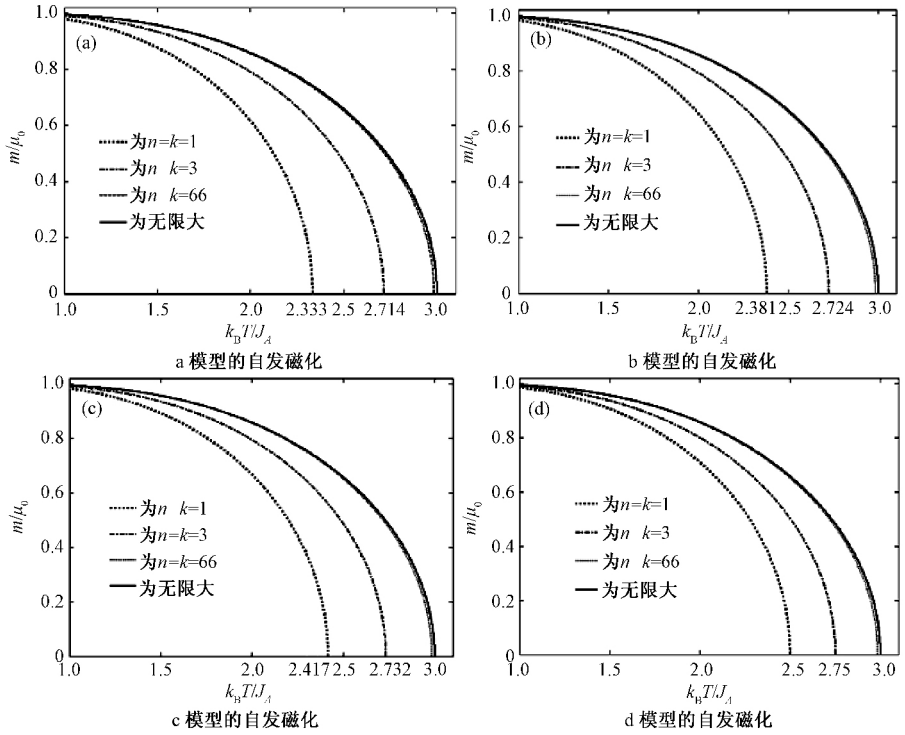


图 3　单层有限蜂窝结构自发磁化,其中(a) 、(b) 、(c) 、(d) 分别对应图 2 中的(a) 、(b) 、(c) 、(d) 四种结构

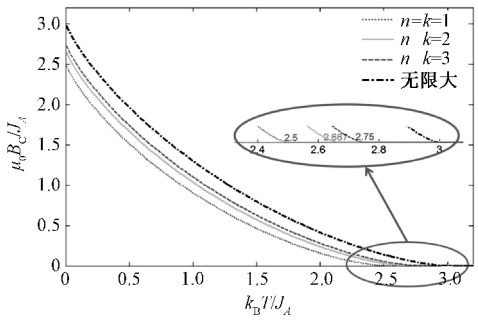


图 4　蜂窝结构 d 模型矫顽力 $\mu_0 B_C/J_A$ 随 k_BT/J_A 的变化,分别取 $n=k=1$、$n=k=2$、$n=k=3$ 和 n、k 为无限大时

由图中内插图看出,当二维尺寸一定时,矫顽力随温度的升高而减小,最终为零,这时的温度正达居里点. 原因是温度越高,磁化强度越小,越容易受到磁场的影响[5]. 温度到达居里点时,自发磁化消失,系统从铁磁相变为顺磁相,磁滞曲线的面积为 0[9],矫顽力为 0. 此外可看到,二维尺寸越小,$\mu_0 \boldsymbol{B}/J_A - k_BT/J_A$ 曲线越下凹,变化越快,且温度相同,二维尺寸越大时,矫顽力越大.

3　无限大二维平面与无限大圆筒形伊辛模型比较

有限大蜂窝状圆筒伊辛模型的推导和计算同二维平面一样,同样推广到无限大模型.

当模型尺寸较小时,边缘原子多. 这些边缘原子的最近邻原子相对较少,当然耦合成铁磁相的“束缚力”就较小,整个系统就不稳定,自发磁化易遭破坏; 当模型尺寸趋于无限大时,结构铁磁耦合较强,临界点就高. 此时边缘原子比例可以忽略,边缘效应逐渐消失. 如图 5 显示,两条曲线高度重合,并且临界点相同. 因为模型尺寸无限大时,边缘效应逐渐消失,此时圆筒就相当于一个无限大二维平面.

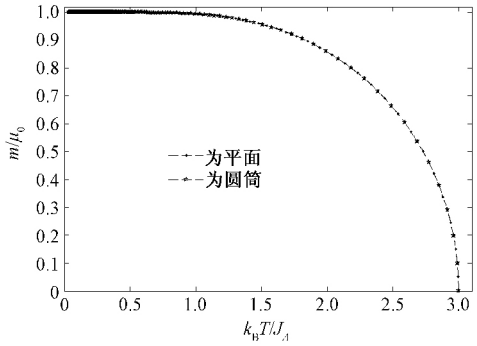


图 5　无限大二维平面和圆筒的自发磁化

图 6 中曲线 a 是无外场的自发磁化曲线. 特别值得注意的是曲线 e、f 和 g,它们加的是反向磁场. 首先看到的是,在一个温度下这些曲线可能给出两个数值,说明数学上有两个解. 第一个数值表示温度升高磁化强度下降,这是合理的. 另一个较低的数值显示

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

相反的规律,这不符合物理规律,须舍弃;第二,尽管较高的数值曲线段是合理的磁化强度,但是仍被外场压制而降低了;第三,对于某一曲线,当温度升高到一定数值时,两个解重合,过了这个点就没有解了. 这说明正向磁化强度没有了. 曲线 e、f 和 g 对应的反向图就分别是曲线 b、c 和 d 关于温度轴的镜面反射图. 换句话说,曲线 e、f 和 g 的最右端就是矫顽力.

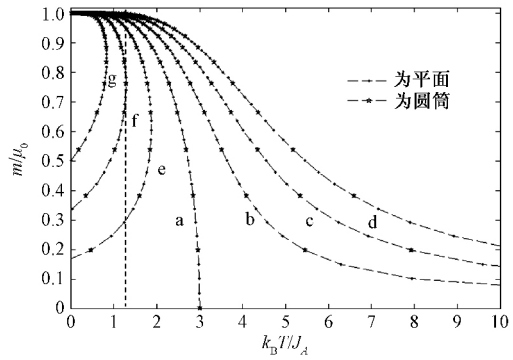


图 6 无限大二维平面和圆筒的磁化强度随外场的变化曲线,图中曲线 a、b、c、d、e、f 和 g 分别对应 $\mu_0 \boldsymbol{B}/J_A$ =0、0.5、1、1.5、-0.5、-1 和 -1.5

利用公式(16)计算矫顽力得到曲线如图 7 所示. 可得到二维无限大平面和圆筒的曲线高度重合,原因是两个模型在趋于无限大时,平均配位数相等,使得磁化强度被矫正的程度一样.

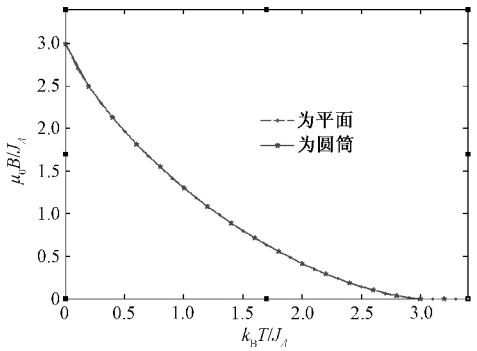


图 7 矫顽力随温度的变化关系

当磁化强度达到饱和值时,减小磁化场,磁化强度的变化滞后于外场的变化;当外场减小到零时,磁场强度并不为零;当反向磁场增大到 $\mu_0 \boldsymbol{B}/J_A$ 时,磁场强度立刻减小到零,形成一支曲线. 磁场减小并再反向时,得到另一支曲线,共同组成磁滞回线. 而极限磁滞回线上的 $\mu_0 \boldsymbol{B}/J_A$ 称为矫顽力. 随着温度的升高,磁滞回线宽度越来越窄. 当温度在临界温度之上时,磁滞现象消失,产生的曲线呈顺磁性. 当温度在临界温度之上时,铁磁体从铁磁相变成顺磁铁,发生了二级相变. 因此,磁滞回线宽度消失,变成一条曲线. 且两个无限大模型的磁滞回线高度重合. 综上所述,无限大二维平面和无限大的圆筒模型各热力学性质基本相似.

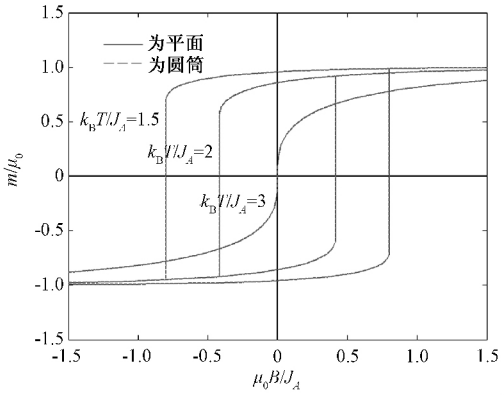


图 8 k_BT/J_A = 1.5, 2, 3 时二维无限大平面和圆筒的磁滞回线

4 总 结

本文通过 VCE 方法,得到二维有限蜂窝结构铁磁耦合伊辛模型的自由能等各热力学量的表达式. 以单层蜂窝状结构的四种模型为基础,对其自发磁化强度进行分析与比较,得到了尺寸对于热力学性质的影响规律. 系统的二维限度越大,居里点越大,且不超过该晶格结构的配位数. 比较了无限大二维平面和无限大圆筒模型的各热力学性质,得到无限大的二维石墨烯结构和单层碳纳米管的热力学性质基本相似.

参 考 文 献

[1] Zhou J, Wang Q, Sun Q, et al. Ferromagnetism in semihydrogenated graphene sheet [J]. Nano Lett, 2009, 9(11): 3867 - 3870.

[2] 王继芬,谢华清,辛忠. 直径对单壁碳纳米管热力学性质影响的理论研究[J]. 上海第二工业大学学报, 2012, 29(2): 75 - 79.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[3] Mao L, Yuan R, Chai Y Q, et al. Multi-walled carbon nanotubes and Ru(bpy) (3) (2 +) /nano-Au nano-sphere as efficient matrixes for a novel solid-state electrochemiluminescence sensor [J]. Talanta, 2010, 80(5) : 1692 - 1697.
[4] 林征. 石墨烯能带的 Wannier 函数方法 [D]. 浙江: 浙江师范大学, 2013: 3 - 69.
[5] 郭维, 荣铮. 层间反铁磁耦合磁性多层膜结构的统计模型 [J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2005, 26(1) : 29 - 37.
[6] 周云松, 区晓峰, 林多梁. 磁性合金膜相图的 VCE 计算方法 [J]. 物理学报, 1999, 48(10) : 1944 - 1949.
[7] 米斌周. 单壁磁性纳米管的自旋波谱 [J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2011, 32(4) : 24 - 28.
[8] 周云松, 陈金昌, 林多梁. 多层伊辛模的磁学性质 [J]. 物理学报, 2000, 49(12) : 2477 - 2481.
[9] Zhou Y S, Chen J C, Rong Z, et al. Effects of interlayer coupling in a magnetic trilayer system [J]. Physics Letters A, 2002, 298(4) : 287 - 292.

The Edge Effect of Finite Honeycomb Lattice Ising Model

Wang Haiqin[1]　Nan Yuncheng[2]

(1. Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing　100875;
2. Institute of High Energy Physics Chinese Academy of Sciences, Beijing　100049)

Abstract

The two-dimensional Ising model and the cylindrical Ising model composed of honeycomb structure with finite size were solved by means of the variational cumulant expansion (VCE) method. In the ferromagnetic coupling condition, the analytical expressions of the spontaneous magnetization, the critical temperature, the coercive force, and the magnetic susceptibility were acquired via the free energy expression achieved in one-order approximation. The numerical calculation results were discussed and the dependences of these thermodynamics quantities on the model size were obtained. The limited size of the planar and cylindrical cellular structure of ferromagnetic coupling Ising model were promoted to infinite. When the cylinder was long enough, it can be found that the thermodynamic properties of the cylindrical Ising model tended to be the thermodynamic properties of nearly two-dimensional infinite planar cellular structure.

Key words: Ising model, variational cumulant expansion, graphene.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net