

## Микрокинетика модели Изинга–Глаубера в бинарном приближении

© В.А. Муравьев, В.М. Воробьев, А.С. Гаревский

Нижегородский государственный университет,  
603600 Нижний Новгород, Россия

(Поступила в Редакцию 2 октября 1997 г.)

Фазовые переходы в ферромагнетиках, описываемых моделью Изинга, исследуются на основе решения цепочки микрокинетических уравнений для унарных и бинарных функций распределения. Разработана динамическая процедура их самосогласования. Для кристаллов кубической сингонии получено в аналитическом виде уравнение состояния, связывающее параметр дальнего порядка с температурой и магнитным полем. Рассчитана температурная зависимость магнитной восприимчивости и теплоемкости. Получен критерий устойчивости стационарных состояний системы. Исследована динамика процессов перемагничивания под действием постоянного и переменного внешнего поля.

Уже в первых работах, посвященных изучению стохастической динамики фазовых переходов второго рода на модели Изинга, были получены интересные результаты, касающиеся микро- и макрокинетики этих переходов. Некоторые из них описаны еще Глаубером [1,2] в приближении среднего поля.

В последующие годы в связи с развитием теоретико-полевых методов решения этой проблемы (методы ренормгруппы и  $\epsilon$ -разложения [3]) интерес к приближенному микрокинетическому подходу в теории фазовых переходов несколько снизился. Между тем точные результаты, полученные современными методами, описывают ситуацию лишь вблизи критической точки. Микрокинетический же подход позволяет, хотя и приближенно, описать всю картину, причем не только в состоянии термодинамического равновесия.

В настоящей работе предложен способ самосогласованного решения цепочки зацепляющихся уравнений для функций распределения низших порядков. Такой подход аналогичен методу Боголюбова в кинетической теории жидкого состояния (ББГКИ [4]) и является, конечно, приближенным, поскольку мы не оперируем полной функцией распределения спинов по узлам решетки и обрываем цепочку на бинарных функциях. Подобный прием был применен нами ранее для изучения корреляционных эффектов диффузии в полупроводниках [5–9].

В целях концептуальной ясности изложим суть дела на примере решетки кубической сингонии.

### 1. Уравнения микрокинетики и процедура самосогласования

Для микроскопического описания состояния кристалла введем функции распределения  $p^\alpha$ ,  $f^{\alpha\beta}$ . Унарная функция  $p^\alpha$  дает вероятность обнаружения спина  $\alpha$  в одном из узлов решетки, бинарная функция  $f^{\alpha\beta}$  определяет вероятность нахождения пары спинов  $\alpha$  и  $\beta$  в соседних узлах. Индексы  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  принимают значения  $+$  и  $-$ , что соответствует спином  $+1$  и  $-1$ .

Функции  $p^\alpha$ ,  $f^{\alpha\beta}$  связаны очевидными условиями нормировки

$$p^+ + p^- = 1, \quad f^{\alpha+} + f^{\alpha-} = p^\alpha, \quad f^{+\beta} + f^{-\beta} = p^\beta. \quad (1)$$

В качестве независимых функций возьмем, например,  $p^+ \equiv P$  и  $f^{++} \equiv S$ . Остальные выразим из (1)

$$p^- = 1 - P, \quad f^{+-} = f^{-+} = P - S, \\ f^{--} = 1 - 2P + S. \quad (2)$$

Будем считать, что стохастическая динамика системы, обусловленная ее взаимодействием с термостатом, описывается случайными переворотами спинов. Следуя Сузуки и Кубо [2,10], вероятность переворота спина в единицу времени  $\Omega$  представим в виде

$$\tau\Omega = \frac{1}{1 + \exp(\Delta E)}, \quad (3)$$

где  $\tau$  — характерное время опрокидывания, а  $\Delta E = E_f - E_i$  — приращение энергии кристалла в результате такого переворота (здесь и далее все энергетические параметры приводятся в единицах  $kT$ ).

Составим уравнение баланса вероятностей для унарной функции

$$\tau\dot{P} = \Omega_- p^- - \Omega_+ p^+ \\ = \frac{1 - P}{1 + \exp(\Delta E)} - \frac{P}{1 + \exp(-\Delta E)}. \quad (4)$$

Для вычисления  $E_f$  и  $E_i$ , строго говоря, следовало бы просуммировать вероятности всевозможных спиновых конфигураций окружения данного узла, помноженные на соответствующие энергии связи. Однако этот путь требует введения функций распределения высших порядков, что делает решение задачи практически безнадежным.

Вместо этого введем эффективные энергии взаимодействия известного спина  $\alpha$  с его окружением в расчете на одну связь  $\varphi_\alpha$ , а их разность обозначим  $\psi = \varphi_+ - \varphi_-$ . В этих обозначениях  $E_f = Z\varphi_+ - JN$ ,  $E_i = Z\varphi_- + JN$ ,  $\Delta E = Z\psi - 2JN$ . Здесь  $Z$  — координационное число,  $J = \Upsilon/kT$  — безразмерный обменный интеграл,

$H = \mu h/\Upsilon$  — безразмерное магнитное поле (направление которого совпадает с направлением спина +),  $\mu$  — магнитный момент атома.

Обратимся к уравнению баланса вероятностей для бинарной функции

$$\begin{aligned} \tau \dot{S} &= \Omega_{-+} f^{-+} - \Omega_{++} f^{++} + \Omega_{+-} f^{+-} - \Omega_{++} f^{++} \\ &= 2 \left( \frac{P-S}{1 + \exp(\delta E)} - \frac{S}{1 + \exp(-\delta E)} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\delta E = -2J + (Z-1)\psi - 2JH$ . Отличие этой формулы от выражения для  $\Delta E$  обусловлено фиксированной ориентацией двух спинов.

Система уравнений (4), (5) пока еще не замкнута, поскольку в ней фигурируют две неизвестные функции  $P$  и  $S$  и неопределенный параметр самосогласования  $\psi$ .

Недостающее уравнение может быть получено из следующих соображений. Структура правых частей уравнений баланса вероятностей не должна противоречить условиям нормировки. Следовательно, должно выполняться соотношение

$$\begin{aligned} \tau \frac{d}{dt}(f^{--}) &= \Omega^{-+} f^{-+} - \Omega^{--} f^{--} + \Omega^{+-} f^{+-} - \Omega^{--} f^{--} \\ &= 2 \left( \frac{P-S}{1 + \exp(-\delta F)} - \frac{1-2P+S}{1 + \exp(\delta F)} \right) \\ &\equiv \tau \frac{d}{dt}(1-2P+S), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\delta F = 2J + (Z-1)\psi - 2JH$ . Производные  $\dot{S}$  и  $\dot{P}$  в правой части (6) определяются уравнениями (4), (5), и мы получаем таким образом алгебраическое уравнение

$$\frac{P}{1 + \exp(\delta E)} + \frac{1-P}{1 + \exp(\delta F)} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta E)}, \quad (7)$$

которое неявно определяет  $\psi$  как функцию  $P$ ,  $J$  и  $H$ . Тем самым завершается процедура самосогласования системы микрокинетических уравнений. Мы называем ее динамической по той причине, что дело теперь сводится к анализу двух обыкновенных дифференциальных уравнений (4), (5), дополненных алгебраическим (7), которые и описывают кинетику ферромагнетика.<sup>1</sup>

Несмотря на сильную степень нелинейности этой системы, задача тем не менее может быть решена в квадратурах. В самом деле, из уравнения (7) легко находится функция  $P(\psi)$  (при любых значениях термодинамических параметров  $J$ ,  $H$ ), после чего уравнение (4) превращается в

$$\tau \frac{dP}{d\psi} \psi + P(\psi) = \frac{1}{1 + \exp(\Delta E)}. \quad (8)$$

Разделяя здесь переменные, можно получить функцию  $t(\psi)$  в виде интеграла. Тем самым определяется зависимость  $P(t)$  в параметрической форме ( $\psi$  — параметр).

<sup>1</sup> Нетрудно убедиться, что уравнения стохастической динамики для функций  $f^{+-}$ ,  $f^{-+}$  являются тождествами, вытекающими из (4)–(6).

Впрочем прямое численное решение уравнений оказывается здесь более удобным. Отметим, что динамика дальнего порядка, определяемого функцией  $P(t)$ , не зависит от поведения параметра  $S(t)$  (характеризующего ближний порядок). Поведение же функции  $S(t)$  описывается линейным дифференциальным уравнением (5).

## 2. Стационарное решение

Положим  $\dot{P} = 0$ ,  $\dot{S} = 0$ . Тогда система уравнений (4), (5) и (7) приобретает вид

$$P = \frac{1}{1 + \exp(Z\psi - 2JH)}, \quad (9)$$

$$S = \frac{P}{1 + \exp((Z-1)\psi - 2J(H+1))}, \quad (10)$$

$$\frac{P-S}{1-P} = \frac{1}{1 + \exp((Z-1)\psi - 2J(H-1))}. \quad (11)$$

Рассмотрим сначала случай, когда  $H = 0$ . Сразу видно, что данная система всегда имеет тривиальное решение

$$\psi = 0, \quad P = \frac{1}{2}, \quad S = \frac{1}{2(1 + \exp(-2J))}. \quad (12)$$

Параметр дальнего порядка, определяемый как  $L = 2P - 1$ , равен при этом нулю. Такое решение имеется при любых температурах, но, как будет показано далее, оно не всегда устойчиво.

Есть у этой системы и нетривиальное решение, которое легко найти, исключая  $\psi$ , а именно

$$S(L) = \frac{L(1+L)^m}{(1+L)^m - (1-L)^m}, \quad m = \frac{2(Z-1)}{Z}, \quad (13)$$

$$\exp(4J) = \frac{4S(S-L)}{(1+L-2S)^2}. \quad (14)$$

Последние две формулы определяют зависимость безразмерной температуры  $\Theta \equiv 1/J$  от  $L$ , т.е. решают задачу о спонтанной намагниченности. Понятно, что именно второе решение будет устойчивым ниже точки Кюри  $\Theta_c$ . Эта точка находится так. Раскрывая неопределенность в (13) при  $L \rightarrow 0$ , получаем  $S(0) \rightarrow Z/4(Z-1)$ . Но это значение должно совпадать с выражением (12) при  $J = J_c = 1/\Theta_c$ . Отсюда следует

$$\Theta_c = \frac{2}{\ln(Z/(Z-2))}. \quad (15)$$

Разумеется, то же самое получается и по формуле (14). Данный результат совпадает с тем, который получается в приближении Бете–Пайерлса (БП) [11–13], но совпадение этим и исчерпывается; температурные зависимости  $L(\Theta)$  и  $S(\Theta)$  ниже  $\Theta_c$  у нас несколько отличаются от БП, в частности, тем, что мы располагаем явной функцией  $\Theta(L)$ . Выше  $\Theta_c$  совпадение кривых с БП полное.

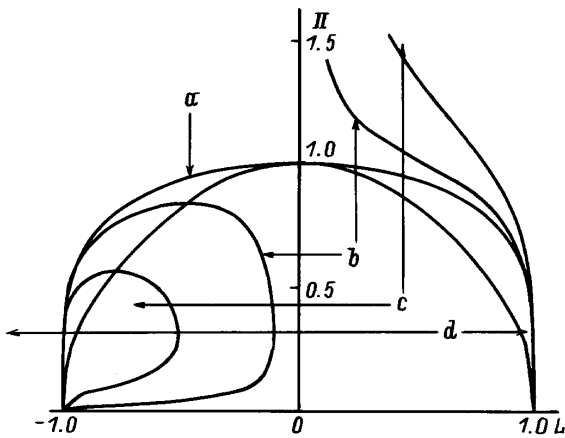


Рис. 1. Кривые уравнения состояния при значениях внешнего поля  $H = 0$  (a),  $0.2$  (b),  $1$  (c). d — кривая спинодали.  $Z = 6$ .

И в общем случае, когда  $H \neq 0$ , действуем аналогично: исключая  $\psi$  из (4), (5) и (7), приходим к соотношению

$$S(L, H, J) = \frac{L(1+L)^m}{(1+L)^m - (1-L)^m \exp(-4JH/Z)}. \quad (16)$$

Разрешим (14) относительно  $S^2$

$$S(L, J) = \frac{1}{2K} \left( 1 + KL - \sqrt{(1+KL)^2 - K(1+L)^2} \right). \quad (17)$$

Здесь для краткости обозначено  $K = 1 - \exp(-4J)$ .

Приравнявая (16) и (17), получаем уравнение состояния ферромагнетика, связывающее  $\Theta$ ,  $L$  и  $H$  в неявной форме. На рис. 1 приведены результаты численного расчета приведенной температуры  $\Pi \equiv \Theta/\Theta_c$  как функции  $L$ .

Видно, что в системе имеет место гистерезис, поскольку при достаточно низких температурах существует три значения намагниченности. Далее будет показано, что одно из них является абсолютно неустойчивым, а другое метастабильным.

### 3. Магнитная восприимчивость и теплоемкость

Разрешим (16) относительно полевого фактора

$$\exp\left(\frac{-4JH}{Z}\right) = \left(\frac{S-L}{S}\right) \left(\frac{1+L}{1-L}\right)^m. \quad (18)$$

Дифференцируя это по  $H$ , получаем для обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}|_{H=0} = \partial H / \partial L$  соотношение

$$-\frac{4J}{Z} \chi^{-1} = \left(\frac{1+L}{1-L}\right)^m \left(\frac{LS_L - S}{S^2} + \frac{2m(S-L)}{S(1-L)^2}\right), \quad (19)$$

<sup>2</sup> Знак — перед корнем в (17) выбирается так, чтобы при  $\Theta = 1/J \rightarrow \infty$  получилось  $S \rightarrow 1/4$ .

где

$$S_L = \frac{\partial S}{\partial L} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{L(K-1)}{2\sqrt{(1+KL)^2 - K(1+L)^2}} \right).$$

Эти выражения существенно упрощаются при  $\Theta > \Theta_c$

$$\chi^{-1} = \Theta \left[ 1 + \frac{Z}{2} \left( \exp\left(\frac{-2}{\Theta}\right) - 1 \right) \right].$$

Отсюда видно (с учетом (15)), что при  $\Theta = \Theta_c$   $\chi^{-1} = 0$ , а при  $\Theta \rightarrow \infty$   $\chi^{-1} \approx \Theta$  в полном соответствии с законом Кюри–Вейсса.

Можно показать еще, что температурная кривая обратной восприимчивости слева от  $\Theta_c$  идет в 2 раза круче, чем справа. Этот вывод полностью согласуется с предсказаниями теории Ландау [14].

Коснемся теперь вопроса о теплоемкости. При  $H = 0$  энергия системы и теплоемкость  $C$  в расчете на один спин (в обычных единицах) даются выражениями

$$E = (1/2)ZY(f^{++} + f^{--} - 2f^{+-}) = ZY(2S - L - 1/2),$$

$$C = \frac{dE}{dT} = kZ \frac{d}{d\Theta}(2S - L) = kZ \frac{d}{d\Theta} \left( \frac{1+\sigma}{2} \right), \quad (20)$$

где  $\sigma \equiv f^{++} + f^{--} - 2f^{+-} = 1 + 4(S - P)$  — параметр ближнего порядка. На рис. 2 приведена зависимость функции  $\sigma(\Pi)$ , рассчитанная по формулам (16), (17) при  $\Pi < 1$  (при  $\Pi > 1$  это просто функция (12)). Видно, что кривая имеет излом в критической точке [12]. Согласно (20), это значит, что теплоемкость испытывает скачок при переходе через  $\Theta_c$ . Его относительная величина равна  $\Delta C/C_c = 3(Z - 1)$ , причем величина  $C_c$  — это теплоемкость справа от  $\Theta_c$ .

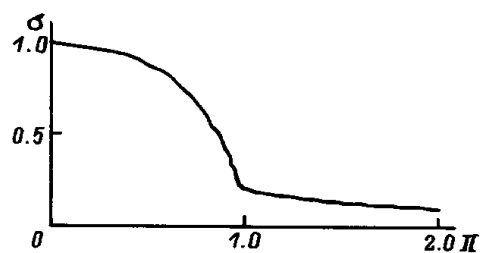


Рис. 2. Параметр  $\sigma$  как функция температуры при  $Z = 6$ ,  $H = 0$ .

### 4. Кинетика неравновесных процессов

Обращаясь к динамическим аспектам задачи, рассмотрим поведение системы при малых отклонениях от равновесия. Представим динамические переменные в виде  $\tilde{L} = L + x$ ,  $\tilde{S} = S + y$ ,  $\tilde{\psi} = \psi + u$ , где  $x$ ,  $y$ ,  $u$  — малые добавки к равновесным значениям  $L$ ,  $S$ ,  $\psi$ , и произведем линеаризацию системы (4), (5) и (7). С учетом (9)–(11) получаем

$$\tau \dot{x} + a_{11}x = 0, \quad (21)$$

$$\tau \dot{y} + a_{22}y + a_{21}x = 0, \quad (22)$$

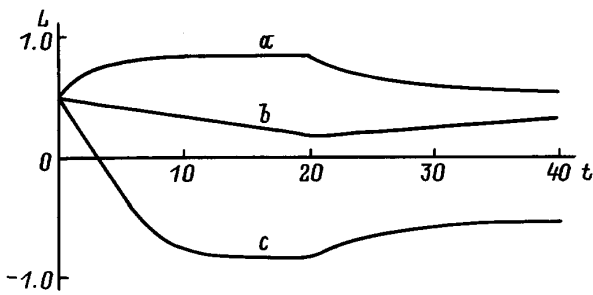


Рис. 3. Кривые перемагничивания при значениях внешнего поля  $H = 1$  (a),  $-0.15$  (b),  $-1$  (c).  $Z = 6$ .

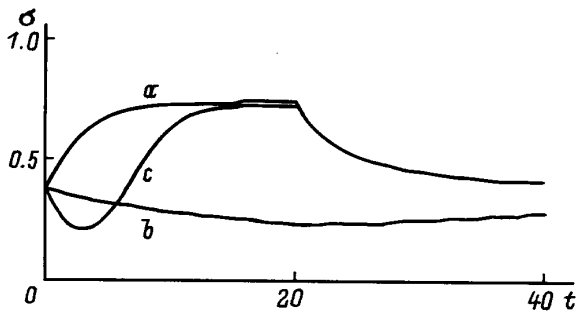


Рис. 4. Динамика ближнего порядка  $\sigma$  при значениях внешнего поля  $H = 1$  (a),  $-0.15$  (b),  $-1$  (c).  $Z = 6$ .

где<sup>3</sup>

$$a_{22} = 2,$$

$$a_{11} = \frac{2(L+1-2S)[(L+1)(Z+(Z-2)L) - 4(Z-1)S]}{Z(1-L^2)^2 + 4(Z-1)(L+1-2S)(L(1+L)-2S)}.$$

Тот факт, что уравнения (21), (22) не содержат  $u$ , обусловлен линейной зависимостью  $u \sim x$ , вытекающей из (7).

Детерминант коэффициентов данной системы  $\Delta = a_{11}a_{22}$ , а корни характеристического уравнения  $\lambda_1 = -a_{11}$  и  $\lambda_2 = -a_{22}$ . В этих условиях тип особых точек на фазовой плоскости  $(L, S)$ , а значит, и характер стационарных решений определяются только знаком  $a_{11}$ . Критерий устойчивости стационарного состояния  $a_{11} > 0$  приобретает вид

$$S < \frac{(L+1)(Z+(Z-2)L)}{4(Z-1)}. \tag{23}$$

Заметим здесь, что величина  $\tau/a_{11}$  имеет смысл характерного времени релаксации дальнего порядка, которое неограниченно возрастает вблизи  $\Theta_c$  (критическое замедление [14]). При переходе через критическую точку  $a_{11}$  меняет знак. Вместе с этим изменяется и тип особых точек: при выполнении условия (23) — это устойчивые узлы, в противоположном случае — седловые точки (с угловыми коэффициентами сепаратрис  $k_1 = 0, k_2 = 1$ ).

<sup>3</sup> Мы не выписываем коэффициент  $a_{21}$ , поскольку для дальнейших целей он не требуется.

Смена типа происходит через сложную особую точку типа "седло-узел", которая расположена на вершине левой замкнутой петли, разделяющей устойчивые и неустойчивые состояния системы (рис. 1). Формула (23) совместно с (14) определяет область метастабильных состояний, которым соответствуют левые участки петлеобразных кривых на рис. 1. Кривую  $d$ , проходящую через вершины петель и отделяющую метастабильную область от абсолютно неустойчивой, можно назвать спиноподалью (по аналогии с таким же понятием в теории твердых растворов [15]). Такая аналогия справедлива в силу изоморфности модели Изинга, позволяющей описывать одинаковым образом как ферромагнетик, так и распадающийся твердый раствор [16]. При этом аналогом магнитного поля является степень отклонения кристалла от стехиометрического состава.

В разделе 1 указывалось на принципиальную возможность решения динамической задачи в квадратурах, однако возникающие здесь интегралы не берутся, и приходится обращаться к численному моделированию. В качестве примера возьмем систему в состоянии спонтанной намагниченности  $L_0 = 0.5$  и рассмотрим ее поведение под действием импульса магнитного поля прямоугольной формы длительности  $t_0 = 20$  (время отсчитывается в единицах  $\tau$ ). Идущие при этом процессы иллюстрируют рис. 3, 4. Изображенные кривые получены путем совместного численного интегрирования уравнений (8) и (5) относительно функций  $\psi(t)$  и  $\sigma(t)$ ; выражение для  $L(t)$  вычислялось на каждом шаге по формуле (7).

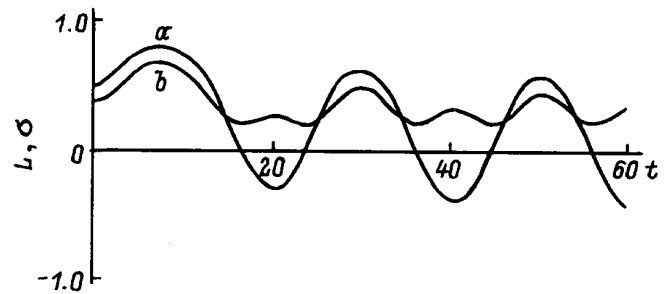


Рис. 5. Динамика дальнего и ближнего порядков в периодическом поле.  $a - L(t), b - \sigma(t)$ .  $Z = 6$ , период  $T_0 = 20\tau$ .

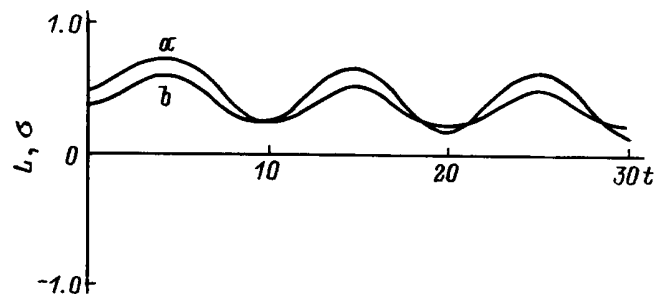


Рис. 6. Динамика дальнего и ближнего порядков в периодическом поле.  $a - L(t), b - \sigma(t)$ .  $Z = 6$ , период  $T_0 = 10\tau$ .

Отметим следующие особенности. Характерное время перемангничивания составляет при выбранной температуре величину  $\approx 10$ . Это время, конечно, меняется в зависимости от стартового значения  $L_0$ , а значит, и температуры, увеличиваясь с приближением к точке Кюри. Примечательно и то, что в слабом поле  $H = -0.15$  инверсии намагниченности не происходит, а  $L(t)$  лишь уменьшается. Это и позволяет говорить о метастабильности состояний. Интересен и немонотонный ход кривой  $\sigma(t)$  при  $H = -1$ .

Подчеркнем еще раз, что в рамках бинарного приближения динамика ближнего порядка целиком диктуется дальним.

На рис. 5,6 показано поведение параметров  $L$  и  $\sigma$  под действием переменного поля  $H = H_0 \sin(2\pi t/T_0)$ , где  $T_0$  — период воздействия,  $H_0 = 1$ . Видно, что характер процесса зависит от периода, что и следовало ожидать, имея в виду процессы, изображенные на рис. 3,4. Прогонка для больших времен приводит к периодическому режиму.

Таким образом, несмотря на то, что в настоящее время существуют и более точные способы приближенного вычисления критических параметров, например техника Кикучи [17,18], микрокинетический подход к проблеме представляется нам перспективным, главным образом, из-за возможности анализировать динамику критических явлений.

Развитую методику можно распространить и на неоднородную ситуацию, когда параметры порядка зависят от координат и времени. Такая возможность особенно интересна в связи с описанием спиноподобного распада и фазовых переходов порядок–беспорядок в бинарных сплавах.

Укажем также на естественную перспективу усовершенствования метода путем включения в цепочку микрокинетических уравнений функций распределения высших порядков.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-18852).

## Список литературы

- [1] R.J. Glauber. *J. Math Phys.* **4**, 294 (1963).
- [2] Г. Стенли. Фазовые переходы и критические явления. Мир, М. (1973). 419 с.
- [3] Ш. Ма. Современная теория критических явлений. Мир, М. (1980). 298 с.
- [4] Н.Н. Боголюбов. Избранные труды по статистической физике. Изд-во МГУ, М. (1979). 342 с.
- [5] В.А. Муравьев, В.А. Пантелеев. *ФТТ* **20**, *11*, 3245 (1978).
- [6] В.А. Муравьев, В.А. Пантелеев. *ФТТ* **21**, *6*, 1663 (1979).
- [7] В.А. Муравьев, В.А. Пантелеев. *ФТТ* **22**, *3*, 780 (1980).
- [8] В.М. Воробьев, В.А. Муравьев, В.А. Пантелеев. *ФТТ* **23**, *4*, 1125 (1981).
- [9] В.М. Воробьев, В.А. Муравьев, В.А. Пантелеев. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **18**, *11*, 1765 (1982).
- [10] Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. Г.И. Марчука и Г.А. Михайлова. Мир, М. (1982). 400 с.
- [11] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 382 с.
- [12] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1173 с.
- [13] Хуанг Керзон. Статистическая механика. Мир, М. (1966). 520 с.
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая механика. Мир, М. (1978). 584 с.
- [15] К. Биндер. В сб.: Синергетика. Мир, М. (1984). 248 с.
- [16] Ф. Дайсон, Э. Монрол, М. Кац, М. Фишер. Устойчивость и фазовые переходы. Мир, М. (1973). 373 с.
- [17] R. Kikuchi. *Suppl. Prog. Theor. Phys.*, **35**, 1 (1966).
- [18] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 591 с.