

© 2023 г.

С. В. Сёмкин*, В. П. Смагин*

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ, ЭНТРОПИЯ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ ИЗИНГА РАЗБАВЛЕННОГО МАГНЕТИКА

Рассмотрена одномерная модель Изинга (цепочка) с взаимодействием только между ближайшими соседями и со случайным немагнитным разбавлением. Найдено точное значение свободной энергии такой цепочки, как функция концентрации примеси, температуры и внешнего магнитного поля. Как функции этих параметров для случая антиферромагнитного взаимодействия в цепочке найдены удельная намагниченность, среднее значение произведения соседних спинов и энтропия. Исследована остаточная энтропия системы.

Ключевые слова: модель Изинга, разбавленный антиферромагнетик, магнитные фрустрации.

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf10555>

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], [2], что критическое поведение разбавленных или аморфных магнетиков может сильно отличаться от критического поведения магнетиков, имеющих трансляционную симметрию решетки. Однако даже для простых моделей магнетика с разбавлением, например для модели Изинга с немагнитными примесями, не удается построить точного решения для плоских или объемных решеток. Поэтому часто рассматриваются одномерные модели магнетиков [3]–[6].

В настоящей работе получено точное решение для одномерной модели Изинга с неподвижными, хаотично расположенными (вмороженными) немагнитными примесями. Это точное решение основано на представлении статистической суммы разбавленной цепочки в виде произведения статсумм изолированных отрезков цепочки различной длины. Для вычисления статистических сумм этих отрезков в работе использован метод несимметричной трансфер-матрицы [3], в отличие от метода, использованного в работе [6].

В одномерной модели Изинга не наблюдается фазовый переход при конечной температуре [3], а при любом разбавлении одномерная цепочка Изинга с взаимодействием только между ближайшим соседями распадается на не связанные между собой

*Владивостокский государственный университет, Владивосток, Россия.
E-mail: Li15@rambler.ru

отрезки магнитных атомов конечной длины. То есть в разбавленной одномерной модели Изинга нет ни магнитного, ни концентрационного переходов. Но при низких концентрациях магнитных атомов или связей (меньших, чем порог протекания [1]) разбавленная модель Изинга на любой решетке также является совокупностью конечных фрагментов этой решетки, и нахождение термодинамических средних так или иначе сведется к усреднению по ансамблю таких конечных фрагментов.

Целью настоящей работы является вычисление свободной энергии разбавленной цепочки Изинга при любых значениях температуры, внешнего магнитного поля, концентрации магнитных связей и для любого значения константы обменного взаимодействия. Кроме того, целью работы является исследование магнитных, термодинамических и фрустрационных свойств данной модели.

2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ ИЗИНГА С НЕМАГНИТНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ

Рассмотрим одномерный магнетик (цепочку) Изинга с взаимодействием только между ближайшими соседями. Допустим, что некоторые связи случайным образом разорваны, например с помощью неподвижных немагнитных примесей, так что вероятность обнаружить магнитную связь между атомами в соседних узлах равна b , а вероятность того, что связь окажется разорванной, равна $1 - b$. При таком разбавлении цепочка разбивается на отрезки магнитных атомов разной длины, разделенные немагнитными связями. Статистическая сумма такой цепочки длины N имеет вид

$$Z_N = Z_1^{N_1} \times Z_2^{N_2} \times \dots \times Z_m^{N_m}, \quad (1)$$

где N_n – количество отрезков длиной n , Z_n – статистическая сумма такого отрезка, $N = \sum n N_n$. Свободная энергия при температуре T в расчете на один магнитный атом $f = -kT(\ln Z_N)/N$, где k – постоянная Больцмана. Из (1) получим

$$-\frac{f}{kT} = \sum_n \frac{n N_n}{N} \frac{\ln Z_n}{n}.$$

При $N \rightarrow \infty$ отношение $n N_n/N$ стремится к p_n – вероятности того, что произвольно взятый магнитный атом принадлежит отрезку длиной n спинов. Таким образом, при $N \rightarrow \infty$

$$-\frac{f}{kT} = \sum_n p_n \frac{\ln Z_n}{n}. \quad (2)$$

Очевидно, что $p_n = nb^{(n-1)}(1-b)^2$, а статистическую сумму для отрезка из n изинговских спинов $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ вычислим следующим образом:

$$Z_n = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \exp\left(K \sum_i^{n-1} \sigma_i \sigma_{i+1} + h \sum_i^n \sigma_i\right) = \Phi_n(+1) + \Phi_n(-1), \quad (3)$$

где

$$\Phi_n(\sigma_n) = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_{n-1}} \exp\left(K \sum_i^{n-1} \sigma_i \sigma_{i+1} + h \sum_i^n \sigma_i\right).$$

Здесь $K = J/kT$ (J – обменный интеграл (обменная энергия)), T – температура, $h = H/kT$ (H – внешнее поле). Эти безразмерные параметры имеют простой смысл: K показывает отношение энергии обменного взаимодействия к тепловой энергии, а h – отношение энергии взаимодействия спина с внешним полем к тепловой энергии.

Для функции $\Phi_n(\sigma)$ можно составить рекуррентные соотношения, которые удобно представить в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} \Phi_n(+1) \\ \Phi_n(-1) \end{pmatrix} = \mathbf{V} \begin{pmatrix} \Phi_{n-1}(+1) \\ \Phi_{n-1}(-1) \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где

$$\begin{pmatrix} \Phi_1(+1) \\ \Phi_1(-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^h \\ e^{-h} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V} = \begin{pmatrix} e^{(K+h)} & e^{-K+h} \\ e^{(-K-h)} & e^{(K-h)} \end{pmatrix},$$

т. е. \mathbf{V} – несимметричная трансфер-матрица [3]. Таким образом,

$$\begin{pmatrix} \Phi_n(+1) \\ \Phi_n(-1) \end{pmatrix} = \mathbf{V}^{n-1} \begin{pmatrix} e^h \\ e^{-h} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАЗБАВЛЕННОЙ ЦЕПОЧКИ ИЗИНГА

Зная свободную энергию магнетика как функцию температуры T , внешнего поля H и обменной энергии J , можно выразить намагниченность $m = \langle \sigma_i \rangle$, внутреннюю энергию u , энтропию s и среднее значение произведения соседних спинов $v = \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle$ (в расчете на один магнитный атом) следующим образом [7]:

$$m = -\frac{\partial f}{\partial H}, \quad u = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{f}{T} \right), \quad s = -\frac{\partial f}{\partial T}, \quad v = -\frac{\partial f}{\partial J}. \quad (6)$$

Переходя к переменным K и h и обозначив $\alpha = -f/kT = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln Z_N}{N}$, получим

$$m = \frac{\partial \alpha}{\partial h}, \quad v = \frac{\partial \alpha}{\partial K}, \quad \frac{s}{k} = \alpha - (hm + Kv), \quad u = -kT(hm + Kv). \quad (7)$$

Собственные числа λ_1 и λ_2 матрицы \mathbf{V} находятся из соответствующего характеристического уравнения:

$$\lambda_{1,2} = e^K \operatorname{ch} h \pm R, \quad R = \sqrt{e^{2K} \operatorname{ch} h + e^{-2K}}, \quad (8)$$

т. е. такие же, как и у симметризованной трансфер-матрицы цепочки Изинга [3]. Вычислив собственные векторы матрицы \mathbf{V} , соответствующие собственным числам λ_1 и λ_2 , и построив из них диагонализующую матрицу \mathbf{R} , представим \mathbf{V} в виде

$$\mathbf{V} = \mathbf{R} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \mathbf{R}^{-1},$$

а матрицы \mathbf{R} и \mathbf{R}^{-1} представим в тригонометрической форме:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & -\sin \varphi_2 \\ \sin \varphi_1 & \cos \varphi_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}^{-1} = \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & \sin \varphi_2 \\ -\sin \varphi_1 & \cos \varphi_2 \end{pmatrix},$$

где φ_1 и φ_2 принадлежат интервалу от 0 до $\pi/2$ и находятся из условий

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \lambda_1 e^{K-h} - e^{2K}, \quad \operatorname{ctg} \varphi_2 = e^{2K} - \lambda_2 e^{K-h}, \quad \Delta = \cos(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (9)$$

Отсюда статистическую сумму Z_n для отрезка из n спинов найдем в следующем виде:

$$\begin{aligned} Z_n &= \lambda_1^{n-1} (A_1 + A_2 \delta^{n-1}), \quad \delta = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \\ A_1 &= \frac{1}{\Delta} (e^h \cos \varphi_2 + e^{-h} \sin \varphi_2) (\cos \varphi_1 + \sin \varphi_1), \\ A_2 &= \frac{1}{\Delta} (e^h \sin \varphi_1 - e^{-h} \cos \varphi_1) (-\cos \varphi_2 + \sin \varphi_2). \end{aligned}$$

Выражения для коэффициентов $A_{1,2}$ можно упростить, используя (8) и (9):

$$A_{1,2} = \operatorname{ch} h \pm \frac{1 + e^{2K} (\operatorname{sh} h)^2}{R e^K}. \quad (10)$$

Свободная энергия всей системы (в расчете на один атом)

$$f = -kT \left(b \ln \lambda_1 + (1-b)^2 \sum_{n=0}^{\infty} b^n \ln(A_1 + A_2 \delta^n) \right). \quad (11)$$

При $h = 0$ расчеты значительно упрощаются. Трансфер-матрица \mathbf{V} становится симметричной, а ее собственные векторы – ортогональными. Собственные числа $\lambda_1 = 2 \operatorname{ch} K$, $\lambda_2 = 2 \operatorname{sh} K$. Свободная энергия (11) становится равной

$$f_0 = -kT (b \ln \operatorname{ch} K + \ln 2). \quad (12)$$

Этот результат (12) можно получить непосредственно, используя высокотемпературное представление статистической суммы разбавленной решетки Бете (в частности, линейной цепочки) в дуализме Крамерса–Ванье [3]. Используем представление статсуммы магнетика Изинга в виде

$$Z_N = (\operatorname{ch} K)^{N_b} \sum \left(\prod (1 + \sigma_i \sigma_j \operatorname{th} K) \right),$$

где суммирование проводится по всем N спином решетки, а произведение – по N_b связям. Тогда, учитывая, что в любой решетке Бете отсутствуют замкнутые пути, получим

$$\frac{\ln Z_N}{N} = \frac{N_b}{N} \ln(\operatorname{ch} K) + \ln 2,$$

что при $N_b/N = b$ эквивалентно (12).

Таким образом, термодинамические функции разбавленной цепочки Изинга находятся по формулам (7), в которых

$$\alpha = b \ln \lambda_1 + (1-b)^2 \sum_{n=0}^{\infty} b^n \ln \left((1 + \delta^n) \operatorname{ch} K + (1 + \delta^n) \frac{1 + e^{2K} (\operatorname{sh} h)^2}{R e^K} \right), \quad (13)$$

где $\delta = \lambda_2/\lambda_1$, значения $\lambda_{1,2}$ и R определяются из (8), а при дифференцировании по h и K следует учесть, что

$$\frac{\partial \delta}{\partial h} = -2 \frac{e^K \operatorname{sh} K}{R} \delta, \quad \frac{\partial \delta}{\partial K} = 2 \frac{e^K \operatorname{sh} K}{R} \frac{e^{-2K}}{e^{2K} - e^{-2K}} \delta.$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

По формулам (7) и (13) можно рассчитать термодинамические функции для любой разбавленной цепочки Изинга как для $J > 0$, так и для $J < 0$, т. е. и для ферромагнитного, и для антиферромагнитного типов взаимодействия. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только антиферромагнитного случая $J < 0$, поскольку именно в этом случае система имеет наиболее интересные особенности [8], [9]. На рис. 1 показан график удельной намагниченности $m = \langle \sigma_i \rangle$ (кривая I) в зависимости от внешнего поля (в единицах $|J|$) при $J < 0$. График построен для низкой температуры $|K| = 25$, поскольку для таких температур явно виден “ступенчатый” характер зависимости $m(H)$; при увеличении температуры ступеньки сглаживаются. Поведение намагниченности $m(H)$ при $T \rightarrow 0$ можно найти непосредственно из выражений, следующих из (7) и (13), переходя к соответствующему пределу. Однако величины и положения ступенек на рис. 1 легко понять, рассмотрев намагниченности в основном состоянии. Первая ступенька на кривой I соответствует значению поля $H \in (0; |J|)$. Напомним, что разбавленная цепочка рассматривается как ансамбль линейных фрагментов магнитных атомов длиной n , присутствующих в этом ансамбле с вероятностью p_n ; соответственно все удельные величины для разбавленной цепочки вычисляются как средние по такому ансамблю с весами $p_n = nb^{n-1}(1-b)^2$. Следовательно, при значениях поля $H \in (0; |J|)$ вклад в намагниченность основного состояния фрагментов с четной длиной n равен нулю, а фрагменты с нечетной длиной имеют среднюю (на атом фрагмента) намагниченность в основном состоянии $1/n$. Поэтому значение намагниченности m_1 на первой ступеньке кривой I равно

$$m_1 = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{p_{2k+1}}{2k+1} = (1-b)^2 \sum_{k=0}^{\infty} b^{2k} = \frac{1-b}{1+b}. \quad (14)$$

Вторая ступенька кривой I соответствует значениям внешнего поля в интервале $H \in (|J|; 2|J|)$. Значение намагниченности m_2 на этой ступеньке можно вычислить, учитывая, что вклад в намагниченность основного состояния в этом интервале полей вносят фрагменты как с нечетной, так и с четной длиной,

$$m_2 = \frac{1-b}{1+b}(1+2b). \quad (15)$$

Третья ступенька кривой I соответствует значениям $H > 2|J|$. В этом интервале все спины ориентированы в направлении поля, следовательно, намагниченность в основном состоянии $m_3 = 1$. Рассуждая аналогично, можно интерпретировать ступеньки на кривой II, которая показывает зависимость от внешнего поля величины $v = \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle$ при низких температурах. Значение v_1 на первой ступеньке этой кривой соответствует $H \in [0; |J|)$ и равно $v_1 = -b$. При $H \in (|J|; 2|J|)$ имеем $v_2 = b(1-3b)/(1+b)$, а при $H > 2|J|$ имеем $v_3 = b$.

Зависимость энтропии системы от величины внешнего поля показана на рис. 2. При низких температурах ($K = 25$) и концентрациях, отличных от 0 или 1, энтропия не стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, если $H \in [0; 2|J|)$ (кривая I на рис. 2), что означает вырожденность основного состояния разбавленной антиферромагнитной цепочки при таких значениях полей. Вырождение низкоэнергетических состояний, связанное с тем, что конкурирующие взаимодействия в системе не могут быть одновременно удовлетворены, является признаком фрустраций [10], [11]. Как видно

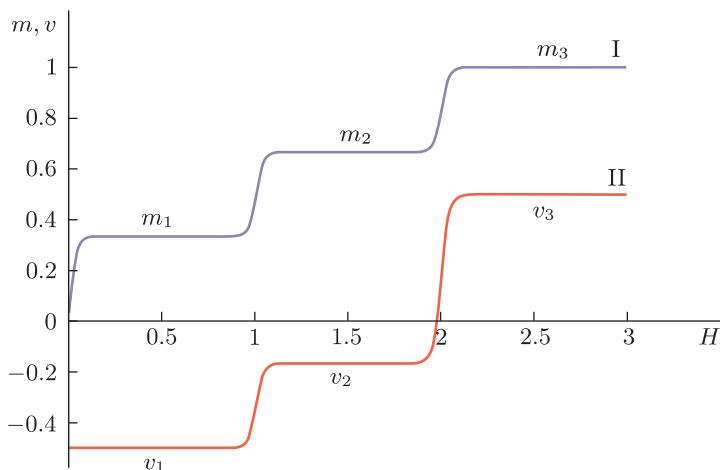


Рис. 1. Зависимость безразмерных удельных значений $m = \langle \sigma_i \rangle$ (кривая I) и $v = \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle$ (кривая II) от внешнего магнитного поля H (в единицах $|J|$) при $b = 0.5$.

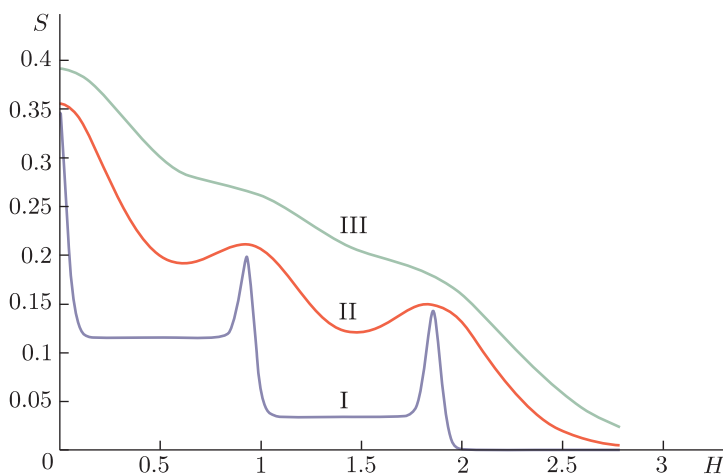


Рис. 2. Зависимость удельной энтропии (в единицах постоянной Больцмана k) от внешнего магнитного поля H (в единицах $|J|$) при различных температурах при $b = 0.5$ для $kT = |J|/25$ (кривая I), $kT = |J|/3$ (кривая II), $kT = |J|/2$ (кривая III).

из рис. 2 (кривая I), локальные максимумы остаточной энтропии для рассматриваемой системы имеют место при $H = |J|$ и при $H = 2|J|$. Следует, впрочем, отметить, что вырождение основного состояния в системе изинговских спинов не обязательно связано с наличием конкурирующих взаимодействий, а может иметь более простую “парамагнитную” природу. При $H = 0$ разбавленная цепочка Изинга состоит из не связанных между собой фрагментов, каждый из которых может быть, не меняя внутреннего состояния, ориентирован двумя способами с одной и той же минималь-

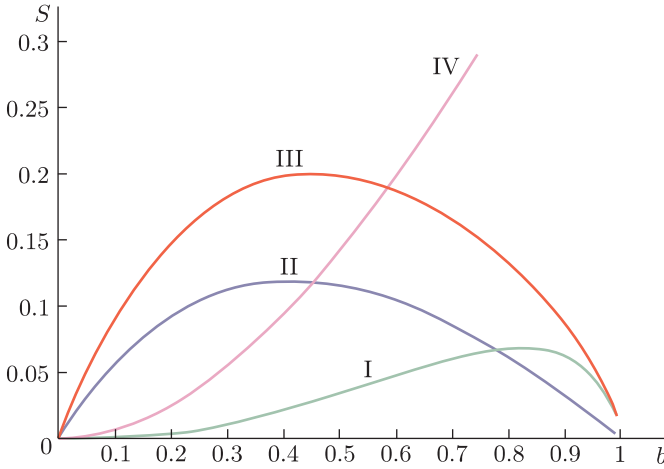


Рис. 3. Зависимость удельной энтропии (в единицах постоянной Больцмана k) от концентрации магнитных связей b при различных значениях внешнего поля H для $H = 1.5|J|$ (кривая I), $H = 0.5|J|$ (кривая II), $H = |J|$ (кривая III), $H = 2|J|$ (кривая IV).

ной энергией, что дает остаточную удельную энтропию $s_0 = k(1-b) \ln 2$. При $H > 0$ это парамагнитное вырождение полностью исчезает в ферромагнитном ($J > 0$) случае. В антиферромагнитном ($J < 0$) случае при $H \in (0; |J|)$ парамагнитное вырождение сохраняется только для фрагментов с четным числом атомов, что дает остаточную удельную энтропию $s_1 = kb(1-b)/(1+b) \ln 2$. В более сильных полях ($H \geq |J|$) остаточная энтропия связана еще и с вырождением основного состояния самих фрагментов. При повышении температуры зависимость энтропии от величины внешнего поля становится более “сглаженной”, а при дальнейшем повышении – монотонной (кривые II и III на рис. 2).

Зависимость остаточной удельной энтропии от концентрации магнитных связей b показана на рис. 3. Для всех $H \in (0; 2|J|)$ остаточная энтропия немонотонно зависит от концентрации (кривые I, II, III на рис. 3) (что может наблюдаться для разбавленных фрустрированных магнетиков [2]), а при $H = 2|J|$ остаточная энтропия монотонно возрастает до значения $k \ln \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ (логарифм золотого сечения) [5], [12] при $b = 1$ (кривая IV на рис. 3).

Несмотря на то что одномерная цепочка является в известном смысле “патологическим” случаем модели Изинга – в ней нет фазового перехода при конечной температуре, на основании проведенного анализа можно высказать некоторые общие предположения о фазовой диаграмме и остаточной энтропии разбавленного антиферромагнетика Изинга на произвольной решетке с координационным числом q . В любом случае, независимо от степени немагнитного разбавления b , значение внешнего поля $H = q|J|$ должно приводить к ненулевому значению остаточной энтропии [12]. Но можно предположить, что остаточная энтропия разбавленного антиферромагнетика Изинга при $b < 1$ будет отлична от нуля во всей области $H \leq q|J|$, причем при значениях $H = n|J|$, где $n = 1, \dots, q$, будут наблюдаться ее локальные максимумы.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Дж. Займан, *Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем*, Мир, М., 1982.
- [2] X. Ke, R. S. Freitas, B. G. Ueland, G. C. Lae, M. L. Dahlberg, R. J. Cava, R. Moessner, P. Schiffer, “Nonmonotonic zero-point entropy in diluted spin ice”, *Phys. Rev. Lett.*, **99**:13 (2007), 137203, 4 pp.
- [3] С. Р. Бэкстер, *Точно решаемые модели в статистической механике*, Мир, М., 1985.
- [4] Ж. В. Дзюба, В. Н. Удодов, “Критический индекс восприимчивости 1D-изинговского ферромагнетика, замкнутого в кольцо”, *Физика твердого тела*, **60**:7 (2018), 1318–1320.
- [5] Е. С. Цуварев, Ф. А. Кассан-Оглы, “Декорированная изинговская цепочка в магнитном поле”, *ЖЭТФ*, **158**:6(12) (2020), 1125–1138.
- [6] С. В. Сёмкин, В. П. Смагин, Е. Г. Гусев, “Магнитная восприимчивость разбавленного изинговского магнетика”, *ТМФ*, **201**:2 (2019), 280–290.
- [7] И. А. Квасников, *Термодинамика и статистическая физика*, т. 2: *Теория равновесных систем*, Едиториал УРСС, М., 2002.
- [8] А. К. Муртазаев, М. К. Рамазанов, К. Ш. Муртазаев, М. А. Магомедов, М. К. Бадиев, “Влияние магнитного поля на термодинамические и магнитные свойства антиферромагнитной модели Изинга на объемно-центрированной кубической решетке”, *ФТТ*, **62**:2 (2020), 229–233.
- [9] Y. A. Shevchenko, K. V. Nefedev, V. Y. Kapitan, “Specific heat of square spin ice in finite point Ising-like dipoles model”, *Solid State Phenom.*, **245** (2015), 23–27.
- [10] A. Farhan, A. Kleibert, P. M. Derlet, L. Anghinolfi, A. Balan, R. V. Chopdekar, M. Wyss, S. Gliga, F. Nolting, L. J. Heyderman, “Thermally induced magnetic relaxation in building blocks of artificial kagome spin ice”, *Phys. Rev. B*, **89**:21 (2014), 214405, 9 pp.
- [11] H. D. Zhou, C. R. Wiebe, J. A. Janik, L. Balicas, Y. J. Yo, Y. Qiu, J. R. D. Copley, J. S. Gardner, “Dynamic spin ice: Pr₂ Sn₂ O₇”, *Phys. Rev. Lett.*, **101**:22 (2008), 227204, 4 pp.
- [12] С. В. Сёмкин, В. П. Смагин, В. С. Тарасов, “Фрустрации в разбавленном изинговском магнетике на решетке Бете”, *ЖЭТФ*, **161**:6 (2022), 840–846.

Поступила в редакцию 29.05.2023,
после доработки 28.07.2023,
принята к публикации 3.08.2023