

图 17.32 受干扰的共晶耦合生长(示意图).

(a) 干扰后的 α - β 层的排列; (b) $u(y)$; (c) $\lambda(y) - \lambda_0 = \lambda_0 \partial u / \partial y$;
(d) 干扰后的畸变的固液界面与 α , β 层的排列.

固液界面沿 x 轴向的位移 $\delta(y)$ (见图 17.32), 其数值决定于关系式

$$\delta G_T = -[\Delta T(\lambda) - (\Delta T)_0], \quad (17.55)$$

这样, 固液界面也偏离了平界面。当然, 可以选择生长参量以保证这样的固液界面保持其稳定性。

在耦合生长中, 局域内 α - β 相界面和固液界面应接近于正交, 即存在有几何约束条件

$$\frac{\partial u}{\partial t} \simeq -v \frac{\partial \delta}{\partial y}. \quad (17.56)$$

对于式 (17.55) 的两侧求以 y 为变数的两阶偏微商, 考虑到几何约束条件式 (17.56) 及干扰引起的层间距变化的关系式 (17.54), 就可以得出 $\lambda(y, t)$ 所满足的偏微分方程

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{v \lambda_0}{G_T} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Delta T(\lambda) = \frac{v \lambda_0}{G_T} \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial \Delta T(\lambda)}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right]. \quad (17.57)$$

式 (17.57) 是判断共晶周期对于干扰是否稳定的基本关系式, 其关键在于 $\partial \Delta T(\lambda) / \partial \lambda$ 值的正负, 分界线由条件 (式 (17.53) 对 λ

求微商)

$$\frac{\partial \Delta T(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{2m\nu P}{D} \left(1 - \frac{2\Gamma D}{m\nu P \lambda_c} \right) = 0 \quad (17.58)$$

所确定,这样定出的临界层周期 λ_c 对应于过冷度为极小处,即

$$\lambda_c = \left(\frac{mP\nu}{2\Gamma D \sin \theta} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (17.59)$$

干扰使层周期缩小的区域内, $\partial^2 \lambda / \partial y^2 > 0$; 使层周期增大的区域内, $\partial^2 \lambda / \partial y^2 < 0$. 若 $\lambda_0 > \lambda_c$, $\partial \Delta T(\lambda) / \partial \lambda > 0$, 在前一区域内, $\partial \lambda / \partial t > 0$, 在后一区域内, $\partial \lambda / \partial t < 0$, 产生层周期复原的倾向, 因而是稳定的; 若 $\lambda_0 < \lambda_c$, 情况正好颠倒过来, 在前一区域, $\partial \lambda / \partial t < 0$, 在后一区域 $\partial \lambda / \partial t > 0$, 导致干扰振幅的增长, 因而不稳定的. 这样, 在共晶凝固中边缘稳定性的判据和最小过冷度假设正好吻合, 但为后者提供了原来欠缺的理论基础^[59].

图 17.33 示出稳定区与失稳区中干扰演变的计算机模拟图象^[58]. 当 λ 略大于 λ_c , 局域增大的周期将逐步减小, 恢复正常(图 17.33(a)); 当 λ 略小于 λ_c , 局域减小的周期, 将继续缩小(图 17.33(b)). 而偏离最大之处, 发展得也最快, 最终可能层厚趋于

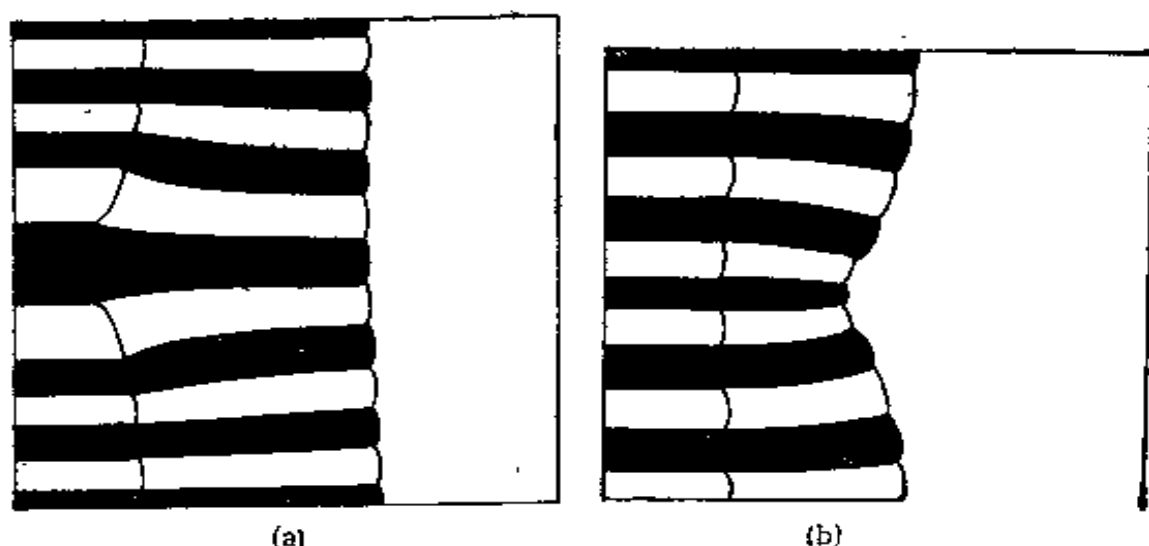


图 17.33 层周期受干扰后演变情况的示意图。

(a) $\lambda^2 = 1.2\lambda_c^2$; (b) $\lambda^2 = 0.8\lambda_c^2$.

零,即异常层片的完全消失,从而使整体的层周期陡然增大,导致 $\lambda \rightarrow \lambda_c$ 。

至于反常共晶的耦合生长, λ 值往往大于 λ_c , 即不处于过冷极小处。由于高熵相的生长不单纯由溶质扩散控制, 也与受界面微观形貌影响的界面动力学过程有关, 问题显然要复杂些, 目前尚无定论。有关共晶耦合生长显然可以推广应用共析分解中的耦合生长, 如钢中珠光体的形成及其层间距的问题, 此时共析相中的溶质扩散不能完全忽略不计, 所以问题更为复杂。

IV 分形生长过程及有关问题

前面论述的理论都是采用宏观物理学的方法, 先求出传输(或扩散)方程在边值条件下的解, 然后引入干扰来检验解的稳定性, 并且根据边缘稳定性判据来探讨界面图象的演变过程。七十年代以后, 曼德尔布罗特 (B. B. Mandelbrot) 对于分形进行了广泛的研究, 揭示了自然界许多现象的分形本质, 对物理学研究产生深远的影响^[60]。在此影响之下, 八十年代初, 威登与桑德应用计算机模拟布朗运动粒子的聚集过程, 提出了扩散控制聚集 (DLA) 模型, 取得了很有启发性的结果^[23]。这样, 就为界面图象演变问题开辟了一条更加微观的研究途径。目前, 这方面的工作尚在发展之中, 我们在这里对 DLA 模型及有关问题作一概述。

§ 17.11 扩散限制的聚集模型

威登与桑德首先采用计算机来模拟粒子聚集成簇的问题^[23]。他们考虑二维的点阵, 模拟的规则是很简单的。首先在点阵中心处安放一个粒子, 作为籽粒。另一个粒子从远处作无规行走过来(扩散), 如果这一粒子到达籽粒的最近邻座位, 就停下来。然后再发出一个无规行走的粒子, 一直到达前面两个粒子的最近邻的座位, 又停下来。然后让这一过程反复进行, 直到形成一个相当大的粒子簇。图 17.34(a) 显示了 3000 个粒子的模拟结果, 它和电沉

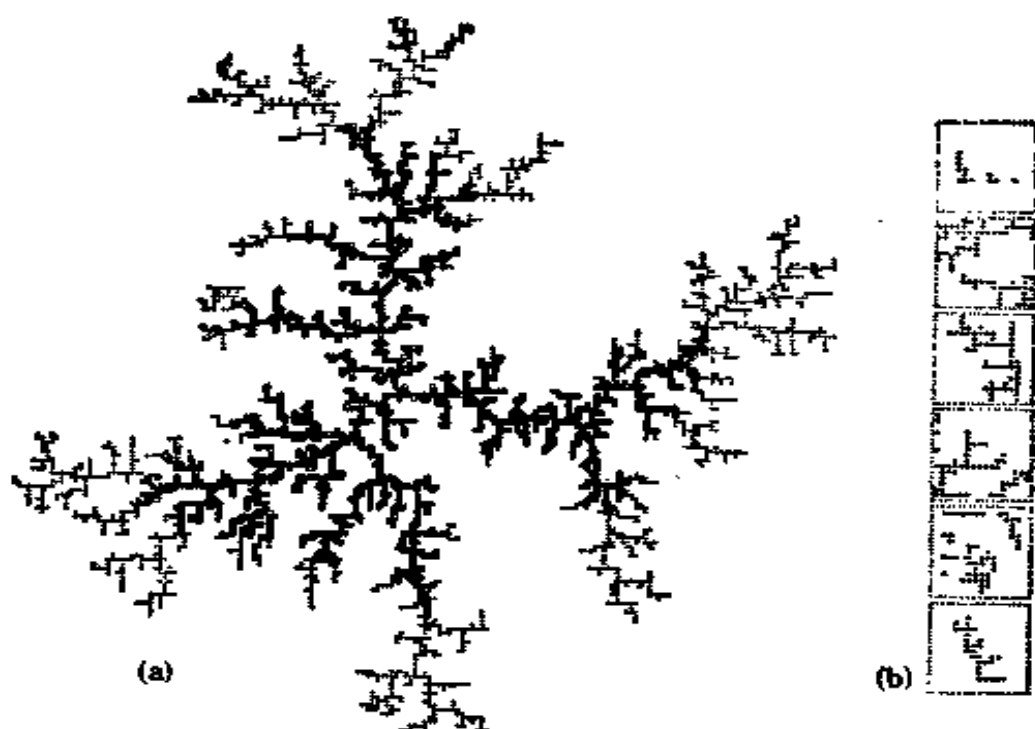


图 17.34 (a) 在正方点阵上 3000 个粒子形成的聚集簇。先到达的 1500 个粒子用空心圈来表示，后到达的 1500 个粒子用点表示；
(b) 同一簇中无规选取的碎片。

积（电解过程中电极上金属颗粒的析出）及尘埃的图象极为相似。它和枝晶图象也有相似之处，但缺乏明显的各向异性。在图中将开头的 1500 粒子和后来的 1500 粒子区分开来，也可以看出，尽管簇的内部还残留着许多待填的空缺，但后来的粒子多半是依附于簇的边缘继续生长，这表明簇的存在对于扩散来的粒子起一定的屏蔽作用。在图 17.34(b) 中，将聚集簇的局部无规采样，表明局域上是均匀而且各向同性的。而整个图象又具有标度不变性，即采用不同放大倍率来观察，图象都是相似的，这一类物体具有分形的特征。DLA 模型显然可以推广到三维空间^[61]。

为了定量地检验标度不变性，对于图 17.34(a) 所示聚集簇密度相关函数

$$c(r) = \frac{1}{N} \sum_r \rho(r + r') \rho(r') \quad (17.60)$$

进行直接测量，对于多个簇的测量结果，如图 17.35 所示，数据可以用 r 的非整数幂的函数来拟合。

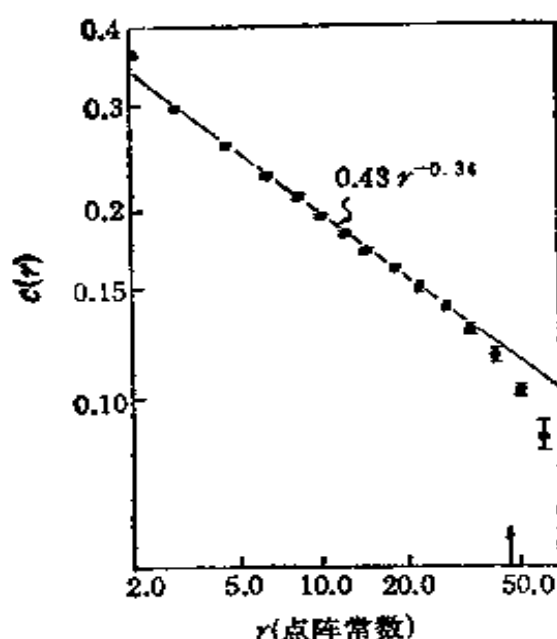


图 17.35 聚集簇的密度相关函数^[13]。

§ 17.12 分形与维数

上节引入了具有非整数幂次的相关函数来表征聚集簇的几何性质,需要作进一步的阐述。空间维数 d 是大家早已熟悉的,图形或几何对象的维数,通常在习惯上是将它和空间维数等同起来的。但事实上并不一定如此^[62]。如果我们将尺度放大 l 倍,对于 D 维的几何对象将能获得 k 个原来的几何对象,这样,有

$$k = l^D, \quad (17.61)$$

对于正方形,当 $l = 3$, $k = 9$, 即 $D = 2$; 对立方体,当 $l = 3$, $k = 27$, $D = 3$ 和直观的空间维数正好吻合,豪斯道夫即用

$$D = \frac{\ln k}{\ln l}, \quad (17.62)$$

来定义几何图形的维数,被称为豪斯道夫维数,豪斯道夫维数并不限于整数。但是我们设想一些图形具有和空间维数 d 不等的几何图象,例如可以构筑康托尔杠 (Cantor bar), 其形成过程如图 17.37(a) 所示,从最上面一根均匀的杠出发,截去中间 $1/3$ 段;然后再将剩下的杠都截去中间 $1/3$ 段,这样,可以反复地进行下去,

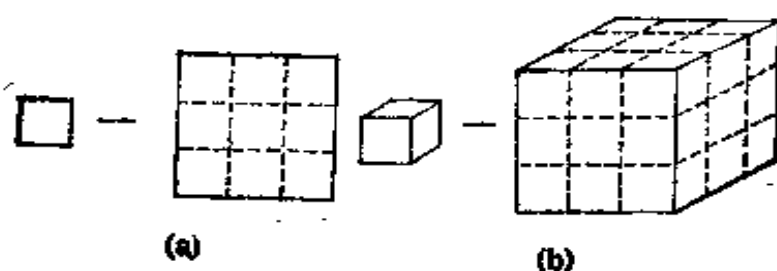


图 17.36 图形的维数.

(a) 正方形, $D = 2$; (b) 立方体, $D = 3$.

就可以获得中间有不少空隙的康托尔杠。如果尺度增加 3 倍, 基本单元数只增加 2 倍, 这样, 它的豪斯道夫维数为

$$D = \frac{\ln 2}{\ln 3} \approx 0.6309.$$

另外, 又可以构筑出西尔宾斯基箭头 (Sierpinski arrowhead), 其形成过程如图 13.37(b) 所示: 从左然后对于剩下的三角形再作同样的操作, 这样, 也可以持续地进行下去, 可以看出, 当尺度增加 2 倍, 基本单元数增加 3 倍, 即



(a)



(b)

图 17.37 典型的规则分形图象^[60]

(a) 康托尔杠, $D \approx 0.6309$; (b) 西尔宾斯基箭头, $D = 1.5849$,

$$D = \frac{\ln 3}{\ln 2} \simeq 1.5849,$$

这一类维数 D 低于相应空间维数，具有标度不变性的无穷嵌套的几何图象被称为分形。

分形的维数 D 也不限于非整数，在某些特殊的情况，也可以是整数。例如，考虑图 17.38 中的正方形，每边四等分，得出 16 个正方形，只保留角上的 4 个。然后对剩下的正方形再作同样的操作，也可以持续地进行下去。所得的几何图象将具有维数

$$D = \frac{\ln 4}{\ln 4} = 1.$$

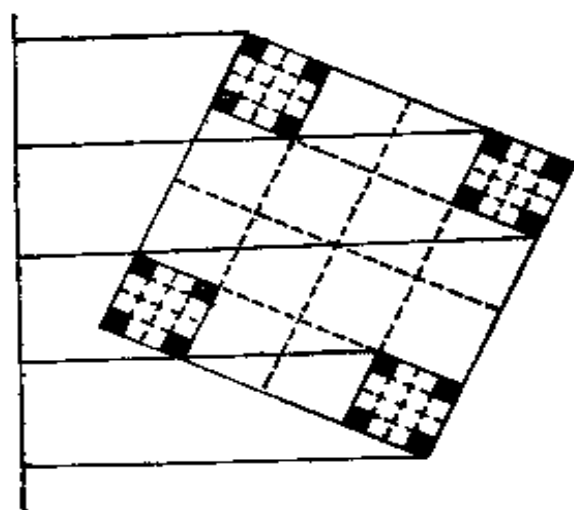


图 17.38 $D=1$ 的分形图象。

将剩下的正方形投影左边的直线上，正好可以将直线填满，形象地说明了 $D=1$ 的几何意义。

上面举的几个例子都是人为构筑的分形图象，其特征是非常规则，但曼德尔布洛特曾详尽地讨论了自然界中许多图象也具有分形特征，虽然不那末规则^[60]。DLA 模型的结果也证实了这一点。在 $d=2$ 的情形， $D \simeq 1.7$ ；而在 $d=3$ ，则 $D \simeq 2.4$ 。而且 DLA 模型也只是分形生长过程的一种。DLA 模型只容许一个成核中心，和尖点上电沉积的实验结果近似。如果放松成核的条件，容许不同的核来形成众多的簇，这样可以获得更加开放的分形结构， $D \simeq 1.4(d=2)$ ； $D \simeq 1.8(d=3)$ 。自然界的烟和胶体就接近于这一情况。但是也有一些生长过程和上述的密切相关，却并不形成分形结构，而是普通的固体 ($D=d$)。例如弹道式聚集 (ballistic aggregation)，所有微粒平行地投射过来，或者粒子不是象 DLA 那样，一个一个地聚集，而是许多微粒同时聚集，即所谓多粒子聚集 (multiparticle aggregation)。还有用以描述肿瘤生长的艾

登模型 (Eden model) 也是如此, 在这一模型假定周界上所有坐位的生长几率都是相同的。

§ 17.13 分形生长的判据

分形生长的理论尚未全面地建立, 这里按照桑德的分析, 提出生长过程是否产生分形结构的基本判据^[63]。首先应该考虑到生长中的半径为 R 的分形结构中空隙的尺寸, 同时也应该是 R 的量级。如果原始的结构是固态的球体, 那么必须失稳的干涉波长达到 R 的量级, 具体考虑一半径为 R 的球体, 受到少量畸变 δ , 这样, 在球坐标中

$$r = R + \delta f(\theta, \phi), \quad (17.63)$$

这里的 $\delta/R \ll 1$, $f(\theta, \phi)$ 是角度的缓变函数。我们可以依照 § 16.7 中生长球体的显著失稳判据式 (16.60), 给出参量

$$\beta = \left(\frac{1}{\delta} \frac{d\delta}{dt} \right) / \left(\frac{1}{R} \frac{dR}{dt} \right) - 1 = \left(\frac{R}{\delta} \right) \left(\frac{d\delta}{dR} \right) - 1. \quad (17.64)$$

可以区分三种情况, 即

$$\beta \begin{cases} > 0, \text{ 潜在的分形生长;} \\ = 0, \delta \text{ 具有标度不变性;} \\ < 0 \text{ 非分形生长。} \end{cases}$$

下面将这一判据应用到一些生长过程, 首先考虑 DLA, 这里可以采用连续统计近似来描述这一过程。在聚集簇的外面, 无规行走的几率密度 u 满足扩散方程

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \nabla^2 u, \quad (17.65)$$

而界面边值条件为粒子的吸附

$$(u)_s = 0, \text{ (界面上)}. \quad (17.66)$$

而界面上一法向生长速率 $v_n \simeq (n \cdot \nabla u)_s$, 由于 DLA 是缓变过程, 可以采用准静态近似, 即略去式 (17.65) 中的 $\partial u / \partial t$ 。令式 (17.63) 中的 f 函数为

$$f(\theta) = \cos j\theta.$$

对 δ 进行线性化处理, 可得

$$s = j - 2.$$

这样,对于 $j > 3$, 波长为 R/j 的畸变将导致分形的生长。

类似地可以处理其他的聚集过程,对于艾登模型或者弹道式聚集,不管表面是否有一凸缘,各处均作过量的生长,结果 $d\delta/dt = 0$, 即 $\beta = -1$, 对应于稳定的固态生长。

至于多粒子聚集,我们就不能舍弃 $\partial u/\partial t$ 项,这将引入一个新的长度参量,即扩散长度

$$l = \frac{D}{dR/dt}. \quad (17.67)$$

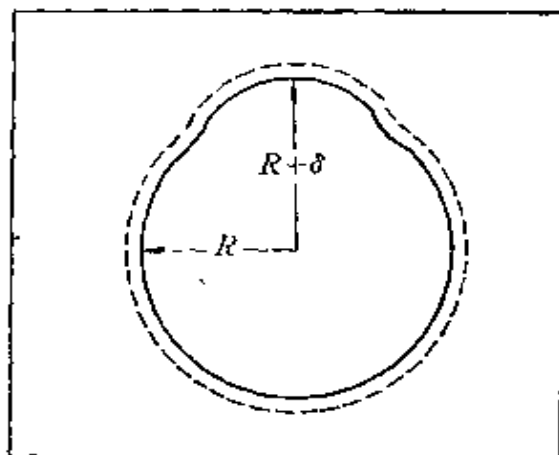


图 17.39 按照艾登模型生长的稍有畸变的球体。

在界面上距离超过 l 的点之间,无从相互影响,这样,界面对波长大于 l 的干扰将是稳定的。

§ 17.14 分形生长过程与界面形态的演变

前面我们已经介绍了关于图象的形成与演化问题的两种主要方法,即纯宏观物理学的方法和以 DLA 模型为代表的更加微观的方法。因而进一步的问题就在于如何将这两种方法结合起来,通过模拟粒子无规运动过程来获得关于界面形态演变更细致的信息。这里介绍这方面一些新近尝试。

维赛克 (T. Vicsek) 对于 DLA 模型作了一些推广和修正^[64]: 粒子还是以无规行走的方式(对应于非局域的扩散场)来到聚集簇附近,但补充了两个规则: (i) 假设粒子的粘着几率是与表面的局域曲率有关,如果粒子不粘着于表面,就将继续扩散。这样,在界面曲率大的地方,生长速率将减低; (ii) 当粒子一旦着陆后,就将弛豫到附近的能量更低的坐位(具有最大数目被占近邻的坐位)。这一方法实际上结合了两种方法: 一是对于个别聚集粒子的扩散

运动的直接模拟：另一是对于凝固问题的连续统方程的蒙特卡罗模拟。这里的粘着几率与界面曲率有关（规则 (i)）相当于连续统理论中吉布斯-汤姆逊关系式确定的边值条件；而表面弛豫（规则 (ii)）用来模拟凝固表面上分子的调正位置的动力学过程，这样可以导致空洞的消失，更加密致的基体和光滑的表面。

为了模拟定向凝固可以采取粒子沉积在一条线上（而不是一点上）；为了模拟界面以一定速率运动，可以引入有偏向的无规行走，即将朝向界面运动的几率 P 大于离开界面运动的几率，即 $P/P' > 1$ ，所得结果如图 17.40 所示，呈现胞状界面的图象，和该图上侧作比较的琥珀酞的实验结果颇为相似。

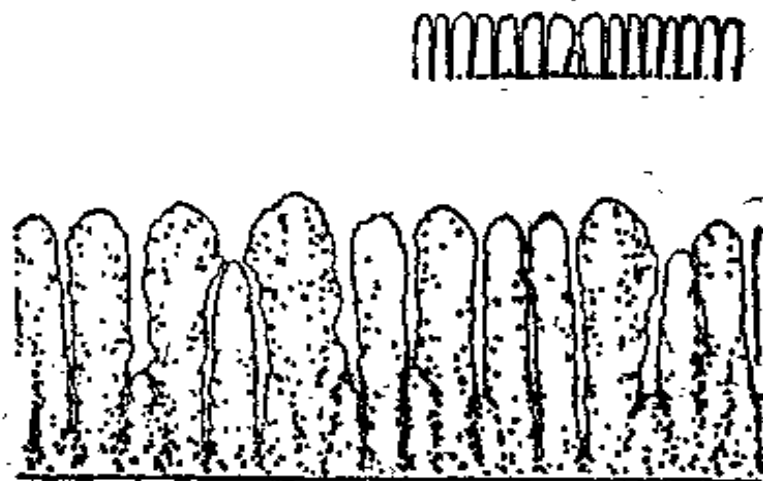


图 17.40 胞状界面的计算机模拟^[64]。上侧与 i 对照的为琥珀酞中的实验结果。

为了模拟枝晶生长，则仍可采用对一点的沉积。开始时获得几近球形的簇，此时表面效应对生长起主导作用；随着簇的长大，到一定程度后就向枝晶过渡，这可以从簇中表面坐位数对于原子数的作图（见图 17.41）可以明显看出斜率从 0.5 到 1.0 的突变，即对应于枝晶的出现。最近在规则点阵上用弛豫方法来求解拉普拉斯方程满足边值条件的解，而界面则采用类似于 DLA 模型的方式来添加粒子。如果改变反映凝固过程中的物理和环境条件参量的数值，可以获得许多不同枝晶图象，如图 17.42 所示^[65]。值得注意的是，这些图象和图 17.1 中某些雪花的形态惊人地相似。

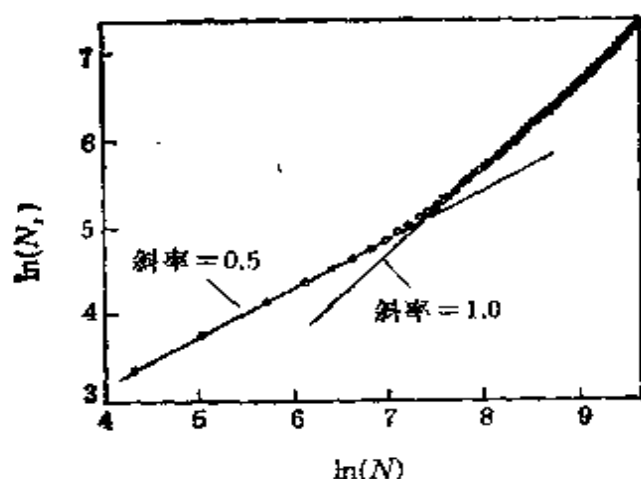


图 17.41 聚集簇中表面坐位数对粒子数的作图^[69]。

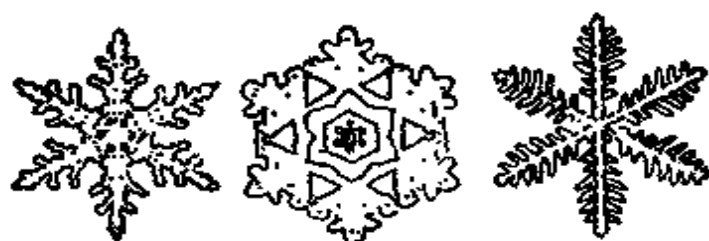


图 17.42 雪花形态的计算机模拟^[69]。

上面讲到, 对于 DLA 模型作一些修正和补充后, 可以从微观上来理解枝晶生长(或胞状界面)的出现, 这是强调它们之间的相似之处; 但是也应该注意到, 它们之间还存在有差异。原始的 DLA 模型不象枝晶生长那末对称和规则, 呈现更加混沌式 (chaotic) 的迹象。大体来看, 非平衡态的现象可以分划为三个区域: 第一个区域为接近于平衡态的稳态行为, 晶体生长中的多面体生长, 液体层中的纯热传导区属之; 第二个区域为图象形成区, 对应于枝晶生长或流体层中的瑞利-伯纳对流胞; 第三个区域为混沌态 (chaotic state), 对应于 DLA 模型的聚集过程或液体层中的湍流行为^[29]。

第八编 参考文献

- [1] Nakaya, U., Snow Crystal, Natural and Artificial, Harvard Univ. Press, Boston, (1954).
- [2] Habraken, L. et al, De Ferri Metallographia, Pr. Academiques Europeennes, Brussels (1966—1967).

- [3] Kepler, J., On a Hexagonal Snowflake, in "Crystal Form and Structure" (ed. Schneer, C. J.), Dowden, Hutchinson and Ross (1977).
- [4] Stefan, J., *Ann. Phys. Chem.* (N. F.), **42**, 269(1891).
- [5] Rubinstein, The Stefan Problem, Amer. Math. Soc. (1971).
- [6] Zener, C., *Trans. Met. Soc. AIME*, **169**, 550(1949); *J. Appl. Phys.*, **20**, 950 (1950).
- [7] Ham, F. S., *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 335(1958); *J. Appl. Phys.*, **30**, 915; 1518(1959).
- [8] Horvay, J. W. and Cahn, J. W., *Acta Met.*, **9**, 695(1961).
- [9] Иванцов, Г. П., *Д. А. Н. СССР*, **58**, 567(1947).
- [10] Tillier, W. A., Jackson, K. A., Rutter, J. W. and Chalmers, B., *Acta Met.*, **1**, 428(1953).
- [11] Mullins, W. W. and Sekerka, R. F., *J. Appl. Phys.*, **34**, 323(1963); **35**, 444 (1964).
- [12] Chandrasekhar, S., Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability, Clarendon Press, Oxford, (1961).
- [13] Whitehead, J. A. Jr., A Survey of Hydrodynamic Instabilities, in "Fluctuations, Instabilities and Phase Transitions" (ed. Riste, T.), Plenum (1975).
- [14] Темкин, Ц. Е., *Д. А. Н. СССР*, **132**, 1307(1960).
- [15] Sekerka, R. F., *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 983(1967).
- [16] Cahn, J. W., *Acta Met.*, **7**, 20(1959); **8**, 556(1960).
- [17] Kirkaldy, J. S., *Can. J. Phys.*, **36**, 907(1958); **37**, 739(1959).
- [18] Christian, J. W., The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, 463(1965).
- [19] Glicksman, M. E., Shaefer, R. J. and Ayers, J. D., *Met Trans.*, **A7**, 1747 (1976).
- [20] Huang, J. S. and Glicksman, M. E., *Acta Met.*, **29**, 701; 717(1981).
- [21] Langer, J. S. and Muller-Krumbhaar, H., *Acta Met.*, **26**, 1681; 1689; 1697 (1978).
- [22] Jackson, K. A. and Hunt, J. D., *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 1129(1966).
- [23] Witten, T. A. and Sander, L. M., *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400(1981); *Phys. Rev.*, **B27**, 5686(1983).
- [24] Chalmers, B., Principles of Solidification, Wiley, New York, (1964).
- [25] Sekerka, R. F., Morphological Stability, in "Crystal Growth, an Introduction" (ed Hartman, P.), North Holland, Amsterdam, (1973).
- [26] Delves, R. T., Theory of Interface Stability, in "Crystal Growth" (ed. Pampin, B. R.), Pergamon, Oxford (1975).
- [27] Langer J. S. Instabilities and Pattern Formation in Crystal Growth, *Rev. Mod Phys.*, **52**, 1(1980).
- [28] Family F. and Landau D. P. (eds.), Kinetics of Aggregation and Geletion, North Holland, Amsterdam (1984).
- [29] Pietronero, L. and Tossati, E. (eds.), Fractals in Physics, North Holland, Amsterdam (1985).
- [30] 闵乃本, 晶体生长的物理基础, 上海科技出版社, 上海, (1982).

- [31] Flemings, M. C., Solidification Processing, McGraw-Hill, New York (1974).
- [32] Baker, J. C. and Cahn, J. W., in "Solidification", ASM, 23(1971).
- [33] Smith V. G., Tiller Tiller, W. A., Rutter, J. W., *Canad. J. Phys.* 33, 723(1955).
- [34] Burton J. A., Prim, R. C. and Slichter, W. P., *J. Chem. Phys.*, 21, 1987(1953).
- [35] Pfann, W. G., Zone Melting, 2nd. ed., Wiley (1966).
- [36] Weinberg, F., *Trans. Met. Soc. AIME*, 227, 231(1963).
- [37] Boettinger, W. J., Coriell, S. R. and Sekerka, R. F., *Mater. Sci. Eng.*, 65, 27 (1984).
- [38] Mehrabian, R., *Int. Met. Rev.* 27, 185(1982).
- [39] Murry, J. L., *Met. Trans.*, A15, 261(1985).
- [40] Delves, R. T., *J. Crys. Growth*, 314, 562(1968); 8, 13(1971).
- [41] Boettinger, W. J., Shaefer, R. J., Biancaniello, F. S. and Shechtman, D., *Met. Trans.*, A15, 55(1984).
- [42] Bentley, W. W. and Humphries, W. J., Snow Crystals, MacGraw-Hill, New York (1931).
- [43] Frank, P. C., in "Growth and Perfection of Crystals" (eds. Doremus, R. H., Roberts, B. W. and Turnbull, D.), Wiley, New York, 1(1958).
- [44] Seeger, A., *Phil. Mag.*, 44, 1(1953).
- [45] Berg, W. F., *Proc. Roy. Soc.*, A164, 79(1938).
- [46] Chernov, A. A., *J. Crys. Growth*, 24/25, 11(1974).
- [47] Trivedi, R., Interface Stability and Evolution of Microstructures, *Mater. Sci. Forum*, 3, 45(1985).
- [48] Aaronson, H. I., in Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Interscience, New York, p. 387(1962).
- [49] Simonen, E. P. and Trivedi, R., *Acta Metall.*, 25, 945(1977).
- [50] Burden, M. H. and Hunt, J. D., *J. Crys. Growth*, 22, 99; 109(1974).
- [51] Trivedi, R. and Somboonsuk, K., *Mater. Sci. Eng.*, 65, 65(1984).
- [52] Kurz, W. and Fisher, D. J., *Acta Met.*, 29, 11(1981).
- [53] Trivedi, R. J., *J. Crys. Growth*, 49, 219(1980).
- [54] Hunt, J. D., *Mater. Sci. Eng.*, 65, 75(1984).
- [55] Quested, P. N. and McLean, M., *Mater. Sci. Eng.*, 65, 171(1984).
- [56] Winegard, W. C., An Introduction to the Solidification of Metals, Institute of Metals (1964).
- [57] Elliot, R., *Mater. Sci. Eng.*, 65, 85(1984).
- [58] Cline, H. E., *J. Appl. Phys.*, 50, 4780(1979); *Mater. Sci. Eng.*, 65, 93(1984).
- [59] Langer, J. D., Pattern Formation During Crystal Growth: Theory, in "Non-linear Phenomena at Phase Transitions and Instabilities", (ed. Riste, T.), Plenum (1981).
- [60] Mandelbrot, B. B., The Fractal Geometry of Nature, Freeman (1983).
- [61] Meakin, P., *Phys. Rev.*, A27, 604(1983).
- [62] 于渌, 郝柏林, 相变与临界现象, 科学出版社(1984).
- [63] Sander, L. M., in [28], 13.
- [64] Vicsek, T., *Phys. Rev. Lett.*, 53, 2281(1984); in [29], 247.
- [65] Family, F., Platt, D. E. and Vicsek, T., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 32, 631(1987).

第九编 相变的微观理论

杨正举 金国钧

引言

在本卷的前几篇中,我们根据物理问题的线索,比较全面地总结了多种材料中相变各个侧面的基本实验事实和初步理论分析。应该指出,这些理论分析多半限于唯象的热力学和动力学,顶多是补充一些比较直观的原子图象或计算机模拟,并没有深入到微观理论的领域。显然,要从根本上来阐明相变为何会发生和如何进行的这两个基本问题,还需要引入相变的微观理论,这正好是本编的任务。

在微观理论之中,统计理论乃是发展最早、而且最为成熟的一个领域。早在二十年代楞次(W. Lenz)与伊辛(E. Ising)就提出了一种用以解释铁磁相变的简化统计模型^[1],被称为伊辛模型。多年来,伊辛模型的研究就成为相变统计理论的核心问题。该模型提出后不久,就证明了一维伊辛模型不可能有相变^[2];至于二维伊辛模型,问题就困难得多,直到1944年昂萨格(L. Onsager)方始求出了其严格解^[3],为统计理论作出重大突破;至于三维伊辛模型,迄今为止,尚未求出其严格解,仍需求助于各种近似方法。1934年布喇格(W. L. Bragg)与威廉斯(E. J. Williams)在处理合金的有序-无序转变理论时,求得了三维伊辛模型的平均场近似解^[3],其根源还可以追溯到外斯1907年的铁磁相变的分子场理论^[4],或1873年用以描述气-液相变的范德瓦耳斯方程^[5]。平均场理论构成了朗道的唯象相变理论(第十三章)的微观基础,

在相变问题中获得广泛的应用。更加精确的近似方法有贝特(Bethe)近似^[6](等同于第一卷第五章中的准化学近似)、集团近似^[7]以及基于图形法发展起来的级数展开法^[8,9]。

二维伊辛模型的严格解对于平均场近似能否正确地解释临界现象提出了疑问。因为两种理论所预言的临界指数的数值存在明显差异;而且前者所算出的自由能在相变点具有奇异性,不是一个解析函数,和后者的结果有分歧。三维伊辛模型展开也表明平均场理论可能有问题。这就导致物理学家在六十年代对于反映临界现象(出现在连续相变点附近的微小温区内)的物理参量的变化进行了一系列精密测量。这些结果指出了平均场理论确实不能正确地描述临界现象,尽管这一理论具有普适性,而且在描述一般的相变问题中取得了巨大的成功。要建立正确的临界现象理论,必须改弦易辙,另辟蹊径。实验结果也表明,测定的临界指数都满足标度关系,而且临界行为和系统的物理特征、键合类型、晶体结构等反映材料性质的参量几乎无关,主要只取决于空间的维数和序参量的分量数。这表明临界现象还具有普适性。这些结果终于导致卡丹诺夫(L. Kadanoff)于1966年提出标度不变性的假设^[10]。这是临界区域中涨落的关联长度趋于无穷大的必然后果,即用任何标尺来测量关联长度都应等于无穷大。1972年威尔逊提出了重正化群的理论方法^[11],能够很自然地推导出标度不变性和普适性,成为处理临界现象的强有力的工具。现在一般称平均场或朗道理论为临界现象的经典理论,而重正化群理论为临界现象的近代理论。应该指出,平均场理论对于处理临界现象以外的相变问题仍然是有效的,因而依然在相变理论中保持其重要地位。

微观理论的另一方面,就涉及声子和电子的过程。如果用以描述分子系统或固体的绝热近似(adiabatic approximation)能够成立^[12],那末我们就可以将声子过程和电子过程截然分开来处理。玻恩与黄昆就在绝热近似的基础上建立了晶格动力学理论^[13]。假如完全局限于晶格动力学的谐振动近似(harmonic approximation),那么,相变就不会发生;只有在非谐振动的情况下,方才能

够建立相变与晶格振动的联系, 1959 年科克伦与安德森各自独立地提出了铁电相变的软模理论^[14,15], 使结构相变的微观理论取得了突破。这一理论的基本观点是某一模式的光频支声子的频率在相变点趋于零。这样, 相变的发生就对应于这一模式的晶格振动冻结为静态的位移波, 这一理论的先驱可以追溯到 1949 年夫留里希 (H. Frohlich) 的介电理论^[16]和 1941 年的里旦-萨克斯-特勒 (Lydanne-Sachs-Teller) (或 LST) 关系式^[17]。六十年代以后大量的中子非弹性散射和光散射的实验结果全面证实了软模理论, 随后软模理论也被推广应用于各种类型的结构相变。但也有些问题, 如非弹性散射中出现在零频率处的中心峰 (central peak), 虽然已有不少研究, 迄今尚无定论。

当体系中电子与声子有较强的相互作用, 可能导致绝热近似的失效, 此时体系中的哈密顿量中就包含电子-声子耦合项, 从而引起另一类型的 (电子-声子混合型的) 结构相变的出现。若电子处于局域态 (局域于原子的附近), 电子与分子构形的耦合可以导致杨-特勒效应 (Jahn-Teller effect): 即电子能级劈裂诱发了分子构形的变化。问题是由朗道与特勒所首先提出来的, 得到了杨与特勒的理论证明^[18]。随后也在固态相变中有重要的应用, 如表现为合作杨-特勒转变 (cooperative Jahn-Teller transitions)。若电子处于扩展态 (即公有化的状态), 电子与晶格相互作用可能导致佩尔斯转变 (Peierls transition): 当一维金属的导带只填充到一半, 倍周期的畸变使费密面处出现能隙, 使整个系统电子能量下降。若系统的电子能量的下降超过了畸变能, 那么, 畸变将自发的出现, 原来的金属将转变为非金属。这种转变的基本物理图象是 1955 年佩尔斯所首先提出的^[19], 近年来在许多低维材料 (如链状化合物, 层状化合物等) 中观测到不少事例^[20]。在佩尔斯转变中是结构相变和金属、非金属转变耦合在一起进行的。也可能单独地出现金属-非金属转变, 即电子从扩展态转化为局域态。这一问题也涉及广义的电子与晶格相互作用。早在 1938 年维格纳 (E. P. Wigner) 就设想过稀薄电子气体中可能由于电子间的库仑相互作

用导致电子结晶^[21],即电子分别处于局域化的晶格坐位上.莫特于1949年考虑狭能带晶体中电子间相互作用和晶格参数的变化可能导致金属-非金属转变^[22],这类由电子相互作用引起的局域化被称为莫特转变.安德森于1958年提出固体中晶格无序化达到一定程度后,也可能导致电子的局域化^[23],这被称为安德森转变,但是实际材料(例如过渡金属氧化物)中的金属-非金属转变往往相当复杂,不一定是单一机制在起作用.许多问题的澄清还有待于进一步的工作.

有关统计理论方面,明斯脱(A. Münster)的两卷本教科书包含很多可供参考的内容^[24];伍法岳等的评述对于整个领域作了全面扼要的总结^[25].为了进一步了解详情,有关统计模型的准确解,可以参阅巴克斯脱(R. J. Baxter)的专著^[26];有关重正化群理论,可以参阅马上庚的专著^[27]以及文献[28, 29].而题为“相变与临界现象”的多卷本文集则为这一领域提供内容丰富的资料库^[30];同题的于渌与郝柏林的小书^[31],写得生动活泼,读来兴趣盎然,在科普著作与专著之间架设了桥梁.关于软模理论的基本内容,可以参阅布林斯与泽克斯的专著^[32];新近的进展则可以从题为“结构相变”的文集^[33]中查到线索.全面讨论电子-声子相互作用所引起的相变的有论文集^[34];关于杨-特勒转变,可以参阅文献[35, 36];关于佩尔斯转变,可以参阅文献[20, 37];关于金属-非金属转变,可以参阅文献[38, 39].

本编共分三章:首章论述统计模型与临界现象的理论.鉴于本书第一卷第五章中合金的统计理论已经对伊辛模型的平均场近似(零级近似)及准化学近似(一级近似)作了推导.为了避免重复,这里着重介绍一、二维模型的严格解及三维模型中一些带根本性的问题.限于篇幅,对于重正化群也只能作初步的介绍.次章论述相变的晶格动力学理论,全面介绍软模理论,并应用于各种类型的结构相变(包括位移型、有序-无序型与马氏体型)之中.末章论述涉及电子的相变理论:首先讨论了绝热近似的适用范围;然后分别论述了杨-特勒转变与佩尔斯转变;最后全面讨论了金属-

非金属转变,着重介绍了莫特转变及安德森转变的基本物理图象。

本编所述的内容在物理学上的重要性,看来是毋庸置疑的。范德瓦耳斯、朗道、昂萨格、安德森、莫特与威耳孙都曾获得诺贝尔奖,这就很足以说明问题。但这些内容对于材料科学的实际问题是否也有其重要性呢?我们的答案也是肯定的:软模就和某些有实用价值的铁电及铁弹材料的物理性质有密切关系;佩尔斯转变也在近年来大力开发的低维导电材料(如链状分子或高分子材料)中起关键的作用;金属-非金属转变显然也在新近发现的高临界温度氧化物超导体中扮演重要的角色;至于临界现象的近代理论,如标度律与重正化群,除了本身的价值外,作为处理具有甚大关联长度涨落体系的一种理论方法,也在许多与材料有关的问题中得到了应用:高分子溶液中的构形问题和多孔介质中的渗流问题可以作为例证。

第十八章 统计模型与临界现象

1 统计模型

在这一部分中,我们先给出一维伊辛模型的严格解,而后比较详细地介绍二维伊辛模型,讨论了其严格解,但略去了一些繁复的计算过程。最后,简单介绍三维伊辛模型的近似解(平均场理论与贝特近似)以及二维波茨(R. B. Potts)模型等伊辛模型的推广。本部分主要参考文献是[24, 25, 26, 29]。

§ 18.1 一维伊辛模型^[1]

设有一晶体点阵,它的第 i 个格点上粒子的状态可以用一自旋 σ_i 完全地表征出来。为了最简单地研究这一问题,作如下假设:

(a) 自旋仅可能采取两种状态,向上和向下,可分别以 $\sigma_i = +1$ 及 $\sigma_i = -1$ 表示之。

(b) 仅在最近邻间存在有相互作用。

(c) 在任何状态下系统的势能可以由最近邻对的相互作用能相加而得到。

显然,由于自旋间相互作用能的存在将使自旋倾向于在点阵中规则排列。而在一定温度下所存在的热运动又使自旋处于混乱状态。因而在某一温度以下,点阵中的自旋将有可能按一定方式规则排列,成为铁磁的或反铁磁的,决定于自旋平行和反平行那一种排列的能量比较低。亦即发生了自旋取向的有序化。这就是长期以来被广泛研究的所谓合作现象。上面的模型乃是著名的所谓伊辛模型。

不难看出,这一模型可以很容易地改变为用于讨论 AB 二元合金的位置有序-无序相变,只要把自旋向上改换为 A 原子,自旋

向下改换为 B 原子即可。同样,也可用于讨论格气系统,即若干个相同原子在晶格点阵(它的格点数大于原子数)上的分布问题。此时,只要把自旋向上取为有粒子占据,自旋向下取为空格即可。这一问题对于凝聚过程的理论研究是有用的。

首先考虑一种最简单的情况,即自旋在一线性链上的分布。这就是一维伊辛模型^[40,41]。1925年伊辛首先给出了它的严格解。

设有 N 个自旋等距排列成一线性链,第 i 个自旋的自旋坐标是 σ_i 。设两相邻自旋 σ_i 和 σ_{i+1} 间的相互作用能为 $-J\sigma_i\sigma_{i+1}$ 。因而当其为平行的自旋对时,其对势能的贡献是 $-J$; 而当其为反平行的自旋对时,则贡献 J 的能量。若 $J > 0$, 则自旋倾向于指向同一方向。于是得到在外磁场 H 中系统的总势能是

$$E = - \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} J - \sum_{i=1}^N \mu H \sigma_i, \quad (18.1)$$

其中, μ 是单个自旋的磁矩。而系统的配分函数为

$$Q = \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{-E/k_B T} = \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{K \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} + G \sum_{i=1}^N \sigma_i}, \quad (18.2)$$

其中

$$K = \frac{J}{k_B T}, \quad G = \frac{\mu H}{k_B T}, \quad (18.3)$$

$$\sum_{\sigma_i = \pm 1} \sim \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \sum_{\sigma_2 = \pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N = \pm 1}.$$

若能求出配分函数,则一切热力学函数都能得到。为此,我们先把求配分函数问题转换为求解本征值问题。当线性链为由 $N-1$ 个自旋组成时,其所有的 $N-1$ 个自旋有给定值的几率 $W(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_{N-1})$ 是

$$W(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_{N-1}) = \alpha_{N-1} e^{K \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} + G \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i}, \quad (18.4)$$

α_{N-1} 是归一化常数。设在第 N 个位置上加上一自旋,则同样可以写出对此 N 个自旋组成的链中所有的自旋有给定值的几率,即

$$W(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N) = \alpha_N e^{K \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} + G \sum_{i=1}^N \sigma_i}. \quad (18.5)$$

结合上二式,得到

$$W(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = \frac{\alpha_N}{\alpha_{N-1}} W(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N-1}) e^{K\sigma_{N-1}\sigma_N + G\sigma_N}, \quad (18.6)$$

类似地,对于一 $N-1$ 个自旋组成的链,它的第 $N-1$ 个自旋有给定值,而其他 $N-2$ 个自旋具有任意分布的几率是

$$W(\sigma_{N-1}) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_{N-2}=\pm 1} W(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N-1}). \quad (18.7)$$

同样可以给出加上了第 N 个自旋组成了 N 个自旋链后,其第 $N-1$ 及第 N 两个自旋有给定值,而其他 $N-2$ 个自旋有任意分布的几率是

$$\begin{aligned} W(\sigma_{N-1}, \sigma_N) &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_{N-2}=\pm 1} W(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \\ &\quad \cdot \sum_{\sigma_{N-2}=\pm 1} \frac{\alpha_N}{\alpha_{N-1}} e^{K\sigma_{N-1}\sigma_N + G\sigma_N} W(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N-1}). \end{aligned} \quad (18.8)$$

由式 (18.7), 得到

$$\lambda W(\sigma_{N-1}, \sigma_N) = W(\sigma_{N-1}) e^{K\sigma_{N-1}\sigma_N + G\sigma_N}, \quad (18.9)$$

其中, $\lambda = \alpha_{N-1}/\alpha_N$. 将上式对 σ_{N-1} 两个可能的自旋值求和, 得到

$$\lambda W(\sigma_N) = \sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} W(\sigma_{N-1}) e^{K\sigma_{N-1}\sigma_N + G\sigma_N}. \quad (18.10)$$

对于充分长的自旋链, 即 N 充分地大, 描述第 N 个自旋和第 $N-1$ 个自旋的状态的函数应当是没有区别的, 也就是说, 几率 $W(\sigma_N)$ 和 $W(\sigma_{N-1})$ 应为同样形式的函数. 记其为 $W(\sigma)$, 则可将上式写成

$$\lambda W(\sigma) = \sum_{\sigma'=\pm 1} W(\sigma') e^{K\sigma\sigma' + G\sigma}. \quad (18.11)$$

为使方程具有对称形式, 令

$$\varphi(\sigma) = W(\sigma) e^{-\frac{1}{2}G\sigma}, \quad (18.12)$$

则上式化成:

$$\lambda \varphi(\sigma) = \sum_{\sigma'=\pm 1} \varphi(\sigma') e^{K\sigma\sigma' + \frac{G}{2}(\sigma+\sigma')}, \quad (18.13)$$

或者写成矩阵形式

$$\mathbf{H}(\sigma, \sigma') \varphi(\sigma') = \lambda \varphi(\sigma), \quad (18.14)$$

其中,

$$\mathbf{H}(\sigma, \sigma') = \begin{pmatrix} H_{++} & H_{+-} \\ H_{-+} & H_{--} \end{pmatrix}, \quad H(\sigma, \sigma') = e^{K\sigma\sigma' + \frac{G}{2}(\sigma+\sigma')}, \quad (18.15)$$

$$\varphi(\sigma) = \begin{pmatrix} \varphi(+1) \\ \varphi(-1) \end{pmatrix}. \quad (18.16)$$

于是得到本征值适合下列方程:

$$\begin{vmatrix} e^{K+G} - \lambda & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-G} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (18.17)$$

且有

$$\lambda_{1,2} = e^K \cosh G \pm (e^{2K} \sinh^2 G + e^{-2K})^{1/2}. \quad (18.18)$$

上式中, λ_1 对应右方取正号, λ_2 取负号. 设和 λ_1 及 λ_2 对应的本征向量是 $\varphi_1(\sigma)$ 及 $\varphi_2(\sigma)$, 即

$$\mathbf{H}(\sigma, \sigma') \varphi_i(\sigma') = \lambda_i \varphi_i(\sigma), \quad i = 1, 2. \quad (18.19)$$

可以假定它们是正交归一的, 即

$$\tilde{\varphi}_i(\sigma) \varphi_j(\sigma) = \delta_{ij}. \quad (18.20)$$

若将 $H(\sigma, \sigma')$ 按本征向量展开, 即设

$$H(\sigma, \sigma') = \sum_{i,j=1}^2 c_{ij} \varphi_i(\sigma) \varphi_j(\sigma'), \quad (18.21)$$

由式 (18.20), 可得

$$c_{ij} = \tilde{\varphi}_i(\sigma) \mathbf{H}(\sigma, \sigma') \varphi_j(\sigma'), \quad (18.22)$$

于是得到

$$H(\sigma, \sigma') = \lambda_1 \varphi_1(\sigma) \varphi_1(\sigma') + \lambda_2 \varphi_2(\sigma) \varphi_2(\sigma'). \quad (18.23)$$

同样地, 利用正交归一条件式 (18.20), 有

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_1=\pm 1} H(\sigma_1, \sigma_2) H(\sigma_2, \sigma_3) \\ = \lambda_1^2 \varphi_1(\sigma_1) \varphi_1(\sigma_3) + \lambda_2^2 \varphi_2(\sigma_1) \varphi_2(\sigma_3), \end{aligned}$$

$$\sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} H(\sigma_1, \sigma_2) H(\sigma_2, \sigma_3) H(\sigma_3, \sigma_4) \\ = \lambda_1^3 \varphi_1(\sigma_1) \varphi_1(\sigma_4) + \lambda_2^3 \varphi_2(\sigma_1) \varphi_2(\sigma_4).$$

依此类推,最后可得

$$\sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N=\pm 1} H(\sigma_1, \sigma_2) H(\sigma_2, \sigma_3) \cdots H(\sigma_N, \sigma_{N+1}) \\ = \lambda_1^N \varphi_1(\sigma_1) \varphi_1(\sigma_{N+1}) + \lambda_2^N \varphi_2(\sigma_1) \varphi_2(\sigma_{N+1}). \quad (18.24)$$

若取周期性边界条件,即认为 σ_N 之后为 σ_1 ,即线性链成环状,则上式化为

$$\sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N=\pm 1} H(\sigma_1, \sigma_2) H(\sigma_2, \sigma_3) \cdots H(\sigma_N, \sigma_1) = \lambda_1^N + \lambda_2^N. \quad (18.25)$$

由式 (18.15) 及式 (18.2) 可见,我们所要求的配分函数是

$$Q_c = \sum_{\sigma_i=\pm 1} H(\sigma_1, \sigma_2) H(\sigma_2, \sigma_3) \cdots H(\sigma_N, \sigma_1), \quad (18.26)$$

故得

$$Q_c = \lambda_1^N + \lambda_2^N. \quad (18.27)$$

由于 $\lambda_2 < \lambda_1$, 故在 $N \rightarrow \infty$ 时, λ_2 可略去, 可得

$$Q_c = [e^K \cosh G + (e^{2K} \sinh^2 G + e^{-2K})^{1/2}]^N. \quad (18.28)$$

上式给出的一维线性链的配分函数,因而自由能在 $0 < T < \infty$ 的范围内都是解析的,不存在任何奇异性质。这表明,在具有最近邻互作用的一维系统内不发生相变。确实如此,我们知道,系统的

磁化强度是 $\mathcal{M} = \mu \sum_{i=1}^N \sigma_i$ 的平均值 M , 利用上式,可得

$$M = \mu \frac{\partial \ln Q_c}{\partial G} = \frac{N \mu \sinh G}{(\sinh^2 G + e^{-4K})^{1/2}}. \quad (18.29)$$

图 18.1 示出了在各个不同 $K = J/k_B T$ 值,即不同温度下,磁化强度作为 $\mu H/k_B T$ 的函数曲线。我们看到,在所有情况下,在外磁场消失时,磁性消失,即在任何温度下都不表现有自发磁化,这正是伊辛的结论。这也可由热容量的行为看出。在外磁场为零时,系

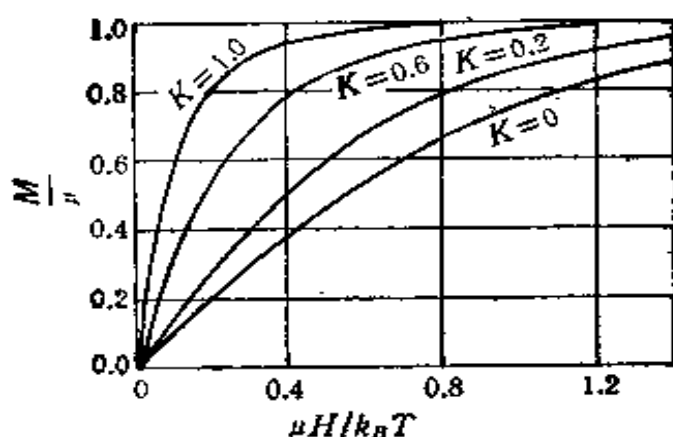


图 18.1 在不同温度下，一维伊辛模型给出的磁化强度和外场间的关系^[42]。

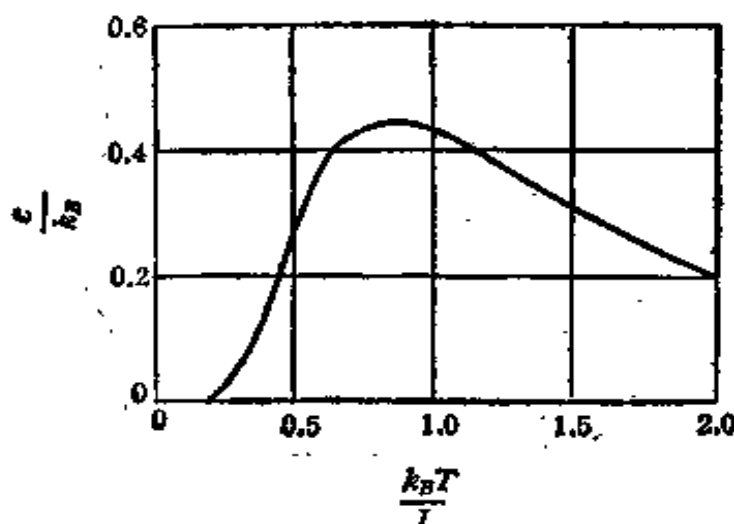


图 18.2 一维伊辛模型给出的比热和温度间的关系^[42]。

统的总能量可由 $E = -J \frac{\partial \ln Q_c}{\partial K}$ 求得，于是得到系统的热容量 $c = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B K^2 \frac{d^2 \ln Q_c}{dK^2}$ 。c 和温度间的关系如图 18.2 所示，也不表现出任何特殊行为。

那么，线性自旋链不发生相变的结论是否与只存在最近邻相互作用的假设有关呢？可以推广上述模型，假设自旋间的相互作用一直到第 k 级近邻间都存在着，于是可将式 (18.1) 改写为

$$E = - \sum_{i < j}^N \sigma_i \sigma_j J(i-j) - H \mu \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (18.30)$$

其中

$$J(i-j) = J(n) = 0, \quad (\text{若 } n > l), \quad (18.31)$$

l 为有限值。不很复杂的计算表明，此时仍然不发生相变。假如力程是无限的，则给出很有兴趣的结果。设式(18.31)定义的 $J(n)$ (相隔了 n 个自旋的两自旋间的相互作用) 具有如下的简单形式：

$$J(n) = \frac{J}{n^\alpha}, \quad (18.32)$$

J 为一常数。计算表明，若 $\alpha \leq 1$ ，则系统永远处于有序态。若 $\alpha > 2$ ，则系统永远处于无序态。在这两种情况下，系统都不发生相变。若 $1 < \alpha < 2$ ，则可以存在相变，在相变点，磁化强度连续地由不等于零的值过渡到零，相变是二级的。若 $\alpha = 2$ ，则也可以发生相变^[40]，但在相变点磁化强度不连续地变化，相变可能是一级的，但这不是唯一的可能。

§ 18.2 二维伊辛模型

上面给出的一维空间的自旋排列不产生铁磁性的结论并不适用于二维空间的情形。二维伊辛模型的严格计算表明，自旋在二维网格上的分布在一定温度下可以形成有序排列。它的严格解要比一维问题复杂得多。现在已发展了多种计算方法，重要的有昂萨格^[2] 早先发展的代数法和六十年代发展起来的图形法。这种严格解现在仍然是统计物理中可以给出严格解的少数几个问题之一。下面我们分几点来讨论二维伊辛模型问题。

(a) 求本征值问题^[40] 我们仍考虑一种最简单的情况：自旋在一二维的无限大的方形格点上的排列。先仿造上节方法把求配分函数

$$Q_c = \sum e^{-\sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j} = \sum e^{K \sum_{rr'} \sigma_r \sigma_{r'} + G \sum_r \sigma_r} \quad (18.33)$$

转化为求本征值问题，其中 r' 是 r 的最近邻，指数上的第一项是关于所有的最近邻对求和，第二项关于所有格点上的自旋求和。设有一 n 行及 m 列的二维自旋排列 (图 18.3)，我们把每一行自旋和一维空间中的一个自旋相对应。因而可以利用上节的结果，得

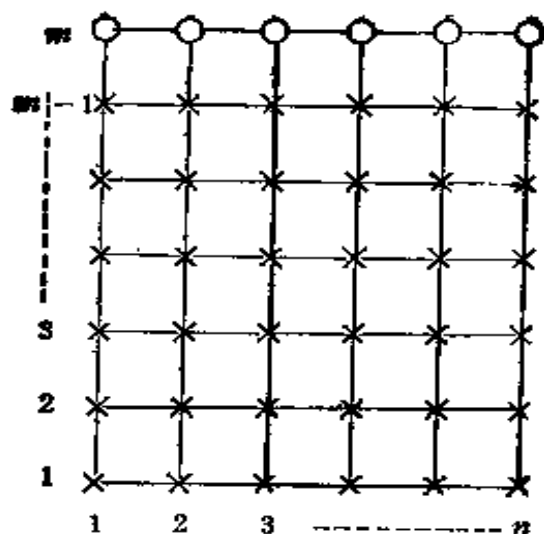


图 18.3 二维方形自旋排列，每次加上一列自旋。

到，在此 $n \times m$ 网格中的第 $m-1$ 及第 m 两列中的 $2n$ 个自旋有给定值，而其余 $m-2$ 列中所有自旋有任意值的几率 $W(\sigma_i^{(m-1)}, \sigma_i^{(m)})$ 和在 $n \times (m-1)$ 网格中的第 $m-1$ 列的 n 个自旋有给定值，而其余 $m-2$ 列中所有自旋有任意值的几率 $W(\sigma_i^{(m-1)})$ 间存在有关系(与式 (18.9) 完全对应)

$$\begin{aligned} & \lambda W(\sigma_i^{(m-1)}, \sigma_i^{(m)}) \\ &= W(\sigma_i^{(m-1)}) e^{K \sum_{i=1}^{n-1} \sigma_i^{(m)} \sigma_{i+1}^{(m)} + K \sum_{i=1}^n \sigma_i^{(m)} \sigma_i^{(m-1)} + G \sum_{i=1}^n \sigma_i^{(m)}}, \end{aligned} \quad (18.34)$$

其中 $\sigma_i^{(m)}$ 表示第 m 列的 n 个自旋的组态。由于

$$W(\sigma_i^{(m)}) = \sum_{\sigma_i^{(m-1)}} W(\sigma_i^{(m-1)}, \sigma_i^{(m)}),$$

并在 m 是一很大的数时， $W(\sigma_i^{(m-1)})$ 与 $W(\sigma_i^{(m)})$ 有相同的函数形式，于是得到

$$\begin{aligned} & \lambda W(\sigma_i^{(m)}) \\ &= \sum_{\sigma_i^{(m-1)}} W(\sigma_i^{(m-1)}) e^{K \sum_{i=1}^{n-1} \sigma_i^{(m)} \sigma_{i+1}^{(m)} + K \sum_{i=1}^n \sigma_i^{(m)} \sigma_i^{(m-1)} + G \sum_{i=1}^n \sigma_i^{(m)}}, \end{aligned} \quad (18.35)$$

作变换

$$\varphi(\sigma_i^{(m)}) = W(\sigma_i^{(m)}) e^{-[\frac{1}{2}K \sum_{i=1}^{n-1} \sigma_i^{(m)} \sigma_{i+1}^{(m)} + \frac{1}{2}G \sum_{i=1}^n \sigma_i^{(m)}]}, \quad (18.36)$$

则上式化成

$$\lambda \varphi(\sigma_i^{(m)}) = \sum_{\sigma_i^{(m-1)}} H(\sigma_i^{(m-1)}, \sigma_i^{(m)}) \varphi(\sigma_i^{(m-1)}), \quad (18.37)$$

其中

$$H(\sigma_i^{(m-1)}, \sigma_i^{(m)}) = \exp \left\{ K \sum_{i=1}^N \sigma_i^{(m-1)} \sigma_i^{(m)} + \frac{1}{2} K \sum_{i=1}^N \sigma_i^{(m)} \sigma_{i+1}^{(m)} + \frac{1}{2} K \sum_{i=1}^N \sigma_i^{(m-1)} \sigma_{i+1}^{(m-1)} + \frac{1}{2} G \sum_{i=1}^N \sigma_i^{(m-1)} + \frac{1}{2} G \sum_{i=1}^N \sigma_i^{(m)} \right\}. \quad (18.38)$$

现在, H 矩阵是 2^N 维的, 故有 2^N 个本征值 λ , 和本征函数 φ . 像以前一样, 设本征函数 φ , 是正交归一的, 即

$$\sum_{\sigma_i^{(m)}} \varphi_p(\sigma_i^{(m)}) \varphi_q(\sigma_i^{(m)}) = \delta_{pq}. \quad (18.39)$$

将 H 的元按本征函数展开, 容易证明有

$$H(\sigma_i^{(m-1)}, \sigma_i^{(m)}) = \sum_{p=1}^{2^N} \lambda_p \varphi_p(\sigma_i^{(m-1)}) \varphi_p(\sigma_i^{(m)}). \quad (18.40)$$

设系统的第 m 列和第 1 列相邻, 则配分函数为

$$Q_c = \sum_{\sigma_i^{(m)}} H(\sigma_i^{(1)}, \sigma_i^{(2)}) H(\sigma_i^{(2)}, \sigma_i^{(3)}) \cdots H(\sigma_i^{(m-1)}, \sigma_i^{(m)}) H(\sigma_i^{(m)}, \sigma_i^{(1)}). \quad (18.41)$$

由和上节相同的计算, 可得

$$Q_c = \sum_{p=1}^{2^N} \lambda_p^m. \quad (18.42)$$

在 m 为一很大的数时, 上式中除了最大的本征值 λ_{\max} 外, 都可略去. 这样, 把求配分函数问题转化为求方程 (18.37) 的最大本征值问题了.

克喇末 (H. A. Kramers) 和瓦尼尔 (G. H. Wannier)^[40] 还给出了另外一种类似的计算方法. 设想二维网格形成类似螺旋线式排列, 即每一列的最后一个自旋与下一列的第一个自旋存在相互作用 (如图 18.4 所示). 因而在建造此无限大的二维点阵时, 每一次只加上一个自旋, 而使得所得到的 H 矩阵虽仍为 2^N 阶的,

但得到了很大的简化，每一行和每一列中只有两个元不等于零。

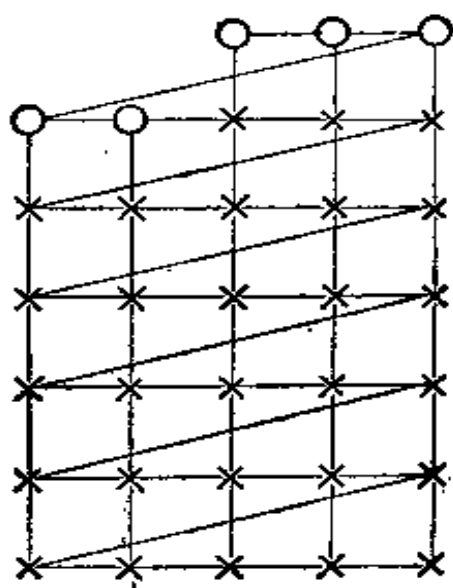


图 18.4 二维方形的自旋点阵，每次只加上一个自旋。

但是，本征值的计算仍然是很复杂的。昂萨格最早给出了结果，这里就不介绍了。

(b) 配分函数的高温及低温展开 六十年代以来，发展了一种借助于图形研究这一类问题的方法，并在统计理论的计算中发挥了很大的作用。下面我们用图形法进行一些简单的计算。

对正方形格子，在外场为零时，式(18.33)可写成

$$Q_c = \sum_{\sigma=\pm 1} \prod_{\sigma, \sigma'} e^{K\sigma\sigma'}, \quad (18.43)$$

其中，求和号下的 σ 代表所有的网格上的自旋。由于 $\sigma\sigma'$ 只能取 +1 及 -1 两个值，因此，有

$$e^{K\sigma\sigma'} = \cosh K + \sigma\sigma' \sinh K, \quad (18.44)$$

从而得到

$$\begin{aligned} Q_c &= \sum_{\sigma=\pm 1} \prod_{\sigma, \sigma'} \cosh K (1 + \sigma\sigma' \tanh K) \\ &= (\cosh K)^{\frac{1}{2}NZ} \sum_{\sigma=\pm 1} \prod_{\sigma, \sigma'} (1 + \sigma\sigma' \tanh K), \end{aligned} \quad (18.45)$$

N 是网格上的总自旋数， Z 是配位数。将上式展开，可得

$$\begin{aligned} Q_c &= (\cosh K)^{\frac{1}{2}NZ} \sum_{\sigma=\pm 1} \{ 1 + \tanh K (\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \cdots) \\ &\quad + (\tanh K)^2 [(\sigma_1\sigma_2)(\sigma_2\sigma_3) + \cdots] + \cdots \}. \end{aligned} \quad (18.46)$$

显然，在每一个由若干个 σ 组成的项中，只要有一个 σ_i 在乘积中出现奇数次，则该项在求和后必为零。只有在所有的 σ_i 都出现偶数次时，它才有不等于零的值。例如

$$\sum_{\sigma_i=\pm 1} \sigma_i^{2i_1} \cdots \sigma_k^{2i_k} \cdots \sigma_l^{2i_l} = \sum_{\sigma_i=\pm 1} \sigma_1^{0} \sigma_2^{0} \cdots \sigma_{l-1}^{0} \sigma_l^{2i_l} \sigma_{l+1}^{0} \cdots \sigma_N^{0} = 2^N$$

这些结果可以用所谓梅逸图 (Mayer graph) 进行讨论。即将式 (18.46) 中的每一项, 用在原来的二维网格中的一些短线表示出来, 其中的每一根短线是该项中每一最近邻对的联线。这样, 我们得到了一些封闭的和不封闭的折线图形。若某一项中某一 σ 出现了奇数次, 则在梅逸图上相应的自旋上只有奇数根短线通过, 因而这项所对应的折线图形一定是不封闭的。若所有的 σ_i 都出现偶数次, 则该折线图形一定是封闭的。因此, 所有的不封闭图形对应的项的值为零, 而所有的封闭图形对应的项有值 2^N , 并相应的 $\tanh K$ 有 n 次幂, n 是该封闭图形组成的短线的根数。这样, 我们可以在伊辛点阵上表示出式 (18.46) 所示的配分函数中所有不等于零的项, 那就是, 画出所有形状的封闭多边形及它们的所有组合。于是, 我们得到

$$Q_c = 2^N (\cosh K)^{\frac{1}{2}NZ} \sum p(n) (\tanh K)^n, \quad (18.47)$$

$p(n)$ 是网格中由 n 根短线组成的不完全重合的封闭的折线图形的数目, 并由式 (18.46) 给出 $p(0) = 1$ 。最小的非零的封闭多边形的折线数是 $n = 4$, 显然, $p(4) = N$ 。其次是 $n = 6$, 而 $p(6) = 2N$, 这是由于存在有两种不同位形的原故, 如图 18.5 所示。综上所述, 我们把配分函数式 (18.47) 用图形在点阵中表示了出来, 封闭多边形的每一根短线提供 $\tanh K$ 的一次幂, 这种图形在点阵中的位形总数决定了 $p(n)$ 的值。这样就建立了图形与表示式之间的对应关系。于是得到

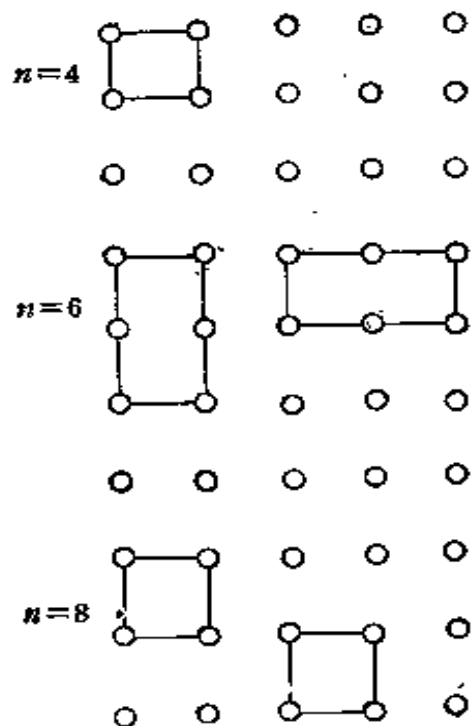


图 18.5 几种封闭多边形的位形。

$$Q_c = 2^N (\cosh K)^{\frac{1}{2}NZ} (1 + N (\tanh K)^4 + 2N (\tanh K)^6 + \cdots). \quad (18.48)$$

作为上式的一个特例, 考虑 N 个自旋组成的是一维链的情形. 此时, 非零的封闭多边形只有一种, 即所有的格点都联接起来而组成了封闭环. 于是在式 (18.47) 中, $n=N$, $p(N)=1$, $Z=2$, 而得

$$Q_c = 2^N (\cosh K)^N (1 + (\tanh K)^N),$$

这正是在零外场情形下, 将 (18.18) 式代入 (18.27) 式后得到的结果.

式 (18.48) 给出了二维伊辛模型的精确解. 主要的问题乃化成求级数

$$Y = 1 + N (\tanh K)^4 + 2N (\tanh K)^6 + \dots,$$

这一展开式可以用 8-顶点模型与之对应, 再化为 dimer 问题而求得结果. 关于二维伊辛模型的严格解问题, 我们下面再进行讨论.

由于 $K = J/k_B T$, 在高温时, K 很小, $\tanh K$ 也很小, 故依 $\tanh K$ 的幂展开的式 (18.48) 也可以视为是配分函数的高温展开. 不难给出配分函数的低温展开. 我们知道, 在很低温度下, 网格上所有自旋都同向排列 ($J > 0$), 所以低温展开可以取所有自旋取向相同为出发点进行计算. 按式 (18.43), 如果所有自旋方向相同, 则配分函数中应出现一项 $e^{\frac{1}{2}NZK}$. 假如有一个网格上的自旋反转, 对于我们仍在讨论的正方形网格的情形, 则它与周围最近邻自旋相互作用能由 $+4K$ 改变为 $-4K$, 因而在配分函数中应出现一项 $N e^{\frac{1}{2}NZK - 8K}$, 式中 N 是由于反向自旋可能在 N 个网格上出现而引入的. 同样, 若有两个连在一起的反向自旋, 则将出现一项 $e^{\frac{1}{2}NZK} \cdot 2N(e^{-2K})^6$, 因子 2 是由于两个连在一起的反向自旋有两种不同的位形而引入的. 因此, 二维方形网格的伊辛模型的配分函数可写为

$$Q_c = 2e^{\frac{1}{2}NZK} [1 + N(e^{-2K})^4 + 2N(e^{-2K})^6 + \dots]. \quad (18.49)$$

上式前面的因子 2 是由于同时可将各种位形的自旋全部反向. 当 T 很小时, e^{-2K} 的值很小, 所以上式是配分函数的低温展开.

低温展开也可用图形来表示. 凡在网格上出现一个反向自旋, 便围绕它作与相邻正向自旋间联线的垂直平分线. 这样便形

成一封闭多边形，把反向自旋包围在内，如图 18.6 所示。设每根垂直平分线提供一个权重因子 e^{-2K} ，则一个孤立的反向自旋提供一项 $(e^{-2K})^4$ ，两个相邻的反向自旋提供一项 $(e^{-2K})^6$ 。这样就建立了图形和表示式之间的对应关系，也就是说，可以由自旋位形的图形给出配分函数的低温展开表示。

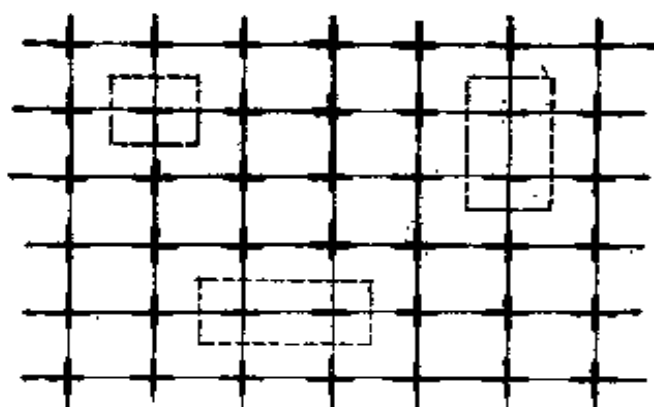


图 18.6 二维方形网格的配分函数的低温展开的图形表示。

(c) 相变点的严格计算 实际上，即使不给出配分函数的严格表示式，也可以严格求得二维伊辛模型的相变点。只要假定这种相变点是存在的。下面给出昂萨格给出的比较简单的计算方法^[41]。

先引入对偶点阵 (dual lattice) 的概念。考虑自旋在二维的正方形及三角形网格上的两种排列，如图 18.7(a)，(b) 中的黑点所示。它们间的连线可以视为自旋间存在的相互作用，它们又组成了元胞。若在每一个元胞中心放进一新质点，用圆圈表示，并用

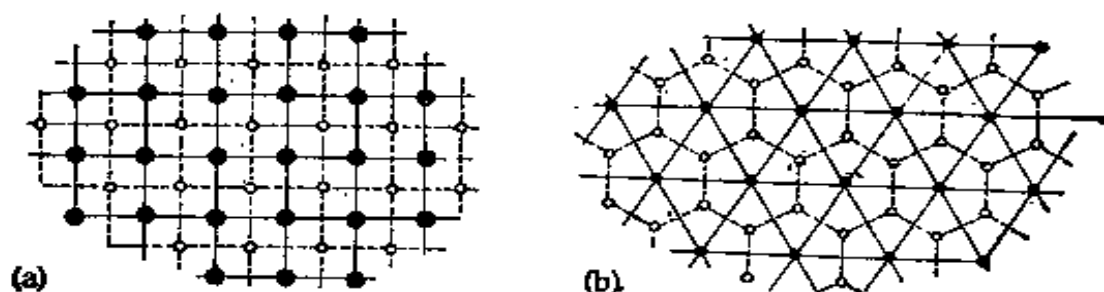


图 18.7 原点阵和对偶点阵。

(a) 原点阵为正方形网格；(b) 原点阵为三角形网格。

虚线将它们联接起来,则形成了一个新点阵,它是原点阵的对偶点阵。显然,原点阵和对偶点阵是互为倒易的。虚线可以视为是对偶点阵格点间的相互作用,这两种点阵的相互作用线严格地只相交一次。从图还可以看出,这两种对偶点阵有一很大的不同,图 18.7(a) 的对偶点阵和原点阵相似,我们称其为自对偶点阵,图 18.7(b) 则二者不相同。我们先讨论自对偶点阵的情形。

从式 (18.43) 中可见,配分函数中的每一项是 $\frac{1}{2} NZ$ 个 e^K 或 e^{-K} 形式的项的积,因此可以作一个变换,只要新函数也只能取 e^K 或 e^{-K} 的值即可。这一变换可以如下地进行: 定义一新对偶参数 K^* , 它适合下式:

$$\sinh 2K \sinh 2K^* = 1, \quad (18.50)$$

并取

$$K^* = \frac{J}{k_B T^*}, \quad (18.51)$$

这样,对于每一个温度 T , 有一个 T^* 相对应,当 T 从 0 增到 ∞ 时, T^* 由 ∞ 减小到 0。我们再取

$$\begin{aligned} e^K &= \left(\frac{1}{2} \sinh 2K \right)^{1/2} (e^{K^*} + e^{-K^*}), \\ e^{-K} &= \left(\frac{1}{2} \sinh 2K \right)^{1/2} (e^{K^*} - e^{-K^*}). \end{aligned}$$

容易证明,它们满足 (18.50) 式。合并上二式,即取如下的变换:

$$e^{K\sigma\sigma'} = \left(\frac{1}{2} \sinh 2K \right)^{1/2} (e^{K^*} + \sigma\sigma' e^{-K^*}), \quad (18.52)$$

则式 (18.43) 可以写成

$$Q_c = \left(\frac{1}{2} \sinh 2K \right)^{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} NZ} \sum_{\sigma=\pm 1} \prod_{n,n'} (e^{K^*} + \sigma\sigma' e^{-K^*}). \quad (18.53)$$

将上式中的 $\frac{1}{2} NZ$ 个因子的乘积展开,再关于所有的 $\sigma = \pm 1$ 求和。与式 (18.45) 的运算完全相同,利用梅逸图,把每一项中所有的最近邻对 $\sigma\sigma'$ 在原来的二维正方网格中用一连接它们的短线表

示出来,只有短线形成封闭多边形的那些项,在关于 $\sigma = \pm 1$ 求和后对配分函数才有贡献。而对于这样的项,由式(18.53)可见,有一根属于封闭多边形的短线就有一个因子 e^{-K^*} ,不属于封闭多边形的边的每根联接最近邻自旋的相互作用线则贡献一个因子 e^{K^*} 。因而对于由 p 根短线所组成的多边形在配分函数中相应的项是

$$\left(\frac{1}{2} \sinh 2K\right)^{\frac{1}{2}Nz} \sum_{\sigma=\pm 1} e^{(\frac{1}{2}Nz-p)K^*} e^{-pK^*} \\ = \left(\frac{1}{2} \sinh 2K\right)^{\frac{1}{2}Nz} \sum_{\sigma=\pm 1} e^{\frac{1}{2}NzK^*-2pK^*}. \quad (18.54)$$

为求 Q_c , 上式应关于各种位形(因而各种 p 的值)求和。

现在原点阵被分割成两部分,一部分被封闭的多边形所围绕,另一部分则否。再在极点阵中引入对偶点阵,并在对偶点阵的每个格点上引入另一组自旋 σ^* ,并使被多边形所包围的那些格点的自旋向上(取 $\sigma^* = +1$,当然,也可以取为 -1),未被包围的取自旋向下(即 $\sigma^* = -1$,当然,也可以取为 $+1$)。这样,对于对偶点阵上的每一相互作用线,当其与原点阵的封闭多边形相交时,则有 $\sigma^* \sigma'^* = -1$,其余所有不相交的相互作用线都有 $\sigma^* \sigma'^* = +1$ 。由于原点阵的相互作用线和对偶点阵的相互作用线相交一次,且仅相交一次,因而式(18.54)中的 p 也就是相交的相互作用线的根数。取对偶点阵中自旋间的相互作用为 K^* ,则式(18.54)中的 $e^{\frac{1}{2}NzK^*-2pK^*}$ 与对偶点阵中相应位形下的形式为 $e^{K^* \sum_{\sigma, \sigma'} \sigma^* \sigma'^*}$ 一项相对应。而该式中所有的各种形状的封闭多边形所对应的项相当于对偶点阵关于各种反向自旋位形取和。因此,利用式(18.54),可将式(18.53)所给出的配分函数写为

$$Q_c = \left(\frac{1}{2} \sinh 2K\right)^{\frac{1}{2}Nz} \sum_{\sigma=\pm 1} \frac{1}{2} \sum_{\sigma^*=\pm 1} e^{K^* \sum_{\sigma, \sigma'} \sigma^* \sigma'^*}. \quad (18.55)$$

上式中的因子 $\frac{1}{2}$ 是由于对偶点阵中自旋可以全部反向(即多边形内外自旋符号互换)而引入的。但对偶点阵的配分函数是

$$Q_c^* = \sum_{\sigma^*=\pm 1} e^{K^* \sum_{\sigma, \sigma'} \sigma^* \sigma'^*}, \quad (18.56)$$

于是式 (18.55) 化成

$$Q_c(K) = 2^{N-1-\frac{1}{2}NZ} (\sinh 2K)^{\frac{1}{2}NZ} Q_c^*(K^*), \quad (18.57)$$

其中 2^N 来自于对所有的 $\sigma = \pm 1$ 求和。利用平面多边形的欧勒 (Euler) 关系

$$N + N^* = \frac{1}{2} NZ + 2, \quad (18.58)$$

N^* 是对偶点阵的格点总数, 在 N 很大时, 上式中 2 可略去, N 和 N^* 相等。再利用和式 (18.50) 等价的方程

$$\left. \begin{aligned} \cosh 2K \tanh 2K^* &= \cosh 2K^* \tanh 2K = 1, \\ (e^{2K} - 1)(e^{2K^*} - 1) &= 2, \\ \tanh K^* &= e^{-2K}, \quad e^{-2K^*} = \tanh K. \end{aligned} \right\} \quad (18.59)$$

可将式 (18.57) 化成

$$\frac{Q_c(T)}{2^{N/2} (\cosh 2K)^{\frac{1}{2}NZ}} = \frac{Q_c^*(T^*)}{2^{N^*/2} (\cosh 2K^*)^{\frac{1}{2}N^*Z}}, \quad (18.60)$$

这给出了两个对偶点阵间的配分函数间的倒易关系。而对于自对偶点阵, $Q_c(K)$ 与 $Q_c^*(K^*)$ 具有相同的函数形式, 即

$$Q_c(T_c) = Q_c^*(T^*), \quad (18.61)$$

于是式 (18.60) 化成

$$\frac{Q_c(T)}{(\cosh 2K)^{\frac{1}{2}NZ}} = \frac{Q_c(T^*)}{(\cosh 2K^*)^{\frac{1}{2}NZ}}. \quad (18.62)$$

式 (18.61) 及 (18.62) 表明了配分函数的对称性质以及 T 和 T^* 间的对应关系, 同时也表明配分函数的奇点也是成对地发生的。如在 T_c 温度出现了热力学函数的奇点, 则在 T_c^* 温度也必然出现奇点, T 和 T^* 之间由式 (18.50) 相联系。假如系统只有一个非解析点, 则它必然出现于 $T_c = T_c^*$, 即 $K_c = K_c^*$ 处, 因此, 由式 (18.50) 或其等价的式 (18.59), 有

$$\tanh K_c = e^{-2K_c},$$

或

$$\sinh 2K_c = 1. \quad (18.63)$$

对于正方形格子, 当 $K > 0$ 时, 解得 $e^{-2K_c} = \sqrt{2} - 1$, 即

$$e^{-2K_c} = 0.4142, \quad K_c = 0.4407. \quad (18.64)$$

这样, 我们得到了二维伊辛模型的相变温度的严格值. 这正是二维伊辛模型严格解所得到的结论.

这里我们看到, 若假设只存在一个相变点, 并引入对偶点阵的概念, 则不需要给出配分函数的严格表示, 就可以得到临界温度的精确值. 这一结果可作如下理解.

式 (18.48) 及式 (18.49) 分别给出了二维伊辛模型的配分函数的高温展开及低温展开, 并已分别建立了高温展开及低温展开与图形之间的对应关系. 我们还可以看出, 在原始点阵中对高温展开中的第二项有贡献的多边形是一联接四个格点最小的正四边形. 而对于对偶点阵, 我们在此四边形中设置了一反向自旋, 而这一位形正是对应于低温展开中的第二项. 因而高温及低温展开中的第二项分别由原始点阵和对偶点阵中同一位形的图形所代表. 第三项, 第四项, …… , 也有同样的对应关系. 因此, 若关于对偶点阵的参量 (也就是低温展开中的参量) 加一“*”号, 则由高温展开及低温展开的表示式可见, 若令

$$\tanh K = e^{-2K^*},$$

则有

$$\frac{Q_c(K)}{2^N (\cosh K)^{\frac{1}{2}NZ}} = \frac{Q_c^*(K^*)}{2e^{\frac{1}{2}N^*ZK^*}}. \quad (18.65)$$

前一式正是我们规定 K^* 所应满足的方程 (18.50). 而对于后一式, 按欧勒关于多边形的拓扑关系, 有 $N \simeq N^*$, 故可化成更对称的形式, 即

$$\frac{Q_c(K)}{2^{N/2} (\cosh 2K)^N} = \frac{Q_c^*(K^*)}{2^{N^*/2} (\cosh 2K^*)^{N^*}},$$

这正是式 (18.60). 由于 K 与 K^* 间是一一对应的, 故这里给出的对偶关系又表明, 配分函数的高温展开与低温展开也存在有对应关系. 如果高温展开在某个温度 T_c 处出现非解析性, 则低温展开也必然在某个温度 T_c^* 处出现非解析性. 若系统只有一个不解析点, 则它必出现在 $K_c = K_c^*$ 处. 由此可以理解前面计算临界点精确值方法的实质所在.

我们这里讨论的是自对偶点阵，因而原点阵和对偶点阵的配分函数具有相同的形式。故在确定其临界点时（如果只有一个），令 $K_c = K_c^*$ 即可。对于非自对偶点阵，二者的配分函数不同，为了找到临界点，我们可以将对偶点阵的配分函数用一个等效点阵的配分函数来代替，使式 (18.60) 两边的配分函数都是同一种点阵的配分函数，仅其容量不同。用这样的方法，不难求得，例如对于三角形格子，临界点决定于 $\cosh 2K_c = 2$ ，即 $K_c = 0.6585$ 。

(d) 二维伊辛模型严格解的某些结果 昂萨格首先用求本征值方法给出了二维伊辛模型的严格解。这一工作的重要性不仅在于它在数学方面的成就，还在于它对于最重要，最困难的统计热力学问题给出了精确的结果。虽然采用的是最简单的模型，但用它估计我们在统计理论中处理实际问题时不可避免地采用的近似方法的可靠程度。其后，这一计算被推广于其他类型点阵（如三角点阵和六角点阵），但并没有给出什么新的结论。

现在，二维伊辛模型已经有了多种求解方法，由于篇幅所限，这里只给出结果，并进行简短的讨论。

二维伊辛模型的配分函数的严格解是

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Q_c = \ln(2 \cosh 2K) + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \ln \left\{ \frac{1}{2} [1 + (1 - k_1^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}] \right\} d\varphi, \quad (18.66)$$

其中

$$k_1 = \frac{2 \tanh 2K}{\cosh 2K}. \quad (18.67)$$

可以将上式展开并积分，但也可以直接进行求导运算而得到系统的热力学性质，如内能 E

$$E = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q_c}{\partial T} = -J \frac{\partial \ln Q_c}{\partial K} = -NJ \coth 2K \left[1 + \frac{2}{\pi} (2 \tanh^2 2K - 1) K_1(k_1) \right], \quad (18.68)$$

其中

$$K_1(k_1) = \int_0^{\pi/2} (1 - k_1^2 \sin^2 \varphi)^{-1/2} d\varphi \quad (18.69)$$

是第一类椭圆积分。再关于 T 求导, 得比热是

$$\begin{aligned} C = k_B (K \coth 2K)^2 \frac{2}{\pi} \left\{ 2K_1(k_1) - 2E_1(k_1) \right. \\ \left. - 2(1 - \tanh^2 2K) \left[\frac{\pi}{2} + (2 \tanh^2 2K - 1) K_1(k_1) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (18.70)$$

其中

$$E_1(k_1) = \int_0^{\pi/2} (1 - k_1^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} d\varphi \quad (18.71)$$

是第二类椭圆积分。所有这些热力学函数都在满足下式的温度有一奇点:

$$\sinh 2K_c = 1, \quad (18.72)$$

这个结果我们以前已推得了。对于满足上式的 K_c 值, 式 (18.67) 定义的 $k_1 = 1$ 。由式 (18.69) 及式 (18.71), 有 $K_1(1) = \infty$, $E_1(1) = 1$ 。因而需要将 $K_1(k_1)$ 在 K_c 附近展开, 以得到在临界点附近热力学函数的解析形式, 而求得系统在临界点的行为。为此, 可将式 (18.69) 中 $\sin \varphi$ 变换成 $\cos \theta$, 并在 $\theta = 0$ 处展开, 而得到

$$\begin{aligned} K_1(k_1) &\simeq \ln \frac{4}{|2 \tanh^2 2K - 1|} \quad (\text{在 } K \rightarrow K_c \text{ 时}) \\ &= \ln \frac{2}{|\tanh^2 2K - \tanh^2 2K_c|} \\ &\simeq \frac{\sqrt{2}}{|K - K_c|}, \end{aligned} \quad (18.73)$$

于是得到在相变点附近, 内能及比热分别为

$$E \simeq -NJ \sqrt{2} \left(1 \pm \frac{2^{5/2}}{\pi} \frac{T - T_c}{T_c^2} \ln \frac{J}{k_B \sqrt{2}} \frac{|T - T_c|}{T_c^2} \right), \quad (18.74)$$

$$\begin{aligned} C \simeq - \frac{2k_B}{\pi} \left(\ln \operatorname{ctg} \frac{\pi}{8} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{J}{k_B \sqrt{2}} \frac{|T - T_c|}{T_c^2} \right) \right. \\ \left. + 1 + \frac{1}{4} \pi \right]. \end{aligned} \quad (18.75)$$

在相变点，内能保持有限、连续，这是由于 $K_i(k)$ 的系数（式 (18.68)）的值在相变点线性地趋于零，而比热则对数地发散，如图 18.8 及图 18.9 所示。其中比热是对于各向异性二维网格给出的。 J' 是同一行内两相邻自旋间的相互作用能， J 是同一列内两相邻自旋间的相互作用能。在 $J = 0$ 时，则成为一维伊辛模型。在 $J = J'$ 时，乃为正方形二维点阵。

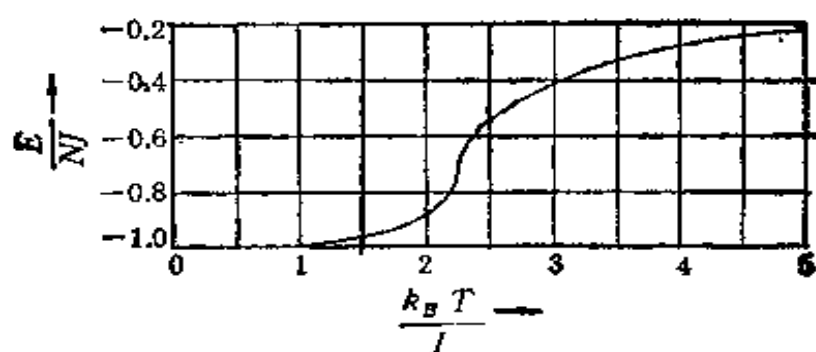


图 18.8 两维伊辛模型的内能和温度间的关系。

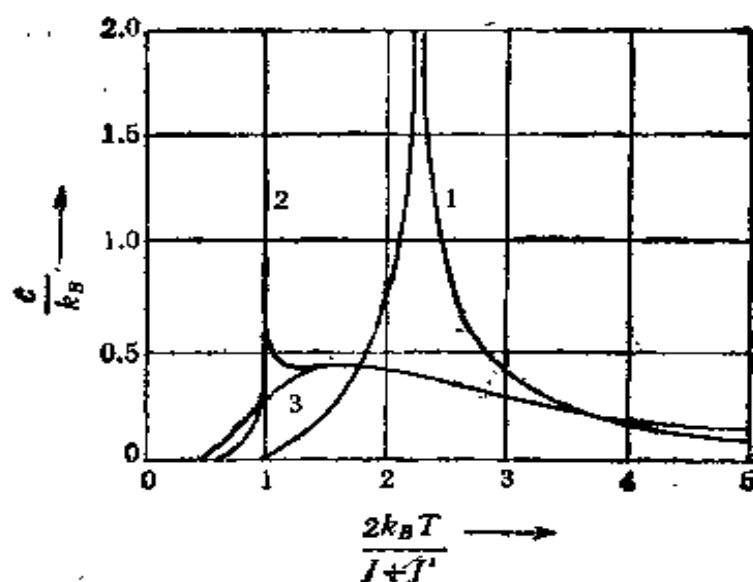


图 18.9 两维伊辛模型的比热。曲线 1: $J = J'$; 曲线 2: $J = 100J'$; 曲线 3: $J = 0$ 。

由二维伊辛模型的严格解可以得到一个重要的结论：所有的关于合作现象的近似计算在关于相变的特征方面，至少在二维情

形不能反映真实情况。图 18.10 给出了一部分关于二维点阵近似计算得到的比热与温度间关系的曲线。我们看到，虽然克拉默斯 (Kramers) 和瓦尼尔 (Van Vleck) 的变分法近似计算得到结果比贝特 (Bethe) 近似有较大的改进，但与图 18.9 中曲线 1 所示的严格计算结果仍有根本的差别，严格计算表明，比热在相变点对数地发散到无穷大，而近似计算认为在相变点只存在一有限的跳跃。

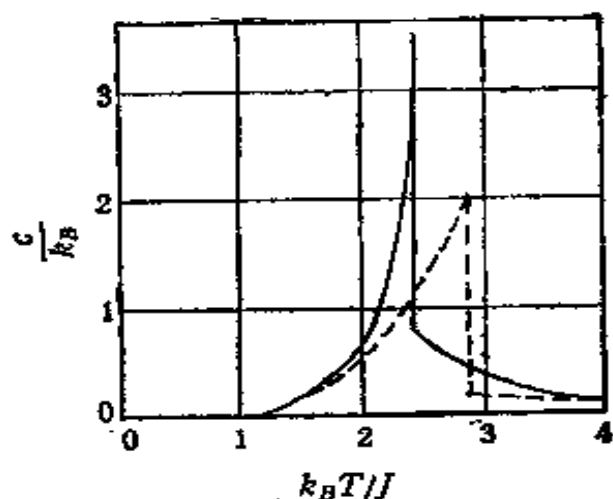


图 18.10 近似计算得到的比热与温度间的关系。虚线：贝特近似；实线：变分法近似。

为了计算自发磁化，可以由计算在小磁场 H 下二维伊辛模型的配分函数而得到。结果表明，和一维伊辛模型严格解给出的结论不同，二维伊辛点阵中可以出现自

发磁化。我们知道，对于磁性相变，磁化强度就是热力学系统的序参量。图 18.11 示出了二维伊辛模型的计算结果。

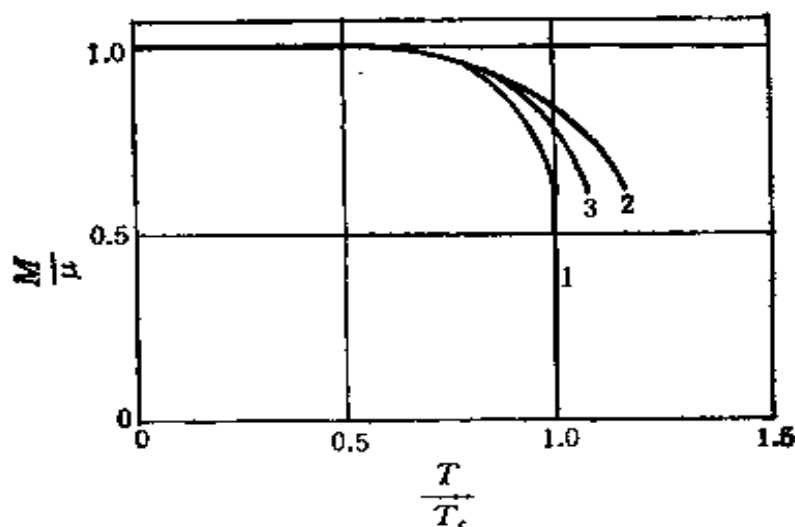


图 18.11 二维伊辛模型给出的序参量和温度间的关系。曲线 1：严格解，曲线 2 及 3：级数展开。

§ 18.3 三维伊辛模型的近似解

对于二维伊辛模型的配分函数,可以将其化为本征值问题而成功地求得了它的严格解.但到目前为止,还不能把这种代数解法推广到三维空间给出三伊易辛模型的严格解,这是由于这种计算方法要求系统有一特殊性质,而这种性质只在二维情形下才具有.因此,目前对于实际中存在的三维系统,只有用近似方法进行计算.当然,可能最先想到的、但也是最重要的近似解法是级数展开法.

在上一节中我们已借助于图形方法给出了二维伊辛模型配分函数在高温及低温下的级数展开表示式.对于三维情形,则要复杂得多.如对于高温展开,如果知道了在三维点阵中能放下多少个有 n 条边的封闭多边形,则可以给出配分函数的高温展开表示式中 $(\tanh K)^n$ 项的系数(参考式(18.47)).在 n 取较小的值时,可以直接计算图形的数目.如对于简单立方晶格,最小的 n 为4,每个坐标平面可放一个正方形,故高温展开式中就有一项 $3(\tanh K)^4$.六边形有22个,八边形有11类207个,……,于是得到

$$Q_c^{1/N} = 2 \cosh^3 K [1 + 3(\tanh K)^4 + 22(\tanh K)^6 + 207(\tanh K)^8 + \dots], \quad (18.76)$$

对于其他结构也可类似地写出结果.他在 n 较大时,计算很繁复.例如,对于体心立方晶体二十一边图形的数目,直到1980年才借助于大型电子计算机得到结果.

类似地也可以得到按 e^{-2K} 的幂展开的配分函数的低温级数展开表示式(参考式(18.49)).对于简单立方结构,它是

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \ln Q_c = & (e^{-2K})^{-\frac{1}{2}} \left[(e^{-2K})^6 + 3(e^{-2K})^{10} \right. \\ & \left. - \frac{7}{2} (e^{-2K})^{12} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (18.77)$$

由这些级数展开可以得到我们感兴趣的各種热力学函数,从而可

以研究三维点阵在相变点的行为。

但实际上,对于三维的真实系统,由于级数展开的计算工作量非常大,历史上曾设计了多种近似方法,如布喇格-威廉斯近似,贝特近似,准化学近似等。其中有的在本书第一册中已介绍过了。现在,我们从伊辛模型的角度出发研究这一问题^[26]。

(a) 平均场理论(布喇格-威廉斯近似) 为给出三维情形下的配分函数

$$Q = \sum e^K \sum_{\sigma_i} \sigma_i \sigma_j + G \sum \sigma_i, \quad (18.78)$$

首先要写出系统的能量。为此,我们采取如下的所谓平均场近似。原先取作用在第 i 个自旋上的所有其他自旋的场是 $J \sum_j \sigma_j$, j 是关于 i 的 q 个最近邻求和。现在用所有的 $N-1$ 个自旋的平均场

$$qJ \left(\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \right)$$

来代替自旋 i 所受到的微观场。于是得到系统的总能量是

$$E = -\frac{qJ}{N-1} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j - \mu H \sum_{i=1}^N \sigma_i. \quad (18.79)$$

对于给定的一种自旋分布,系统的总磁化强度为

$$\mathcal{M} = \sum_{i=1}^N \sigma_i \mu. \quad (18.80)$$

由于 $\sigma_i^2 = 1$, 记 $\mathcal{M}_1 = \mathcal{M} / \mu$, 故得

$$\mathcal{M}_1^2 = N + \sum_{i,j} 2\sigma_i \sigma_j, \quad (18.81)$$

因而有

$$E = -\frac{qJ}{(N-1)} \frac{\mathcal{M}_1^2 - N}{2} - \mu H \mathcal{M}_1. \quad (18.82)$$

这样,通过平均场近似,系统能量仅通过 \mathcal{M}_1 与 N 个自旋的值相联系,这当然造成了很大的简化。设系统中有 r 个自旋向下, $N-r$ 个自旋向上,因而

$$\mathcal{M}_1 = N - 2r \quad (18.83)$$

自旋这种组态的方式数是 $\binom{N}{r}$, 故得到

$$Q_r = \sum e^{-E/kT} = \sum_{r=0}^N A_r, \quad (18.84)$$

$$A_r = \frac{N!}{r!(N-r)!} e^{[\frac{1}{2}qJ\frac{(N-2r)^2-N}{N-1} + \mu H(N-2r)]/k_B T}. \quad (18.85)$$

系统的序参量是每个位置上磁化强度的平均值, 即

$$M = \frac{\langle \mathcal{M} \rangle}{N} = \mu \frac{\langle \mathcal{M}_1 \rangle}{N} = \mu M_1,$$

则

$$M_1 = \frac{\langle \mathcal{M}_1 \rangle}{N} = \left\langle 1 - \frac{2r}{N} \right\rangle = \frac{1}{Q_r} \sum_{r=0}^N \left(1 - \frac{2r}{N} \right) A_r. \quad (18.86)$$

为计算上式, 定义一个新函数 B_r ,

$$B_r = \frac{A_{r+1}}{A_r} = \frac{N-r}{r+1} e^{-(2qJ\frac{N-2r-1}{N-1} + 2\mu H)/k_B T}. \quad (18.87)$$

设 N 值很大, 由上式可见, 在 r 由零增至 $N-1$ 时, B_r 由很大值减到很小值. 且若 $qJ/k_B T$ 的值不是非常大, 则这一减小应是单调的, 因而在零和 $N-1$ 之间, r 值必存在某一值 r_0 , 使有

在 $r < r_0$ 时, $B_r > 1$, 故 $A_{r+1} > A_r$,

$r > r_0$ 时, $B_r < 1$, 故 $A_{r+1} < A_r$.

这样, 在 $r = r_0$ 时, A_r 有极大值 A_{r_0} , 当 N 及 r 都比 1 大很多时, 记

$$x = 1 - \frac{2r}{N}, \quad (18.88)$$

则

$$B_r = \frac{1+x}{1-x} e^{-(2qJx + 2\mu H)/k_B T} \equiv \varphi(x). \quad (18.89)$$

设与 r_0 对应的 x 值为 x_0 , $x_0 = 1 - \frac{2r_0}{N}$, 则 x_0 是下式的解

$$\varphi(x_0) = 1. \quad (18.90)$$

计算表明, A_r 在 r_0 处的峰宽为 \sqrt{N} , 它比起 N 来小很多, 因而近似地, Q_r 及 M_1 中关于 r 求和都可以用取 $r = r_0$ 的值代替, 于是

得到

$$M_1 = 1 - \frac{2r_0}{N} = x_0. \quad (18.91)$$

由式(18.89)及式(18.90)两式,可得

$$M_1 = \tanh \frac{qJM_1 + \mu H}{k_B T}, \quad (18.92)$$

这正是大家熟悉的布喇格-威廉斯近似下有序-无序相变的结果。

(b) 贝特近似 贝特设计了另外一种近似方法以计算三维立方点阵有序-无序相变,这被称为贝特近似。在这里,我们考虑以一种特殊方式排成点阵的伊辛模型,从而使它成为严格可解的。它的一种特殊情形,就转化为贝特近似的结果。

这样构成一个点阵。从一个中心点 O 开始,加 q 个等价的点作为它的第一壳层(第一近邻)。然后对第一壳层上的每一个点作 $q-1$ 个等价的新的点作为它的近邻,构成了 O 点的第二壳层。这样得到了如图 18.12 所示形状的结构。这种结构不包含有回路,它被称为凯莱(Cayley)树。第 r 壳层上的质点数是

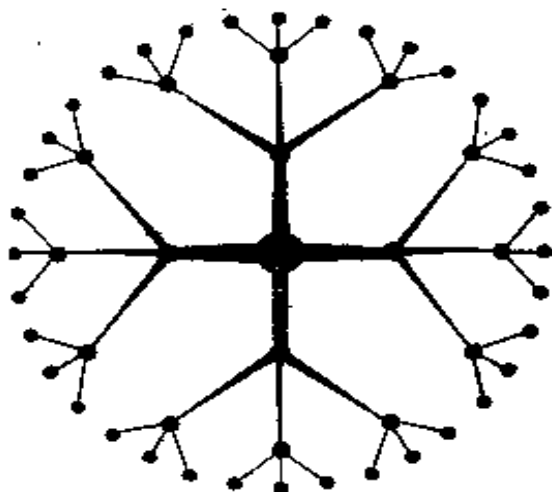


图 18.12 $q=4$ 的凯莱树。

图 18.12 所示形状的结构。这种结构不包含有回路,它被称为凯莱(Cayley)树。第 r 壳层上的质点数是

$$N_r = q(q-1)^{r-1}, \quad (18.93)$$

而所有 n 个壳层上的总质点数是

$$N = N_0 + N_1 + \cdots + N_n = \frac{q[(q-1)^n - 1]}{q-2}. \quad (18.94)$$

称最外层的第 n 壳层为边界壳层。它上面的每个点只有一个近邻,这一点和内部壳层不同。若边界壳层可以不考虑,则可以视其为配位数为 q 的规则点阵。但这里有个问题,对于通常点阵,是在热力学极限情况下的大系统,应有边界上的原子数比内部原子数

少很多，但现在由式 (18.93) 及式 (18.94) 可以看出，两式都按 $(q-1)^n$ 随 n 增加，因此，我们仅考虑在此图形的很深的内部的局部区域，或在 $n \rightarrow \infty$ 时的远离边界的区域。这时，这些位置可以认为是等价的，从而构成了一个我们称之为贝特点阵，下面仅考虑在贝特点阵上的伊辛模型，因而可以忽略边界上的自旋对配分函数的贡献。

计算贝特点阵上的伊辛模型的配分函数

$$Q_c = \sum_{\sigma} P(\sigma) = \sum_{\sigma} e^{K \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + G \sum_i \sigma_i}.$$

显然，第一项是关于贝特点阵中的所有的“树干”求和，第二项是关于所有的位置求和。 $P(\sigma)$ 可以视为是未归一化的几率分布。若中心位置 O 的自旋为 σ_0 ，则局域磁化强度 $M = M_1 \mu$ ，而

$$M_1 = \langle \sigma_0 \rangle = \sum_{\sigma_0} \sigma_0 \frac{P(\sigma_0)}{Q_c}. \quad (18.95)$$

从凯莱树的结构中可以看出，若截断一根“树枝”，则这凯莱树的结构除了它的第一近邻为 $q-1$ ，因而其各级近邻数都减小了 $(q-1)$ 倍外，仍与原来凯莱树一样。我们可以利用这个特点来计算平均磁化强度 M 。设第一次在 O 处切断，则成为 q 段相同的树枝。而 $P(\sigma)$ 可以写为

$$P(\sigma) = e^{G\sigma_0} \prod_{k=1}^q Z_k(\sigma_0 | s^{(k)}), \quad (18.96)$$

其中

$$Z_k(\sigma_0 | s^{(k)}) = e^{K \sum_{i,j} s_i^{(k)} s_j^{(k)} + K s_1^{(k)} \sigma_0 + G \sum_i s_i^{(k)}}, \quad (18.97)$$

$s_i^{(k)}$ 是在第 k 枝上位置 i 上的自旋， i 包括除了 σ_0 以外的所有壳层上的位置。 $s_1^{(k)}$ 则为第一壳层上的自旋。等式左方的下角标 n 表示每枝中仍包含有 n 个壳层。上式 $Z_k(\sigma_0 | s^{(k)})$ 是第 k 枝上全部“成分”的贡献，包括了 $0-1$ “树干”（但无 σ_0 ）。我们再做第二次切断，把 $s_1^{(k)}$ 割下，则第 k 枝又分成 $q-1$ 个分枝，每个分枝和作第一次切断后情形一样，只是现在只有 $n-1$ 个壳层。于是有

$$Z_n(\sigma_0 | s^{(k)}) = e^{K\sigma_0 s_1^{(k)} + Gs_1^{(k)}} \prod_{i=1}^{q-1} Z_{n-1}(s_1 | t^{(i)}), \quad (18.98)$$

$t^{(i)}$ 是第 i 个分枝上除了 s_1 外的所有自旋。这样,我们得到了一个递推关系式。若记

$$\sum_{s^{(k)}} Z_n(\sigma_0 | s^{(k)}) = g_n(\sigma_0), \quad (18.99)$$

则由 (18.96), 有

$$Q_s = \sum_{\sigma_0} e^{G\sigma_0} \prod_{k=1}^q \sum_{s^{(k)}} Z_n(\sigma_0 | s^{(k)}) = \sum_{\sigma_0} e^{G\sigma_0} [g_n(\sigma_0)]^q. \quad (18.100)$$

类似地,式 (18.95) 给出

$$M_1 = \frac{1}{Q_s} \sum_{\sigma_0} \sigma_0 e^{G\sigma_0} [g_n(\sigma_0)]^q. \quad (18.101)$$

由于 σ_0 只取 $+1$ 及 -1 两个值,若记

$$x_n = \frac{g_n(-1)}{g_n(+1)}, \quad (18.102)$$

则得

$$M_1 = \frac{e^G - e^{-G} x_n^q}{e^G + e^{-G} x_n^q}. \quad (18.103)$$

若 x_n 求得,则可以得到 M_1 。为此,由式 (18.98) 及式 (18.99), 得

$$g_n(\sigma_0) = \sum_{s_1} e^{K\sigma_0 s_1 + Gs_1} [g_{n-1}(s_1)]^{q-1}, \quad (18.104)$$

这里,由于各枝没有差别,我们把 s 的上角标 k 省略。由式 (18.104), 将式 (18.102) 化成

$$x_n = \frac{\sum_{s_1} e^{-Ks_1 + Gs_1} [g_{n-1}(s_1)]^{q-1}}{\sum_{s_1} e^{Ks_1 + Gs_1} [g_{n-1}(s_1)]^{q-1}}. \quad (18.105)$$

可将上式写成

$$x_n = y(x_{n-1}), \quad (18.106a)$$

其中

$$y(x) = \frac{e^{-K+G} + e^{K-G}x^{q-1}}{e^{K+G} + e^{-K-G}x^{q-1}} \quad (18.106b)$$

由于 $x_0 = \frac{g_0(-1)}{g_0(+1)}$ 是边界上最外层分枝的贡献, 但其外部已无自旋, 由式 (18.97) 可以看出, $x_0 = 1$. 因而, 由式 (18.106), 可以求得 x_n , 而由式 (18.103) 得到 M_1 , 于是得到了问题的解.

现在考虑在 $n \rightarrow \infty$ 的极限情况下, 如何得到 x_n . 设 $K > 0$, 即对应于铁磁体的情形. 此时, $y(x)$ 的最大值是 e^{2K} , 最小值为 e^{-2K} .

设开始时有某一 x_n 值, 代入式 (18.106b), 算出 $y(x_{n-1})$, 再由式 (18.106a) 得到了 x_n . 将此过程反复进行, 直到得到的 x_n 值与 $y(x_n)$ 相等为止. 此时, 对应于 x_n , 因而 M_1 趋于一极限值. 当 n 很大时, 此 M_1 值即贝特点阵的局域磁化强度. 这一计算过程表示在图 18.13(a) 中, 这是对应于 $y = y(x)$ 和 $y = x$ 只有一个交点的情形. 若有三个交点, 如图 18.13(b) 中所表示的, 可应用和上面所述相同的计算方法, 并由图 18.13(b) 可以看出, B 是不稳定点, A 和 C 是稳定点. B 对应于 $x = 1, G = 0$, A 和 C 分别对应于 $G > 0$ 和 $G < 0$ 两种情形. 这些结论由式 (18.106b) 可以得到.

若记

$$z = e^{-2K}, \quad w = e^{-2G}, \quad w_1 = wx^{q-1}, \quad (18.107)$$

则结合式 (18.106a) 及 (18.106b), 有

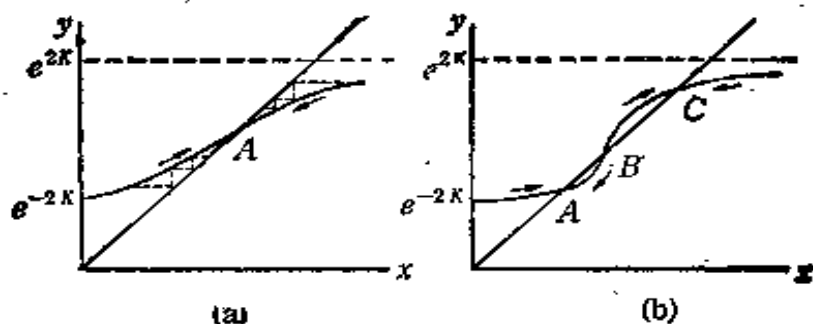


图 18.13 图示迭代法求解的过程. 在 (a) 中, 极限点 A 是稳定解. 在 (b) 中, A 和 C 是稳定的, B 是不稳定的.

$$x = y(x) = \frac{z + w_1}{1 + w_1 z}, \quad (18.108)$$

$$\frac{w_1}{w} = \left(\frac{z + w_1}{1 + w_1 z} \right)^{q-1}, \quad (18.109)$$

$$M_1 = \frac{1 - w_1}{1 + w_1^2 + 2w_1 z}. \quad (18.110)$$

式(18.109)定义了 w_1 , 而式(18.110)决定了 M_1 , 这正是贝特近似给出的结果, 应该指出, 贝特近似获得了和第一卷中 § 5.2 所述的准化学近似相同的结果.

(c) “无限维”模型^[26] 还可以从另一角度来理解上述的两种近似. 为此, 我们先来讨论一下点阵的维数问题: 从一个典型格点出发, 计算一下行走了 n 步所可能达到的格点数. 设 q_1 为每一格点的近邻数, q_2 为其次邻数, 其余可类推. 那么, 对于一个给定格点, n 步所能达到的格点总数就等于 $c_n = 1 + q_1 + q_2 + \cdots + q_n$. 点阵的维数就定义为

$$d = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln c_n}{\ln n}, \quad (18.111)$$

即 $c_n = n^d$. 容易验证, 上述定义对于通常的一维、二维或三维点阵都是适用的. 现在来看, 上节讨论的贝特点阵, 其 c_n 正好由式(18.94)给出, 代入式(18.111), 即可得出 $d = \infty$ 的结论, 即贝特点阵具有“无限维”点阵的特征. 显然, 近邻数愈大, 则点阵的维数也愈高. 如果进一步考虑在格点上粒子间的相互作用, 则可以引入一有效维数来描述此系统的哈密顿量. 如果粒子间相互作用都是短程的, 则此有效维数就和上面定义的点阵维数毫无差异; 如果存在有长程相互作用, 情况就有所不同. 三维伊辛模型的平均场近似的实质为将粒子间相互作用距离视为无限大. 情况类似于具有无限多近邻的点阵, 所以其哈密顿量的有效维数也是无限大. 即使在一维模型中, 如果相互作用距离也等于无限大, 则根据 § 18.1 结尾处的讨论, 也会出现有相变的解. 这些“无限维”模型是具有共性的, 都满足下面就要讲到的标度律, 而且其临界指数的数值都

与朗道理论的经典值相同。

§ 18.4 伊辛模型的推广与变型

(a) 波茨模型^[26] 作为伊辛模型的一种推广, 1952 年波茨提出了一种模型, 这后来被称为波茨模型。

设有一由 N 个“自旋”组成的点阵。记第 i 个自旋为 σ_i , σ_i 可以取 q 个不同的值, 设两个相邻自旋 σ_i 及 σ_j 间的相互作用能是 $-J\delta(\sigma_i, \sigma_j)$, 而

$$\begin{aligned}\delta(\sigma, \sigma') &= 1, & \sigma &= \sigma', \\ &= 0, & \sigma &\neq \sigma'.\end{aligned}\quad (18.112)$$

于是系统的能量是

$$E = -J \sum_{ij} \delta(\sigma_i, \sigma_j), \quad (i < j), \quad (18.113)$$

这就是波茨模型的定义。若为最近邻近近似, 则 (i, j) 为整个点阵中所有的最近邻对。系统的配分函数是

$$Q_c = \sum_{\sigma} e^K \sum_{i,j} \delta(\sigma_i, \sigma_j) \quad (18.114)$$

其中

$$K = \frac{J}{k_B T}, \quad \sum_{\sigma} \sim \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \cdots \sum_{\sigma_N},$$

故求和中共有 q^N 项。令 $v = e^K - 1$, 则

$$\begin{aligned}Q_c &= \sum_{\sigma} \prod_{i,j} e^{K\delta(\sigma_i, \sigma_j)} = \sum_{\sigma} \prod_{ij} (v + 1)^{\delta(\sigma_i, \sigma_j)} \\ &= \sum_{\sigma} \prod_{i,j} [1 + v\delta(\sigma_i, \sigma_j)].\end{aligned}\quad (18.115)$$

在 $q = 2$ 时, 乃成为伊辛模型。此时, 可令 σ_i 取 $+1$ 及 -1 值, 而 $\delta(\sigma, \sigma') = \frac{1}{2}(1 + \sigma\sigma')$, 乃化成以前得到的式 (18.43) (K 的值差一倍)。

由于篇幅的限制, 我们将不给出关于波茨模型的详细的讨论。计算结果表明^[26], 在二维情形下, 当 $0 < q \leq 4$, 相变的潜热

为零,相变是连续的. 在 $q > 4$ 时,相变有潜热,发生的是一级相变.

实际上,波茨提出的还有矢量波茨模型,这通常被称为 Z_q 模型. 他设想,在点阵的每一个位置,有一个二维单位向量. 它可以指向 q 个等价的方向中的一个. 两个相邻向量间的相互作用能正比于它们间的标量积,即

$$E = - \sum_{i,j} J \cos(\sigma_i, \sigma_j) = - \sum_{i,j} J \cos \theta_{ij}, \quad (18.116)$$

θ_{ij} 是两个相邻点阵上自旋间的夹角. 令 $\theta_{ij} = \frac{2\pi}{q} \sigma_i$, 则在 $q = 2$ 时, $\sigma_i = 1, 2$, $\theta_{ij} = 0, \pi$, 乃成为伊辛模型,这是显然的. 在 $q = 4$ 时, $\theta_{ij} = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$, 由于 $\cos \frac{\pi}{2} = \cos \frac{3\pi}{2} = 0$, 因此,虽有四分量自旋,只有平行和反平行两种情况有相互作用,于是又成为伊辛模型. 在 $q = 3$ 时, $\theta_{ij} = 0, \frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}$, 三种取向互成 120° 角,而得相邻格点自旋间的相互作用能为一定值. $q = 3, 5, \dots$, 成为 3 分量, 5 分量……的矢量波茨模型.

(b) 阿什金-泰勒 (Ashkin-Teller) 模型^[26] 阿什金-泰勒在 1943 年建立了另一种推广的伊辛模型. 设在点阵中有四种原子 A, B, C, D 分别占据在每个格点上,因此 N 个原子组成的点阵共有 4^N 种位形. 两个相邻原子间的相互作用能决定于原子的种类. 设不同原子间的相互作用能是

$$\begin{array}{ll} AA, BB, CC, DD, & \varepsilon_0, \\ AB, CD, & \varepsilon_1, \\ AC, BD, & \varepsilon_2, \\ AD, BC, & \varepsilon_3. \end{array} \quad (18.117)$$

范因 (C. Fan)^[40] 引入了阿什金-泰勒模型的伊辛表示. 他设想每个格点上有两个自旋 (σ_i, τ_i) , 且规定四种原子分别取如下的自旋值:

A 原子, $(\sigma, \tau) = (+, +)$,

B 原子, $(\sigma, \tau) = (+, -)$,

C 原子, $(\sigma, \tau) = (-, +)$,

D 原子, $(\sigma, \tau) = (-, -)$.

因此, 能量 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ 和 ε_3 都可用相邻的一对自旋 (σ, τ) 和 (σ', τ') 之间的二体和四体自旋相互作用来表示. 在伊辛表示中, 阿什金-泰勒模型的相互作用能为

$$E(i, j) = -J_0 - J_1\sigma_i\sigma_j - J_2\tau_i\tau_j - J_3\sigma_i\sigma_j\tau_i\tau_j \quad (18.118)$$

最后一项是四个自旋的耦合相互作用. 于是得到原子间的相互作用能为

$$\begin{aligned}\varepsilon_0 &= -J_0 - J_1 - J_2 - J_3, \\ \varepsilon_1 &= -J_0 - J_1 + J_2 + J_3, \\ \varepsilon_2 &= -J_0 + J_1 - J_2 + J_3, \\ \varepsilon_3 &= -J_0 + J_1 + J_2 - J_3.\end{aligned} \quad (18.119)$$

而系统的配分函数为

$$Q = \sum_{\sigma} \sum_{\tau} e^{-\sum_{ij} E(i,j)/k_B T}. \quad (18.120)$$

若 $J_3 = 0$, 则为两个独立的伊辛模型, 它们各有一个相变点. 因此, 系统有两个相变点, 由于一般 $J_1 \neq J_2$, 故这两个相变点不相重合.

关于阿什金-泰勒模型相变的性质现在还知道得很少. 但已证明, 在 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$ 时, 在二维情况下, 相变是连续的.

(c) 轴向次近邻伊辛模型^[45,46] 近来关于长周期超晶格以及无公度相的研究比较活跃. 它是在三维空间有序结构的基础上, 再加上一维的调制后 (浓度调制或位移调制) 所形成的. 调制波的周期可以是原点阵周期的整数倍或非整数倍 (参见 § 12.8 及 § 13.13). 这种长周期调制结构的出现意味着存在有长程相互作用. 因而需从微观理论上来研究这种结构的形成机制和论证它的稳定性. 为此, 人们建立了一种所谓轴向次近邻伊辛模型^[45,46] (axial-next-nearest-neighbor-Ising-model), 简称 ANNNI 模型.

在 ANNNI 模型中, 伊辛自旋 $\sigma_i = \pm 1$ (+, -) 处于 d 维

点阵的每一格点上,而整个点阵可以视为由垂直于 z 轴的 $d-1$ 维的层堆垛起来,在层内格点的配位数等于 q_{\perp} 。在每一层内,每一自旋只是由最近邻间铁磁性相互作用耦合起来的,即 $J_0 > 0$;而沿着 z 轴,自旋的耦合既有最近邻的铁磁性相互作用,即 $J_1 > 0$,也存在与之相竞争的次近邻间的反铁磁相互作用,即 $J_2 = \kappa J_1$ 。相互竞争的得失是由参量 κ 来控制的,图 18.14 示意地示出了四方或简立方点阵中的 ANNNI 模型 ($d = 3$, $q_{\perp} = 4$)^[46]。

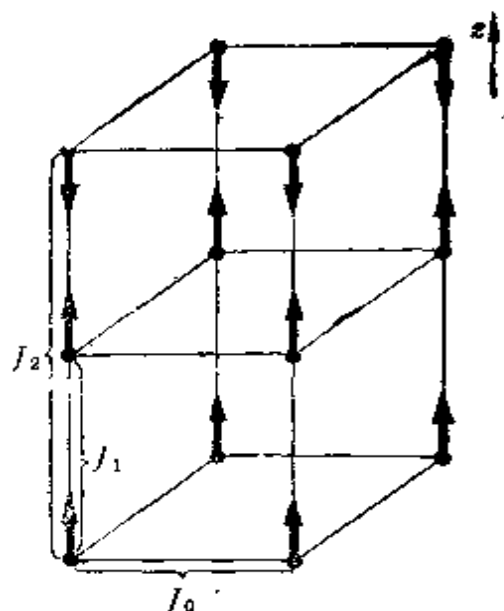


图 18.14 三维 ANNNI 模型。

在基态中,每一层内自旋都是按铁磁性方式排列起来的。若 $\kappa < 1/2$,所有的层的自旋都是平行排列的,构成了铁磁性结构;若 $\kappa > 1/2$,将出现 $++--++--\dots$ 的层状排列,被称为 $(2, 2)$ 或 $\langle 2 \rangle$ 反相 (antiphase) 态;当 $\kappa = 1/2$,基态将是无限多简并的,其熵等于 $s = k_B [\ln(\sqrt{5} + 1)/2]/N$ (这里为一层之内的自旋数)。这一结果表明对于 $d \geq 2$,在热力学极限, $s \rightarrow 0$ 。

对 ANNNI 模型求解可得到 (T, κ) 相图,大体上如图 18.15 所示,在低温的平衡相为铁磁相及 $\langle 2 \rangle$ 反相态;在高温,则为无序的顺磁相(对所有的 κ 值),但对于 $\kappa \geq 1/4$,与波矢有关的磁化率 $\chi(\kappa, T, q)$ 将对于非零值的 q 呈现极大值。这些极大值的位置, $\pm q_{\max}(\kappa, T)$ 将随 κ 与 T 作连续的变化,当温度下降,沿着任一轨迹 $q_{\max} = q_0$, $\chi_{\max} = \chi(q_{\max})$ 将于临界线 $T_c(\kappa)$ 上趋于无限大,其对应的 κ 值取决于 $q_c(\kappa) = q_0$ 。在栗夫雪兹点 L , $q_c = 0$;而其 κ 值, $\kappa_L \simeq 0.27$ (对于 $d = 3$, $q_{\perp} = 4$, $J_1 = J_0$ 的系统),在平均场近似中,在 T_c 以下,假设为纯正弦式的磁化结构,将得出 $q_c(\kappa) =$

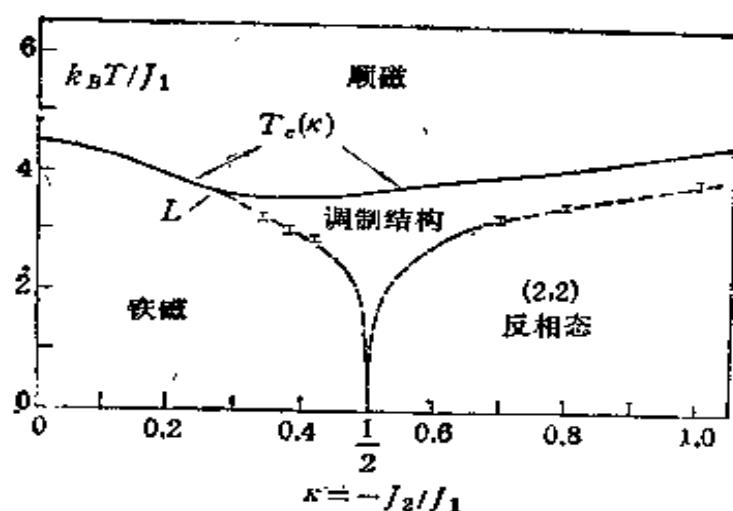


图 18.15 ANNNI 模型的相图(简立方点阵, $J_0 = J_1$), L 为栗夫雪兹点、
高温级数展开及蒙特卡罗计算结果。

$\arccos(1/4\kappa)$ ($\kappa \geq 1/4$), 与高温级数展开和蒙特卡罗计算结果相近。一般而言, 栗夫雪兹点为多重临界点, 在这一点上, 调制结构的有序相(具有非常数值的波矢 q), 均匀有序相 ($q = q_0$ 为恒值) 及无序相互相交接。

对于 $T < T_c(\kappa)$, $\kappa > \kappa_L$, 系统将进入一系列的调制结构相, 即 $M(x) \simeq M_0 \cos q_1 x + \dots$, 这里的 $M(x)$ 为每层的磁化强度, 而特征波矢为 $q(\kappa, T) \leq q_0 = \pi/2$ (设 x 轴向的晶格参数为 1)。对于 $d > 2$, $q_\perp J_0 > J_1$, 按 $w = \exp(-2J_0/k_B T)$ 及 $(\kappa - 1/2)$ 的幂次进行级数展开, 可以求出这一系列调制结构相的性质。分析表明, 在 (κ, T) 平面上铁磁相 (或 $\langle \infty \rangle$) 与 $\langle 2 \rangle$ 相之间的楔形区域之间由一系列无限多个离散的公度相所充满 (见图 18.16), 其波矢满足关系式

$$q_j = j\pi/(2j+1), \quad j = 1, 2, 3, \dots$$

第 j 相的特征图象为 $\langle 2^{j-1}3 \rangle$ 的层状结构, 例如 $\langle 2^33 \rangle$ 即表示 $\dots + + - - + + - - + + - - \dots$ 。在特定温度下, 将波矢对 κ 作图, 即得到如图 18.17 所示的阶梯图象, 类似于有些文献中所述的魔梯 (devil's staircase)。当 $j \rightarrow \infty$ 时, $q_0 = q_\infty = \pi/2$; 对应的相界 $\kappa_j(T)$, 将愈来愈密, 粗略地估计 $\kappa_{j+1} - \kappa_j \sim w^{q_\perp}$ 。这样当

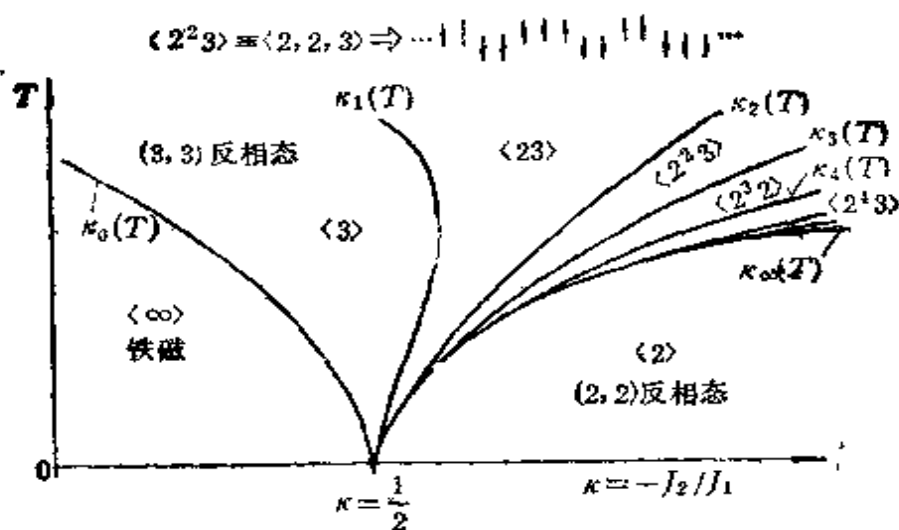


图 18.16 在多相点附近的 ANNNI 模型相图(示意图).

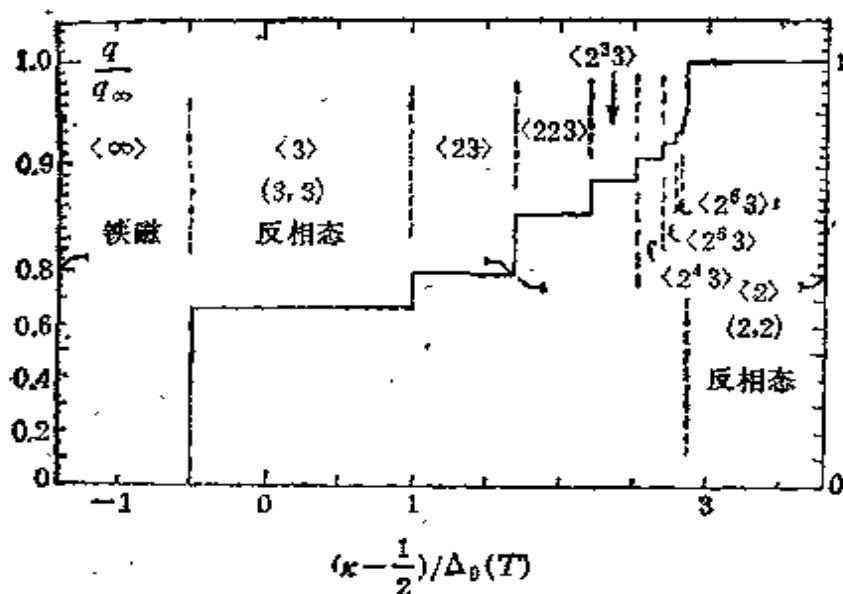


图 18.17 在低温调制结构相的平均波数 $q(T, \kappa)$ 对 $\kappa - 1/2$ 的作图.

$j \rightarrow \infty$, q 的变化也接近于连续

$$q_{\infty} - q(\kappa, T) \sim 1/\ln[\kappa_{\infty}(T) - \kappa]^{-1}.$$

当 κ 趋近于 $\langle 2 \rangle$ 相的相界 $\kappa_{\infty}(T)$. 当 $T \rightarrow 0$ 时, 所有的 $\langle 2^{j-1}3 \rangle$ 相都交接于 $\kappa = 1/2$, 这一点被称为多相点 (multiphase point).

ANNNI 模型曾用以解释稀土金属与合金的调制磁性结构, 铁电材料的无公度相, 合金中的长周期超晶格以及层状结构材料

中的多型性 (polytypism) 等问题。

II 临界指数与标度律

在这一部分中, 我们主要讨论发生连续相变的系统在相变点的临界行为。主要介绍表征了临界行为特征的临界指数、以及标度律、普适性等方面的基本内容。以使对临界现象有进一步的了解。最后, 我们简述了现代用以研究临界行为的重正化群理论的基本精神, 并举了简单的例。前一部分的内容可参考文献 [24] 和 [25], 对于重正化群理论的深入了解可阅文献 [27—31]。

§18.5 临界指数

当我们用各种近似方法从理论上来研究真实系统的相变问题时, 常常对这种近似方法能否正确反映相变的真实情况感到担心。例如, 上面我们已表明, 对于二维伊辛模型, 贝特近似以及克拉默斯 and 瓦尼尔用变分法所得的结果, 虽然表明了相变的存在, 但热容量在相变点仅存在一有限的跃变。而严格的计算表明, 热容量在相变点是对数地发散到无穷大的。由于相变中物理量的奇点 (假如它存在的话) 都发生在相变点, 因此, 为了研究它们在相变点附近的情况, 我们引进一种叫作临界指数的量, 以研究这些物理量在温度趋于相变温度时的渐近行为。

(a) 临界指数的意义 设有一非负函数 $\varphi(x)$, 在 x 从大于零值趋于零时, 按 x 的 ε 次幂变化, 则有

$$\varepsilon = \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\ln \varphi(x)}{\ln x}. \quad (18.121)$$

当我们讨论的是某一物理量在临界点 T_c 的行为时, 可以取 x 为

$$x = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad (18.122)$$

或其他参量 (如磁场强度 H), 则 ε 称为临界指数。这里需要说明一下 $\varepsilon = 0$ 所对应的情况。此时 $\varphi(x)$ 可以是解析的, 但有一

跳跃的不连续性,也可能是对数发散的,或是尖点状 (cusp-like) 的奇点。另外,由于在临界温度以上及临界温度以下,序参量取不同的值,故在计算临界指数时,还应分别从 $T \rightarrow T_c^+$ 及 $T \rightarrow T_c^-$ 两种情况来讨论该物理量的变化。

我们定义一些如下的重要的临界指数:

(i) 指数 α , 它描述了比热 c 在临界点的行为。定义是

$$\begin{aligned} c &\propto (T - T_c)^{-\alpha}, & T > T_c, \\ &(T_c - T)^{-\alpha}, & T < T_c. \end{aligned} \quad (18.123)$$

(ii) 指数 β , 它描述了序参量 ζ 在临界点的行为。定义是

$$\zeta \propto (T_c - T)^\beta, \quad T < T_c. \quad (18.124)$$

对铁磁系统,取磁化强度 M 为序参量。

(iii) 指数 γ , 它描述了广义极化率 χ 在临界点的行为。此广义极化率定义为吉布斯自由能关于某一强度参数的二阶导数。 γ 的定义为

$$\begin{aligned} \chi &\propto (T - T_c)^{-\gamma}, & T > T_c, \\ &(T_c - T)^{-\gamma}, & T < T_c. \end{aligned} \quad (18.125)$$

(iv) 指数 δ , 它描述了等温线在临界点的行为。如对于铁磁系统,定义为

$$H \propto M^\delta, \quad T = T_c. \quad (18.126)$$

(v) 指数 η , 在临界点附近出现的强的光散射表明系统中发生了强的密度涨落,故要研究在临界点附近密度涨落的情况。定义密度涨落关联函数为

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left\langle \frac{\rho(\mathbf{r}_1) - \rho}{\rho} \frac{\rho(\mathbf{r}_2) - \rho}{\rho} \right\rangle, \quad (18.127)$$

其中, ρ 是系统中粒子数密度的平均值。 $\rho(\mathbf{r})/\rho$ 是 \mathbf{r} 处的相对密度。而 $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 表示在 \mathbf{r}_1 及 \mathbf{r}_2 两点密度涨落的关联程度。它有这样一些重要的性质,例如,在 $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \rightarrow \infty$ 时, $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow 0$, 表示不存在关联; 以及 $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ 等。1966 年卡丹诺夫表明^[10], 在临界点附近, 二维伊辛模型的关联函数取如下的形式:

$$G(r) = \frac{1}{r^{1/4}} D_+(Kr), \quad D_+(Kr) = \frac{e^{-Kr}}{(Kr)^{1/4}}, \quad T > T_c, \\ = \frac{1}{r^{1/4}} D_-(Kr), \quad D_-(Kr) = \frac{e^{-Kr}}{(Kr)^{3/4}}, \quad T < T_c. \quad (18.128)$$

或者,更一般地,可以将上式写成

$$G(r) = \frac{1}{r^{d+\eta-2}} D_{\pm}(Kr), \quad r \rightarrow \infty, \quad T = T_c^{\pm}, \quad (18.129)$$

其中, d 是空间维数, η 是一个临界指数, 将式 (18.128) 及式 (18.129) 进行比较便可看出, 它是一个小的正数。

(vi) 指数 ν , 上式中 K 的定义如下:

$$K^2 = \frac{1 + \rho \int G dr}{\frac{\rho}{6} \int r^2 G dr}. \quad (18.130)$$

G 即式 (18.129) 给出的关联函数。由 $D_{\pm}(Kr)$ 的式子可见, K^{-1} 有长度的量纲, 实际上, 它和能发生一定程度关联的两点间的距离有关。这可由式 (18.130) 看出。于是定义

$$\xi = \frac{1}{K} \quad (18.131)$$

为关联长度。在 $T \rightarrow T_c$ 时, $\xi \rightarrow \infty$, 即在临界点相隔无限远的两点仍是关联的。 ξ 是发散的, 故可定义一新的临界指数 ν :

$$\xi \propto (T - T_c)^{-\nu}, \quad T > T_c, \\ (T_c - T)^{-\nu}, \quad T < T_c. \quad (18.132)$$

(b) 热力学不等式 上面我们定义了一部分临界指数以描述在临界点附近系统的热力学行为。当然我们还可以定义一些其他的临界指数。于是出现了这样一个问题: 既然它们都是描述系统的临界行为, 它们之间有无关系? 下面我们以铁磁系统为例, 表明它们之间存在着一些不等式。

(i) 拉什布鲁克 (G. S. Rushbrooke) 不等式^[47]。和热力学中推导 $c_p - c_v$ 的式子类似, 可以求得

$$c_H - c_M = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 / \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T. \quad (18.133)$$

考虑 $H=0$ 时的情形, $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$ 是磁性相界的斜率, 在 $T \rightarrow T_c^-$ 时, 由 $M(T) \propto (T_c - T)^\beta$ 给出. $\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$ 是零场极化率 χ , 在 $T \rightarrow T_c^-$ 时, $\chi(T) \propto (T_c - T)^{-\gamma'}$. 于是得到在 $T \rightarrow T_c^-$ 时, 上式右方正比于 $(T_c - T)^{-\varepsilon}$, $\varepsilon = 2 - 2\beta - \gamma'$. c_H 是零场比热, 若 $\varepsilon < 0$, 则 c_H 及 c_M 可以有相同的奇点, 但上式不能给出它们的发散情况. 若 $\varepsilon > 0$, 则 $c_H - c_M$ 发散. 因 $c_M > 0$, 故 c_H 在 T_c^- 有一个奇点, 且其发散度要比 $(T_c - T)^{-\alpha}$ 为强. 记 $c_H \propto (T_c - T)^{-\alpha'}$, 由于 ε 是 α' 的最小值, 因而有

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2, \quad (18.134)$$

这就是拉什布鲁克不等式.

(ii) 格里菲思 (R. B. Griffiths) 不等式^[48]. 设 $\Phi(T, M)$ 为热力学势, 则 $H = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M} \right)_T$, $S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_M$. 考虑在某一温度 $T < T_c$, M_0 为该温度下的零场磁化强度 (即自发磁化强度), 如图 18.18 所示. 由于对所有的 $M < M_0$, $H = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M} \right)_T = 0$, 即对所有的 $T < T_c$, $\Phi(T, M)$ 是一与 M 无关的常数, 因此

$$\Phi(T, M) = \Phi(T, 0), \quad S(T, M) = S(T, 0),$$

在 $H = 0$, $T < T_c$ 时. (18.135)

根据热力学稳定条件, $\Phi(T, M)$ 是 T 的凸函数. 因此, 对于一个固定的 M 值, 作 $A(T)$ 曲线上任一点 $T < T_c$ 的切线, 则 $\Phi(T)$ 曲线总是在此切线之下, 如图 18.19 所示. 因此有

$$\Phi(T_c, M) \leq \Phi(T, M) + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_M (T_c - T),$$

即

$$\Phi(T_c, M) \leq \Phi(T, 0) - S(T, 0)(T_c - T), \quad (18.136)$$

这里, 我们应用了式 (18.135), 由于 $T < T_c$. 同样, 对于 $M = 0$, 在 $T = T_c$ 处作一切线, 有

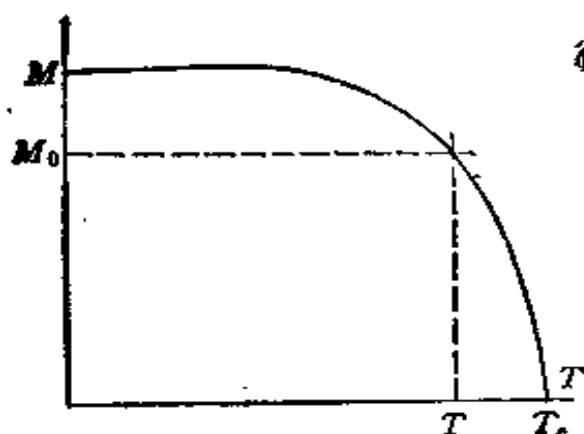


图 18.18 在温度 $T < T_c$ 下的零场磁化强度 M_0 。

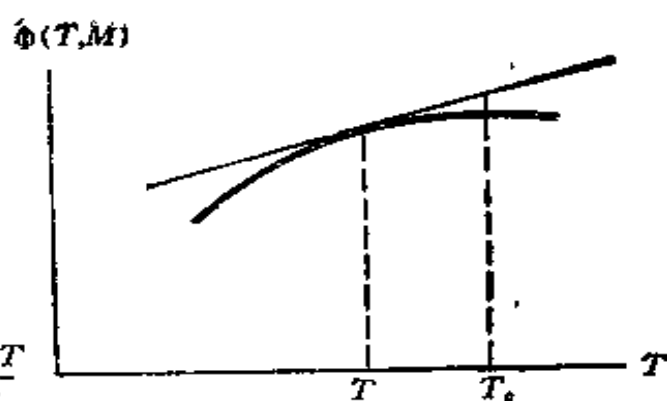


图 18.19 热力学势和温度间的关系曲线(示意图)。

$$\Phi(T, 0) \leq \Phi(T_c, 0) - S(T_c, 0)(T - T_c). \quad (18.137)$$

将上两式相加,得到

$$\begin{aligned} \Phi(T_c, M) - \Phi(T_c, 0) \\ \leq (T - T_c)[S(T, 0) - S(T_c, 0)], \end{aligned} \quad (18.138)$$

即

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial M} \right)_{T_c} M \leq \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{M=0} (T - T_c)^2. \quad (18.139)$$

由于 $M \propto H^{1/\beta}$, 故上式左边与 $M^{1+\delta}$ 成正比。再由 $M \propto (T_c - T)^\alpha$, 得其正比于 $(T_c - T)^{\beta(1+\delta)}$ 。而上式右方与 $-(T_c - T)^{2-\alpha}$ 成正比, 故得

$$\beta(1 + \delta) \geq 2 - \alpha \quad (18.140)$$

这就是格里菲思不等式。此外,还有一些其他的不等式,如

$$(2 - \eta)\nu \geq \gamma, \quad (18.141)$$

$$d\nu \geq 2 - \alpha', \quad (18.142)$$

等等,不一一列举。

(c) 关于临界指数的理论和实验结果 上面定义了各种临界指数和它们应当遵守的不等式。当然,我们有兴趣比较一下理论和实验所得到的结果。首先,来看看平均场理论给出的结果。

范德瓦耳斯最早提出了临界现象的经典理论,并在导出汽-液相变的临界点的存在方面很成功。其后,最重要的有朗道关于二

级相变所发展的唯象理论，我们在第十二章中已讨论过了。所有这些理论都忽略了在相变点的临界涨落，而用一种平均场的作用来代替其他粒子对某个粒子的作用，故称之为平均场理论。如 § 18.3 所阐明的。

现在来看看平均场理论的结果。朗道理论给出，在临界点附近亥姆霍兹自由能可以写为

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + \dots, \quad (18.143)$$

其中， $a > 0$ ， $B(T) > 0$ ， η 是序参量。现在考虑铁磁系统，故 η 取为磁化强度 M 。由此得到磁场 H 为

$$H = + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M} \right)_T = [2a(T - T_c)M + 4BM^3 + \dots], \quad (18.144)$$

在 $H = 0^+$ 时，得

$$\begin{aligned} M &= 0, \quad T > T_c, \\ M &= \pm \sqrt{\frac{a}{2B}} (T_c - T)^{1/2}, \quad T < T_c, \end{aligned} \quad (18.145)$$

故得到临界指数

$$\beta = \frac{1}{2}. \quad (18.146)$$

由式 (18.144) 及式 (18.145)，又可得

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{1}{\left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_T} \propto \frac{1}{T - T_c}, \quad T > T_c, \\ &\propto \frac{1}{T_c - T}, \quad T < T_c, \end{aligned} \quad (18.147)$$

故得

$$\gamma = \gamma' = 1. \quad (18.148)$$

由式 (18.144)，有

$$H \propto M^3, \quad T = T_c, \quad (18.149)$$

故得

$$\delta = 3. \quad (18.150)$$

为求得临界指数 α 及 α' ，要计算熵 S 。对于 $H = 0$ ，在 $T > T_c$

时,由于 $M = 0$, 得

$$S = - \frac{\partial \Phi_0}{\partial T}, \quad (18.151)$$

从而得到

$$c_{H=0} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H=0} = - T \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial T^2}, \quad T > T_c. \quad (18.152)$$

在 $T < T_c$ 时, 由于 $M^2 = \frac{a}{2B} (T_c - T)$, 而得

$$c_{H=0} = - T \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial T^2} + T \frac{a^2}{B}, \quad T < T_c, \quad (18.153)$$

由此可见, 比热存在有不连续性。由定义 $c_{H=0} \propto (T_c - T)^{-\alpha'}$, 故应取

$$\alpha = \alpha' = 0. \quad (18.154)$$

因为此时才能使比热在 $T = T_c$ 时具有上面所示的有有限跃变的不定值行为(见式(18.121)的讨论)。

前面我们已经给出了二维伊辛模型的严格解, 由此可以得到各个临界指数的值。对于三维伊辛模型, 也可由高温及低温级数展开逐渐逼近而得到其近似值。下表列出了这些理论的计算结

表 18.1 临界指数的理论值

	α	α	β	γ	γ	η	ν	ν	δ
二维伊辛模型 (严格解)	0(ln)	0(ln)	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{4}$	$\frac{7}{4}$	$\frac{1}{4}$	1	1	15
三维伊辛模型 (级数解)	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{1}{16}$	$\sim \frac{5}{16}$	$\sim \frac{5}{4}$	$\sim \frac{5}{4}$	0.041	0.638		~ 5.15
平均场近似	0(跃变)	0(跃变)	$\frac{1}{4}$	1	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	3

果。我们看到, 平均场理论和严格的计算结果相差很大, 从而表明, 到目前为止广泛应用的平均场理论并不能真实反映系统的临界行为。

还有一个重要的情况。我们可以用上表列出的结果验算一下上面给出的关于临界指数的热力学不等式,简单的计算立刻可得,这些不等式都是以等式的方式成立的。这是又一个有待于解释的重要结果¹⁾。

再看看关于临界指数的实验结果。还是在 1945 年,哥根哈姆就发现,氧,氮,一氧化碳,甲烷,氖,氦,氙,氡等 8 种物质的气液共存条件的数据可以描绘在一条曲线上。用式

$$\rho - \rho_c \propto (T_c - T)^\beta$$

来拟合,并求得 $\beta = \frac{1}{3}$,这与平均场理论的结果不合,如图(18.20)所示。另外,对液氦超流转变点附近的比热曲线的测量,在温度精确到 10^{-6}K 的情形下,发现比热在相变点具有对数发散的性质,与平均场理论的有限跃变又不一致。后来对不同液体进

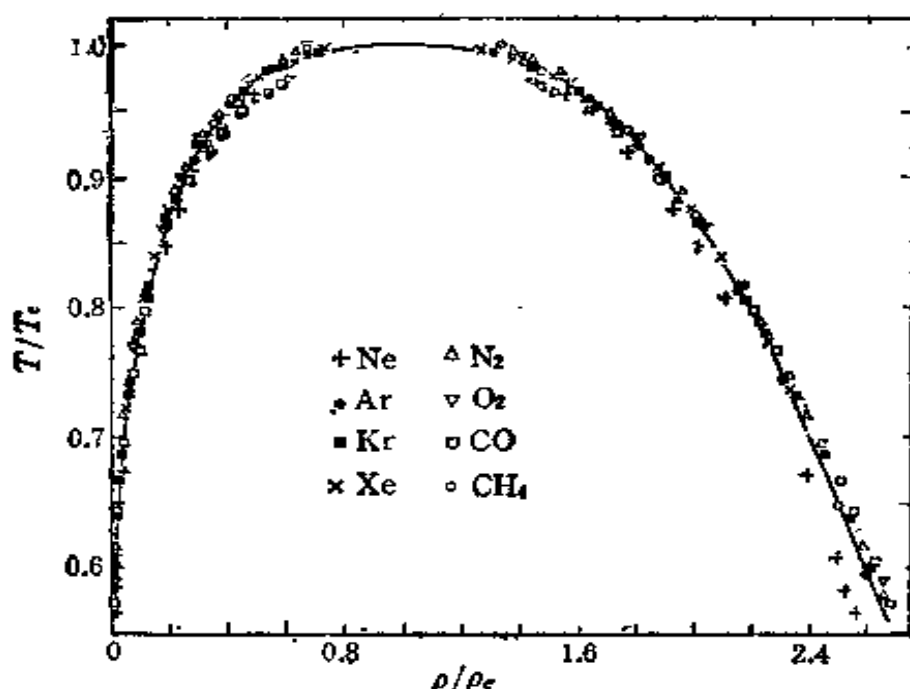


图 18.20 8 种物质的气液共存线^[49]。

1) 附带说明一下,对于出现空间维数 d 的不等式(18.142),对于平均场理论,取 $d = 4$ 时,等式成立。这表明,假如平均场理论可用,应在四维空间成立。这是又一个有趣的结论。实际上,简单的考虑表明^[31],平均场理论在四维以上的空间才是正确的。这一点,在建立了重正化群理论后,已逐渐为人们所理解。

表 18.2 各种临界现象的临界指数的实验结果^[10]

临界现象	材 料	对称性	$T_c(K)$	α, α'	β	γ, γ'	δ	η
铁 磁	Fe	各向同性	1044.0	-0.120 ± 0.01	0.34 ± 0.02	$\gamma = 1.333 \pm 0.015$		0.07 ± 0.07
	Ni	各向同性	631.55	-0.10 ± 0.03	0.33 ± 0.03	$\gamma = 1.32 \pm 0.02$	4.2 ± 0.1	
	YFeO ₃	单轴	643		0.354 ± 0.005	$\gamma = 1.33 \pm 0.04$ $\gamma' = 0.7 \pm 0.1$		
	Gd	各向异性	292.5			$\gamma = 1.33$	4.0 ± 0.1	
反 铁 磁	CoCl ₂ ·6H ₂ O	单轴	2.29	$\alpha \leq 0.11$ $\alpha' \leq 0.19$	0.23 ± 0.02			
	RbMnF ₃	各向同性	83.05	-0.139 ± 0.007	0.316 ± 0.008	$\gamma = 1.397 \pm 0.034$		0.067 ± 0.01
汽 液	CO ₂	$n = 1$	304.16	$\alpha \sim \frac{1}{8}$	0.3447 ± 0.0007	1.20 ± 0.02	4.2	
	Xe		289.74	0.08 ± 0.02	0.344 ± 0.003	1.203 ± 0.002	4.4 ± 0.4	
	He [*]		5.1885	$\alpha = 0.127$ $\alpha' = 0.159$	0.3554 ± 0.0028	1.17 ± 0.0005		
	He [*]		1.8—2.1	$-0.04 \leq \alpha$ $= \alpha < 0$				
超 流	He [*]		1.8—2.1					
二元混合物	CCl ₄ -C ₇ F ₁₆	$n = 1$	301.78		0.335 ± 0.02	$\gamma = 1.2$	~ 4	
	Cu-Zn	$n = 1$	739		0.305 ± 0.005	$\gamma = 1.25 \pm 0.02$		
二元合金						1.00 ± 0.05		
铁 电	硫酸甘油酯	$n = 1$	322.6					

行测量，发现临界指数 β 在 $1/3$ 左右， δ 接近 4.5， $\alpha \approx 0$ ，但数值很小。对许多铁磁系统的研究也表明临界指数明显地偏离平均场的结果。各种系统的实验结果列举在表 18.2 中。因而实验事实也清楚地表明平均场理论不能正确地反映在相变点物理系统的真实行为。

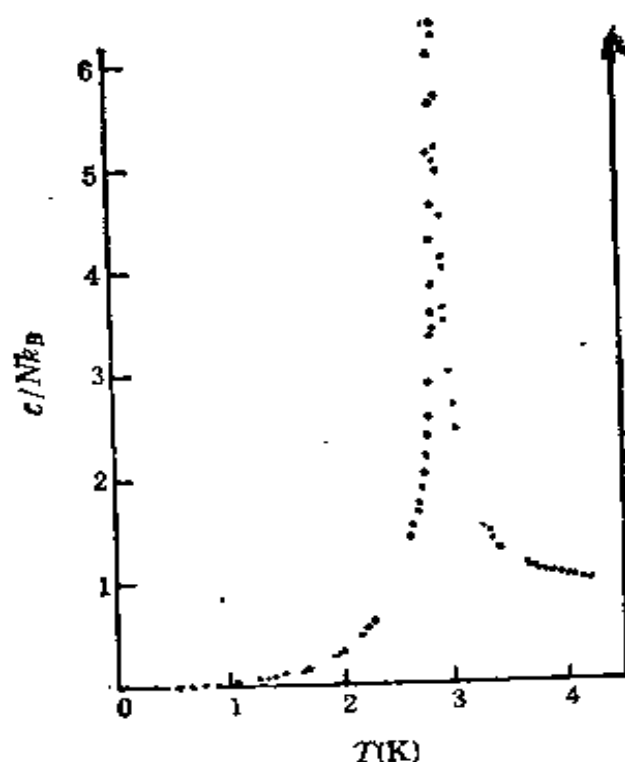


图 18.21 吸附在石墨表面上的氩单原子层的比热曲线^[29]。

那么二维伊辛模型严格解给出的结论又如何呢？人们在石墨上先吸附一层氩原子，再在六角结构的氩原子膜上吸附一层氩原子。此时氩原子的有序-无序转变严格对应于二维伊辛模型。1980 年发表的比热的测量结果表明在相变点确实是对数尖峰，如图 18.21 所示。从而说明了严格解得到的结论是反映了实际情况的。

§ 18.6 标度律与普适性

上节的结果给出了两个重要的事实：(i) 平均场理论给出的

临界指数值与实验结果不符。而实验中所用的各种材料有着迥然不同的分子间作用力，但它们的临界指数值竟然相等。(ii) 经过严格证明得到的临界指数间存在的热力学不等式常常以等式的形式被满足。为了解释这两个问题，人们提出了标度假设，从而使关于临界现象的了解大大深入了一步。但需要指出，这些论证是基于一些直观的假定，因而其推导是不严格的。

(a) 广义齐次函数 上节表明，平均场理论给出临界指数 β 的值是 $1/2$ ，与实验结果不符。但若把朗道理论的式 (18.143) 改写为

$$\Phi(T, M) = \Phi_0 + a(T - T_c)M^2 + BM^{2+\frac{1}{\beta}}, \quad (18.155)$$

则有

$$H = 2aM[(T - T_c) + B'M^{1/\beta}], \quad (18.156)$$

在 $H = 0$ 时，可得到

$$M_0 \propto (T - T_c)^\beta, \quad (18.157)$$

则可与实验结果一致。我们看到，改写后的朗道方程给出的 H 具有如下的形式：

$$H = Mf(t, M^{1/\beta}), \quad \text{在 } t = 0 \text{ 及 } M = 0 \text{ 附近.} \quad (18.158)$$

现在引入广义齐次函数的概念。我们知道，一个有两个变数 x 及 y 的函数 $\varphi(x, y)$ ，若满足

$$\varphi(\lambda x, \lambda y) = g(\lambda)\varphi(x, y), \quad (18.159)$$

对任意 λ 值，则称 φ 为 x, y 的齐次函数。齐次函数具有这样的性质：若 $g(\lambda)$ 的形式已给定，则由给出在任一点 (x_0, y_0) 的 φ 值，可推得在其他一点 $(\lambda x_0, \lambda y_0)$ 处的 φ 值。即函数在任意点的值可以由它在一参考点的值通过一简单的标度变化而得到。 $g(\lambda)$ 称为标度函数。不难证明， $g(\lambda)$ 有性质

$$g(\lambda, \mu) = g(\lambda)g(\mu), \quad (18.160)$$

因而 $g(\lambda)$ 可写成

$$g(\lambda) = \lambda^p, \quad (18.161)$$

p 为一常数，称为齐次函数的级。

可以推广式 (18.159) 的定义。若一函数 φ 满足下式：

$$\varphi(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda \varphi(x, y), \quad (18.162)$$

a, b 是两个任意的实数, 则称 φ 为广义齐次函数。不难证明, 广义齐次函数有如下两个重要的性质:

(1) 若 $\varphi(x, y)$ 是一个广义齐次函数, 则它的任意阶偏导数

$$\varphi^{(j,k)}(x, y) = \frac{\partial^j}{\partial x^j} \frac{\partial^k}{\partial y^k} \varphi(x, y) \quad (18.163)$$

也是一个广义齐次函数。

(2) 若 $\varphi(x, y)$ 是一个广义齐次函数, 令 $u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}$, 则新函数

$$f(u, y) = \varphi(x, y) - xu \quad (18.164)$$

也是广义齐次函数。 $f(u, y)$ 称为 φ 的勒让德变换。

(b) 标度假设及标度关系 图 18.20 表明, 使用了约化坐标, 即进行了一种标度变换以后, 不同材料可以用同一个物态方程描述其热力学行为。我们可以从这一事实中得到启示。

标度假设认为, 在 T_c 附近, 吉布斯势 $G(t, H)$ 是个广义齐次函数。即存在有两个参数 a 及 b , 使得对于任意的 λ 值, 有

$$G(\lambda^a t, \lambda^b H) = \lambda G(t, H). \quad (18.165)$$

我们知道, 亥姆霍兹自由能, 内能等都能由吉布斯势作一个勒让德变换得到。因而, 它们也是一个广义齐次函数。

下面我们来表明, 所有的临界指数都可由标度参数 a 和 b 简单地表示出来。

对式 (18.165) 两边关于 H 求导, 得

$$\lambda^b M(\lambda^a t, \lambda^b H) = \lambda M(t, H), \quad (18.166)$$

令 $H \rightarrow 0$, 得

$$M(t, 0) = \lambda^{b-1} M(\lambda^a t, 0). \quad (18.167)$$

令 $T \rightarrow T_c$, 按临界指数 β 的定义, 写 $M(t, 0) = M_0(-t)^\beta$, 代入上式, 得

$$M_0(-t)^\beta = \lambda^{b-1} M_0(-\lambda^a t)^\beta, \quad (18.168)$$

从而得到

$$\beta = \frac{1-b}{a}. \quad (18.169)$$

在式 (18.166) 中, 令 $t = 0$ 及 $H \rightarrow 0$, 并由 δ 的定义 (18.126) 式, 得

$$\delta = \frac{b}{1-b}. \quad (18.170)$$

将式 (18.166) 关于 H 求导, 得

$$\lambda^{2b} \chi(\lambda^a t, \lambda^b H) = \lambda \chi(t, H). \quad (18.171)$$

令 $H = 0$, $t \rightarrow 0^+$, 并由 γ' 的定义式 (18.125), 得

$$\gamma' = \frac{2b-1}{a}. \quad (18.172)$$

类似地, 有

$$\gamma = \frac{2b-1}{a}. \quad (18.173)$$

若将 (18.165) 关于 t 求二阶导数, 并令 $H = 0$, 得

$$\lambda c_{H=0}(t, 0) = \lambda^{2a} c_{H=0}(\lambda^a t, 0) \quad (18.174)$$

令 $t \rightarrow 0^+$, 并由 α' 的定义式 (18.123), 得

$$\alpha' = 2 - \frac{1}{a}. \quad (18.175)$$

类似地, 有

$$\alpha = 2 - \frac{1}{a}. \quad (18.176)$$

综合上面的结果, 可以求得

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2, \quad (18.177)$$

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) = 2, \quad (18.178)$$

$$\gamma = \gamma', \quad (18.179)$$

$$\alpha = \alpha'. \quad (18.180)$$

若再借助于关联函数, 还可以求得其他方程式, 如

$$\gamma = \nu(2 - \eta), \quad (18.181)$$

$$\alpha = 2 - d\nu, \quad (18.182)$$

等。上面列出的临界指数间的关系, 我们称之为标度律。而式 (18.182) 牵涉到维数 d , 它仅在 $d \leq 4$ 的情况下有效。

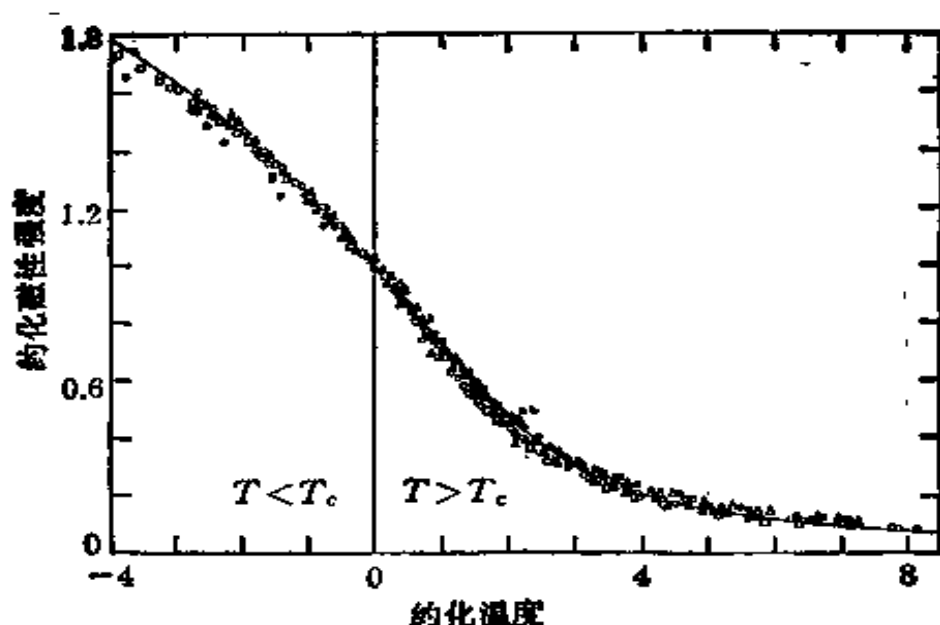


图 18.22 五种铁磁材料 (Δ CrBr₃, \circ EuO, \blacktriangle Ni, \bullet Pd, Fe \square YIG) 的磁化强度标度曲线^[69].

上面的结果表明,借助于标度假定,所有的临界指数都可以用 a 及 b 表示,因而它们只有两个是独立的.同时,以前推得的热力学不等式都是以等式的形式出现,这已被理论及实验所证实.还可以表明,由实验及理论计算得到 α 及 η 是小数,若设其为零,则由上面给出的方程,可以算出: $\gamma = 4/3$, $\beta = 1/3$, $\delta = 5$, $\nu = 2/3$. 结果与平均场理论不同,但与实验结果很接近.另一方面,与图 18.20 一样,图 18.22 表示了另一种对应态原理的结果.它表明了五种性质很不相同的铁磁材料的磁化强度随温度的变化曲线,它们也完全叠合在一根曲线上.这些结果可以简单地由标度假设予以说明.例如,由朗道方程所得到的状态方程可以写成如下形式(参考式 (18.158)):

$$H = M^b h(t/M^{1/\beta}),$$

亦即,若磁场以 M^b 来量度,即取 H/M^b 为变量,相对温度以 $M^{1/\beta}$ 来量度,即以 $t/M^{1/\beta}$ 为变量,则磁场是相对温度的一个普适函数,即图 18.22 的结果.

(c) 卡丹诺夫的论证 标度假设成功地说明了临界指数的行为,但其物理实质是什么? 卡丹诺夫给出了一个富有启发性的论

证。他考虑这样一个事实：临界现象来自于关联长度在临界点趋于无穷，因而在临界点附近改变“晶胞”的标度时，应该不影响对问题的描述。

考虑一形成 d 维点阵的 N 个自旋的系统。以前已给出其相互作用能为

$$E = -J \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j - H\mu \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad \text{取 } \mu = 1. \quad (18.183)$$

设点阵的晶格常数为 a ，现在将其分成为边长为 La 的“元胞”， L 满足下式：

$$a \ll La \ll \xi, \quad (18.184)$$

ξ 为关联长度，因而现在有 $n = N/L^d$ 个元胞，每个元胞内有 L^d 个自旋。再假设每个元胞内的自旋有一个净磁矩，它起着个单一的自旋的作用，记作 $\tilde{\sigma}$ ， $\tilde{\sigma}$ 只能取 ± 1 的值。如图 18.23 所示，这实际上意味着假设元胞间的相互作用可以用伊辛模型中相应的式子表示出来，即

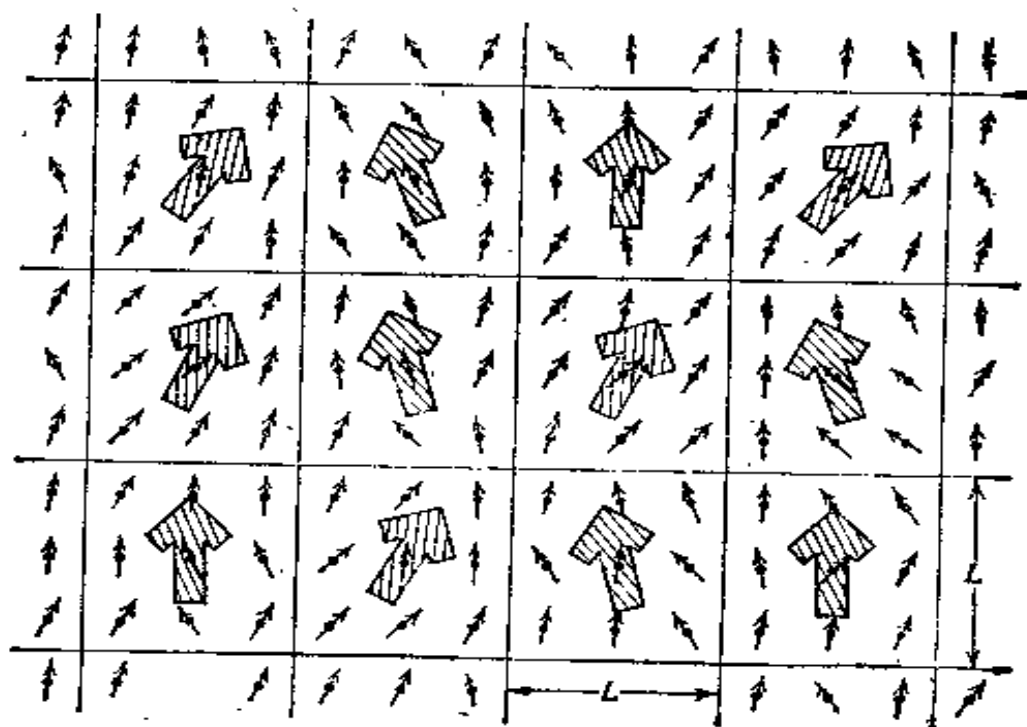


图 18.23 由自旋组成的元胞及元胞的自旋变数。

$$E = -J \sum_{\alpha, \beta} \tilde{\sigma}_{\alpha} \tilde{\sigma}_{\beta} = \tilde{H} \sum_{\alpha} \tilde{\sigma}_{\alpha}, \quad (18.185)$$

比较式 (18.183) 和式 (18.185), 可以认为, 在元胞表示中, 吉布斯自由能作为元胞参数 \tilde{H} , \tilde{z} 的函数具有与伊辛模型中吉布斯自由能作为 H , z 的函数有相同的形式。因而可以认为存在有下列关系式:

$$G(\tilde{z}, \tilde{H}) = L^d G(z, H), \quad (18.186)$$

我们还需要知道 z 和 \tilde{z} 以及 H 和 \tilde{H} 间的关系。进一步假设

$$\tilde{H} = L^x H, \quad \tilde{z} = L^y z, \quad (18.187)$$

x, y 为任意实数, 故得

$$G(L^y z, L^x H) = L^d G(z, H), \quad (18.188)$$

写 $L^x = (L^d)^b$, $L^y = (L^d)^c$, 以及 $\lambda = L^d$, 则有

$$G(\lambda^c z, \lambda^b H) = \lambda G(z, H). \quad (18.189)$$

由此可见, 卡丹诺夫论证及其假设导出了上面给出的标度假设及其全部结果。

可以表明, 与关联函数有关的临界指数 ν, ν' 和 η 也和 α, β, \dots 等有关, 因而上面讨论过的 9 个临界指数 $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta, \nu, \nu', \eta$ 中只有两个是独立的, 它们间存在有 7 个关系式, 这些关系式被称为标度律。

(d) 普适性 可能已经注意到, 朗道关于相变的平均场理论是和系统的具体特征无关的。例如, 无论是伊辛铁磁体和超流体, 朗道理论都可以应用。它既与系统中相互作用的类型无关, 又和系统的空间维数无关, 这是一种普适性。但是, 已经表明, 朗道的平均场理论的准确性是有问题的。另一方面, 我们也讨论了描述物理系统在临界点行为的临界指数。它们的值与相互作用的强度和范围无关, 二维伊辛模型的严格解证明了这一点。这也是一种普适性。为了说明关于临界指数得到的结论, 我们提出了标度假设, 得到了标度律。那么, 这些假设和结论的普适性又有多大呢?

卡丹诺夫提出, 各种物理系统可以分成若干个普适类, 每个普适类的临界特性完全一样, 而普适类是以空间维数 d 和内部自由

度的数目(亦即序参量的个数) n 来划分的,而与晶体结构的对称性无关。例如,伊辛铁磁体和液体属一个普适类,超导和超流属一个普适类。不同普适类可以在实验中清楚地分开,由于它们有不同的临界行为,决定于上述两个标度参数。

另外,需要指出,我们虽然常常把标度律和普适性结合在一起讨论,但它们是两个独立的假定。

§ 18.7 重正化群理论大意

上面关于标度律和普适性的简单介绍表明了人们关于临界行为的认识的深入,但还需要从更深的层次上来理解这一问题。实际上,它们包含了非常丰富的物理内容。自七十年代以来,人们把量子场论中的重正化群方法应用到连续相变的研究中来,为临界现象的研究开辟了一条新路,下面我们对重正化群理论的大意作一简单介绍^[29]。

首先简单地描绘一下连续相变的物理图象。当温度降低时,自旋间关联的半径逐渐增大。逼近相变点,有利于新相的关联很大,以至系统中局部地出现具有新相特点的集团,它们没有明确的



图 18.24 某一时刻的临界涨落(示意图),

位置和边界,而是时隐时现,互相嵌套。如图 18.24 所示。在临近 T_c 时,关联长度趋于无穷,于是某种取向的集团联成一片,形成新相。

正是由于在接近临界点时,关联长度趋于无穷,涨落的图样将与标度无关,也就是说,不管是在微观的尺度上或是在和关联长度几乎可以相比较的尺度上,观察到的图样大致相同。如上节已说明的,这就使我们可以组成边长为 La 的元胞,并以元胞中的总自旋代替个别自旋,而得到的配分函数具有原来的形式。这种结合可以再作下去,形成超元胞,超超元胞,……。在图 18.25 中画出

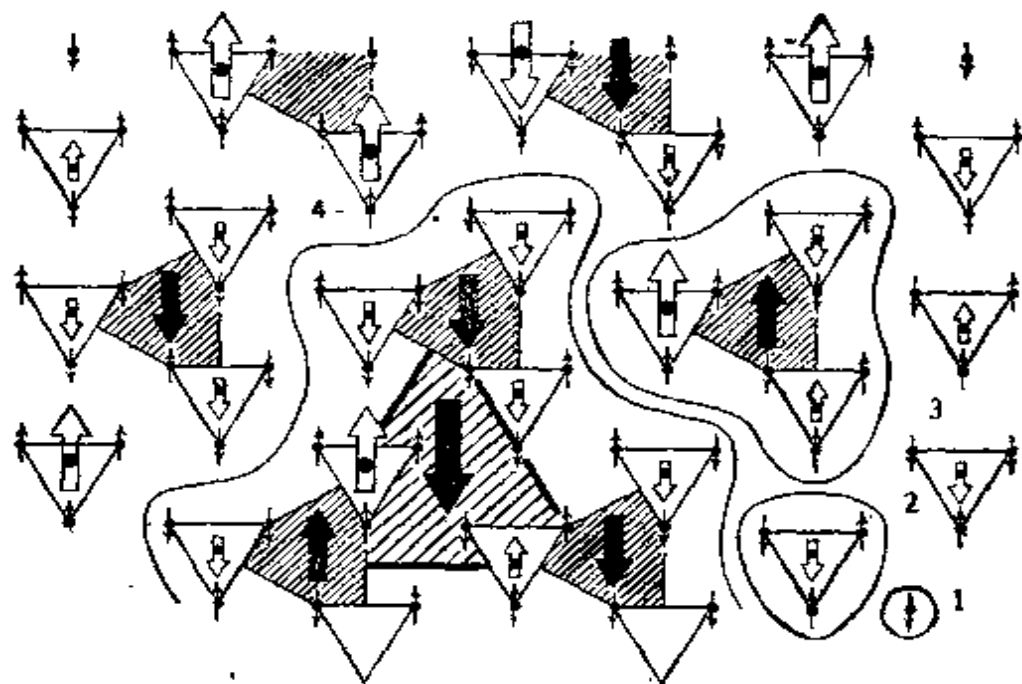


图 18.25 一三角点阵中的伊辛自旋结合成元胞,超元胞等的示意图。

了三角点阵作这样的结合的图形。但是,在作这种结合时,表示自旋间的相互作用的耦合系数 K 被元胞间的相互作用耦合系数 K_1 所取代,且显然有

$$K_1 = K_1(K), \quad (18.190)$$

这一变换称为重正化变换,它是改变元胞的尺度的操作。这种变换使得自旋间相互作用耦合系数变换为元胞间相互作用耦合系

数。当这种标度操作过程再一次进行时,得到了另一组耦合系数 K_2 , 且

$$K_2 = K_1(K_1). \quad (18.191)$$

利用关联长度无穷长的性质,这种过程可以反复进行。所有这些变换构成了群(半群),并被称为重正化群。

如式(18.183), (18.185)等所表明的, K 是系统哈密顿中的一个参数,我们可以把这个参数在所谓“参数空间”里用一个代表点表示出来。假如耦合参数只有一个参数 K , 如上面的最简单的模型所采用的,则参数空间是一维的。经过重正化群变换后,参数 K 转变为另一系列的值,这个代表点也在参数空间中画出了一轨迹,称之为“流向图”。

重正化群理论给出,这群中的变换具有不动点,也就是说,变换到某一阶段,我们可以得到这样的耦合参数的值,它不再因变换而改变。再考虑上述的如下事实,在临界点,无论怎样的标度变换都不影响对情况的描述。这样,临界点至少应该是重正化变换的不动点。但不动点不一定是临界点,只有这样一种不动点,它对某些参数是稳定的不动点(发生偏离时,经变换后偏离变小),而对另一些参数是不稳定不动点(发生偏离经变换后,偏离更大),这种鞍点性质的不动点才对应于相变的临界点。

当然,这么简单的叙述不可能全面而准确地概括出重正化群的基本思想。根据上面的讨论,可以大致列出重正化群计算的步骤如下:

(i) 找出恰当的重正化变换,即标度变换。

(ii) 研究这个变换的不动点,找出和临界点有关的不动点和某些重要的参数。

(iii) 分析在这个不动点附近的变换性质,求出临界指数。

下面举两个例子来体现重正化群的基本思想和演示这一计算过程^[51]。

先看一个最简单的例子,用重正化群方法研究一维伊辛模型。设外场为零,需要计算配分函数

$$Q_c = \sum e^{K(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4 + \dots)} \quad (18.192)$$

取出配分函数中只包含有 σ_2 的部分, 并将其关于 σ_2 的所有可能值求和, 得

$$\sum_{\sigma_2} e^{K(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3)} = e^{K(\sigma_1 + \sigma_3)} + e^{-K(\sigma_1 + \sigma_3)} \quad (18.193)$$

设上式可以写成

$$f(K)e^{K_1\sigma_1\sigma_3} \quad (18.194)$$

的形式, 则由于, 令 σ_1 及 σ_3 同时为 +1 及 -1, 有

$$e^{2K} + e^{-2K} = f(K)e^{K_1} \quad (18.195)$$

令 σ_1 及 σ_3 分别为 +1 及 -1, 有

$$2 = f(K)e^{-K_1} \quad (18.196)$$

于是得到

$$f(K) = 2\cosh^{\frac{1}{2}}(2K), \quad (18.197)$$

$$K_1 = \frac{1}{2} \ln \cosh(2K). \quad (18.198)$$

对配分函数中各因子进行类似的计算, 可得

$$\begin{aligned} Q_c &= \sum e^{K(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3)} e^{K(\sigma_3\sigma_4 + \sigma_4\sigma_5)} \dots \\ &= \sum_{\sigma_1, \sigma_3, \dots} f(K)e^{K_1\sigma_1\sigma_3} f(K)e^{K_1\sigma_3\sigma_5} \dots \\ &= [f(K)]^{N/2} \sum e^{K_1(\sigma_1\sigma_3 + \sigma_3\sigma_5 + \dots)}, \end{aligned} \quad (18.199)$$

这样, 我们把耦合系数为 K 的 N 个自旋系统的配分函数 $Q_c(N, K)$ 与耦合系数为 K_1 的 $\frac{N}{2}$ 个自旋系统的配分函数 $Q_c\left(\frac{N}{2}, K_1\right)$ 联系起来了

$$Q_c(N, K) = [f(K)]^{N/2} Q_c\left(\frac{N}{2}, K_1\right). \quad (18.200)$$

对于大系统, 我们知道, 自由能 F 正比于系统尺寸, 因而

$$\ln Q_c = N\lambda, \quad (18.201)$$

λ 是与系统有关但与系统尺寸无关的常数。于是式 (18.200) 化成

$$\lambda(K) = \frac{1}{2} \ln f(K) + \frac{1}{2} \lambda(K_1), \quad (18.202)$$

或者,可以写成

$$\lambda(K_1) = 2\lambda(K) - \ln[2\cosh^{\frac{1}{2}}(2K)]. \quad (18.203)$$

式(18.198)及式(18.203)给出了重正化群分析的结果。若对于某一 K 值(也就是对于某一温度值)配分函数已知,则由式(18.198)及式(18.203),可以算得另一 K 值下的配分函数。现在反过来,将式(18.198)及式(18.203)写成

$$K = \frac{1}{2} \cosh^{-1}(e^{2K_1}), \quad (18.204)$$

$$\lambda(K) = \frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} K_1 + \frac{1}{2} \lambda(K_1), \quad (18.205)$$

便可以如下地计算 $\lambda(K)$ 。取 K_1 很小,例如0.01,此时自旋间的相互作用可以忽略,而成为自由自旋。故系统的配分函数就是自旋的排列方法数 $Q_s = 2^N$ 。于是得到 $\lambda(0.01) = \ln 2$,由式(18.204),及式(18.205),得 $K = 0.100334$ 及 $\lambda = 0.698147$ 。如此重复运算,可以得到表18.3所示的结果。其中也给出了一维伊辛模型的严格解的值,由式(18.28),它是由 $Q_s = (2\cosh K)^N$ 算得的。由表可见,两者符合得很好,并随计算进行,符合不断改进。

表 18.3 由重正化群技术及严格解算得的一维伊辛模型的 λ 值,而 $\lambda = \ln Q_s/N$

K	λ	
	重正化群	严格解
0.01	$\ln 2$	0.693197
0.100334	0.698147	0.698172
0.327447	0.745814	0.745827
0.636247	0.883204	0.883210
0.972710	1.106299	1.106302
1.316710	1.386078	1.386080
1.662637	1.697968	1.697968
2.009049	2.026876	2.026877
2.355582	2.364536	2.364537
2.702146	2.706633	2.706634

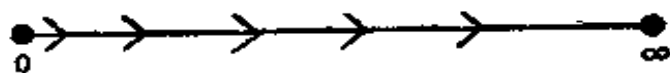


图 18.26 一维伊辛模型的流向图。黑点代表不动点。箭头表示式 (18.204) 算出的流向。

这一结果用流向图表示在图 18.26 中，它表示了随重正化变换的进行，参数 K 的变化情况。从图中可看出，对此一维情形，仅有的不动点是 $K = 0$ 及 $K = \infty$ 。前者由式 (18.198) 及式 (18.203)，后者由式 (18.204) 及式 (18.205) 进行运算而得。

这一简单的例子体现了上面介绍的重正化群计算过程。但它没有显示临界点的情况。这不奇怪，严格计算已得到结论，一维伊辛模型是不发生相变的。

为了看出相变，我们把重正化群方法应用于二维伊辛模型。

与一维情形相似，首先要对二维伊辛模型的配分函数中的一半自旋变数求和。对于如图 18.27 所示的二维伊辛点阵，我们选取以圆圈为心的一组自旋，并关于圆圈所代表的那个自旋求和，则求和后配分函数中这一部分是

$$e^{K(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)} + e^{-K(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)}.$$

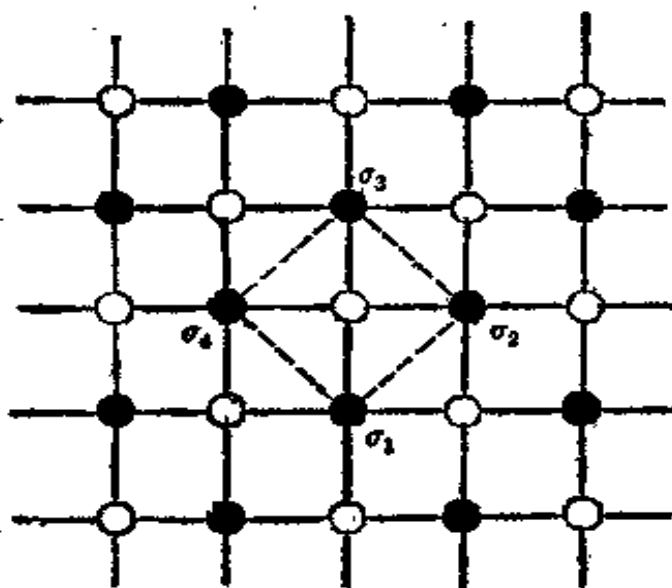


图 18.27 二维伊辛模型并关于圆圈所示的自旋求和。

设其可以写成如下的形式:

$$f e^{[K'(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3+\sigma_3\sigma_4+\sigma_4\sigma_1)+K''(\sigma_1\sigma_3+\sigma_2\sigma_4)+K'''\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4]} \quad (18.206)$$

由这个式子我们可以清楚地看出, 耦合系数 K' , K'' , K''' 的意义. 取 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ 和 σ_4 为所有可能的各种值的组合, 则可以决定 f 及 K' , K'' 及 K''' 的形式. 例如, 取所有的自旋为 $+1$ 及 -1 , 则有

$$e^{4K} + e^{-4K} = f e^{4K' + 2K'' + K'''} \quad (18.207)$$

类似地有

$$2 = f e^{-2K' + 2K'' + K'''} \quad (18.208)$$

$$e^{2K} + e^{-2K} = f e^{-K'''} \quad (18.209)$$

$$2 = f e^{-2K' + K'''} \quad (18.210)$$

由此可以解得 f 及 K' , K'' 和 K''' 的式子, 并在关于所有的圆圈所代表的自旋求和后

$$Q = [f(K)]^{N/2} \sum e^{K' \sum \sigma_p \sigma_q + K'' \sum \sigma_p \sigma_q + K''' \sum \sigma_p \sigma_q \sigma_r \sigma_s} \quad (18.211)$$

上式中指数上各项对应的自旋的组合情况由式 (18.206) 可以清楚地看出, 并有

$$f(K) = 2 \cosh^{\frac{1}{2}}(2K) \cosh^{\frac{1}{8}}(4K), \quad (18.212)$$

$$K' = \frac{4}{1} \ln \cosh(4K), \quad (18.213)$$

$$K'' = \frac{1}{8} \ln \cosh(4K), \quad (18.214)$$

$$K''' = \frac{1}{8} \ln \cosh(4K) - \frac{1}{2} \ln \cosh(2K). \quad (18.215)$$

而求和后保留下来的自旋, 仍组成一简单立方点阵, 只是关于原点阵旋转了 45° . 但这里和一维伊辛模型的重正化群计算有一个根本不同点, 现在式 (18.211) 所示的配分函数的求和与原来的配分函数的求和并不具有相同的形式, 除非我们能去掉 K'' 和 K''' . 为此, 我们应取某些近似.

显然, 可以选取的第一个最简单的近似是令

$$K'' = K''' = 0, \quad (18.216)$$

于是得到

$$K_1 = K' = \frac{1}{4} \ln \cosh(4K), \quad (18.217)$$

$$\lambda(K_1) = 2\lambda(K) - \ln[2 \cosh^{\frac{1}{2}}(2K) \cosh^{\frac{1}{8}}(4K)], \quad (18.218)$$

这些循环公式给出了和一维情况相同的流向图。因而在这种过分粗糙的近似下系统不发生相变。

较为精确一些，可以根据如下的考虑选取 K'' 及 K''' 值。 K'' 是次近邻耦合系数，由式 (18.213) 及式 (18.214) 可见， K' 及 K'' 都取正值，所以它们都有使自旋有序度增加的倾向。因而，若我们去掉 K'' ，但同时增加 K' 到一个新的值 K_1 ，以使自旋排列的有序化倾向保持相同。由于对于 $\frac{N}{2}$ 个自旋的点阵，最近邻键数和次近邻键数相同，都为 N 。故简单地，在式 (18.211) 中，取 K' 为 K' 及 K'' 之和即

$$K_1 = K' + K'' = \frac{3}{8} \ln \cosh(4K), \quad (18.219)$$

以及

$$K'' = K''' = 0, \quad (18.220)$$

于是又一次得到了式 (18.218)。式 (18.218) 及式 (18.219) 为现在这种简单近似下的重正化群的结果。重复上面说明的计算，得到的结果有如下的新的特点：其流向图如图 18.28 所示。它被一

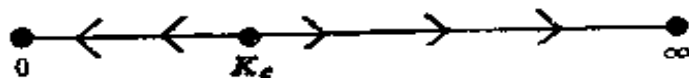


图 18.28 基于式 (18.219) 的二维伊辛模型的流向图。

个在 $K_c = 0.50698$ 的不动点分开成两部分，在小于 K_c 的任一点，重正化变换后都趋于 $K = 0$ 的点；在大于 K_c 的任一点，则趋于 $K = \infty$ 的点。对配分函数的仔细研究表明，在 K_c 点， λ 及 Q_c 都是奇点，所以这个不动点是临界点。考虑到所取的近似 ((18.219) 及 (18.220) 两式) 的粗糙性，此 K_c 值与二维伊辛模型严格解给出

的 $K_c = 0.44069$ (式 (18.64)) 比较, 二者的符合应该认为是很好的了。

再由所得的结果来求系统的临界指数。假设式 (18.218) 中的 $\chi(K)$ 中在 K_c 附近有一形式为 $a|K - K_c|^{2-\alpha}$ 的非解析项, α 为一常数。之所以考虑这种幂次的项, 是由于比热 $c \propto K^2 d^3 \ln Q_c / dK^2$ 。因而, 这里的 α 是描述了比热在相变点的临界行为的临界指数。将式 (18.218) 两边在 K_c 附近展开, 并比较两边 $|K - K_c|^{2-\alpha}$ 幂次的项, 则等式左边有一项 $a|K_c - K_c|^{2-\alpha}$, 将 K_c 展开, 有

$$K_c = K_c + (K - K_c) \left. \frac{dK_c}{dK} \right|_{K=K_c}. \quad (18.221)$$

于是得到等式左边的有关项是

$$a|K_c - K_c|^{2-\alpha} = a|K - K_c|^{2-\alpha} \left[\left. \frac{dK_c}{dK} \right|_{K=K_c} \right]^{2-\alpha}, \quad (18.222)$$

而式 (18.218) 右方的第二项没有这种幂次的项, 唯一的有关项是第一项给出的, 它是

$$2a|K - K_c|^{2-\alpha}. \quad (18.223)$$

结合 (18.222) 和 (18.223) 两式, 得到

$$\alpha = 2 - \ln 2 / \ln \left(\left. \frac{dK_c}{dK} \right|_{K=K_c} \right), \quad (18.224)$$

由此得到

$$\alpha = 0.131, \quad (18.225)$$

而二维伊辛模型的严格解给出 $\alpha = 0$, 二者接近。

当然, 重正化群对于三维实际问题的应用要比这里所举的例

表 18.4 三维伊辛模型的临界指数

指数	级数展开	重正化群
α	0.125 ± 0.020	0.110 ± 0.005
β	0.312 ± 0.002	0.325 ± 0.002
γ	1.250 ± 0.003	1.241 ± 0.002
ν	0.638 ± 0.002	0.630 ± 0.002
η	0.041 ± 0.006	0.031 ± 0.004

子复杂得多。我们只是希望通过这个例子能建立关于重正化群理论的初步的概念。这个例子也显示了重正化群理论的威力，深入学习可参考有关的专著。

在表(18.4)中，列出了三维伊辛模型的级数解和重正化群计算得到的关于临界指数的值。以供比较。

第十九章 软模理论与结构相变

1 软模导论

在这一部分中，我们将介绍进行软模相变的定量研究所需要的基础知识。我们将先介绍有关软模相变的一些简单理论，以建立软模相变机制的定性的物理图象。其后讨论软声子模的本征矢和相变的序参量问题。

§ 19.1 软模的基本概念

所谓软模相变，即由于某一种晶格振动模式的软化而导致了点阵结构不稳定而发生了结构相变。可以简单地引出软模的概念。里旦 (R. H. Lyddane) 等^[17]针对简单立方碱卤化物晶体给出

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} = \frac{\omega_{L0}^2}{\omega_{T0}^2}, \quad (19.1)$$

其中 $\epsilon(0)$ 和 $\epsilon(\infty)$ 分别是静电和高频介电常数， ω_{L0} 和 ω_{T0} 分别是晶格的某个纵向和横向光学振动的频率。这就是著名的 LST 关系。另一方面，我们知道，对于铁电体，居里-外斯定律给出

$$\epsilon(0) = \frac{4\pi C}{T - T_c}, \quad T > T_c, \quad (19.2)$$

T_c 是临界温度， C 是常数。结合此二式，得到

$$\omega_{T0}^2 = \frac{\epsilon(\infty)\omega_{L0}^2}{4\pi C} (T - T_c). \quad (19.3)$$

实验表明， $\epsilon(\infty)$ 及 ω_{L0}^2 与温度间的关系不大，因而在 $T \rightarrow T_c$ 时， $\omega_{T0}^2 \rightarrow 0$ 。这产生了两方面的效果。首先，某一横光学模振动频率趋于零，因而振动愈来愈慢。其次，这又意味着弹性恢复力趋于

零,于是振动振幅愈来愈大。到临界温度,振动的恢复力为零,振子以 $x = at + b$ 的方式运动,而出现了静态位移。这破坏了原有的晶体结构的对称性(当然,由于排斥力作用,这一过程进行到一定限度即停止),于是发生了结构相变,而有新相形成。这就是结构相变的软模机制的最基本的、形象的描述。

实际上,很早就实验观察到软模现象。1940年,喇曼等^[52]在测量石英的喇曼谱随温度的变化中发现,低温时, α 石英的频移在 220cm^{-1} 处的谱线随温度向相变温度的趋近而不断减少其数值。但只是到1959年,科克伦^[14,53,54]和安德森^[25]分别提出了导致铁电相变的晶格不稳定与布里渊区中心的横光学振动模的软化有关的理论以后,才开始了这一方面的大量的实验和理论研究工作。

软模相变最重要的实验研究手段是测量中子散射谱和光散射谱随温度的变化,其他如磁共振,X射线,超声测量等等。这里我

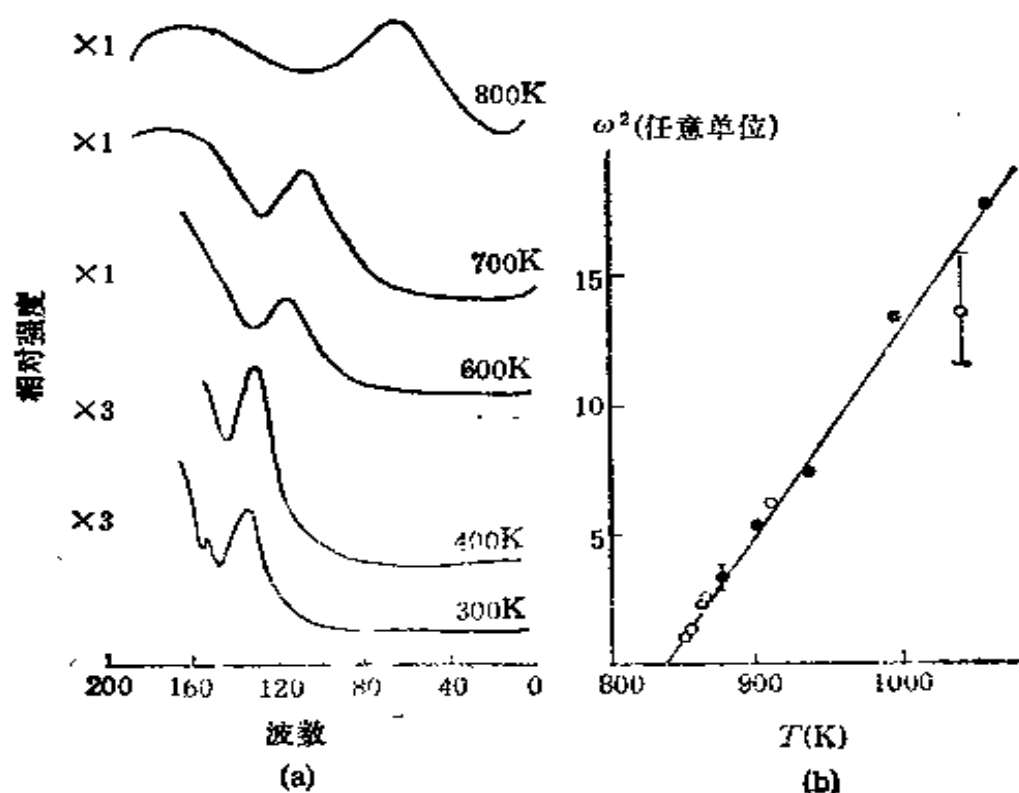


图 19.1 有关石英的软模的实验结果。
(a) α 石英的喇曼谱; (b) β 石英的中子散射的实验结果。

们给出用中子散射和喇曼散射方法得到的几个典型的软模实验结果。

我们知道,石英在 846K 发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的结构相变,图 19.1(a) 给出了 α 相石英在温度变化时得到的喇曼谱^[57],图中清楚地显示了喇曼峰的频移随温度升高不断地减少。图 19.1(b)^[58] 则给出了 β 相石英的软模频率平方随温度下降的变化情况,这种形式的直线关系在软模测量中是很典型的。

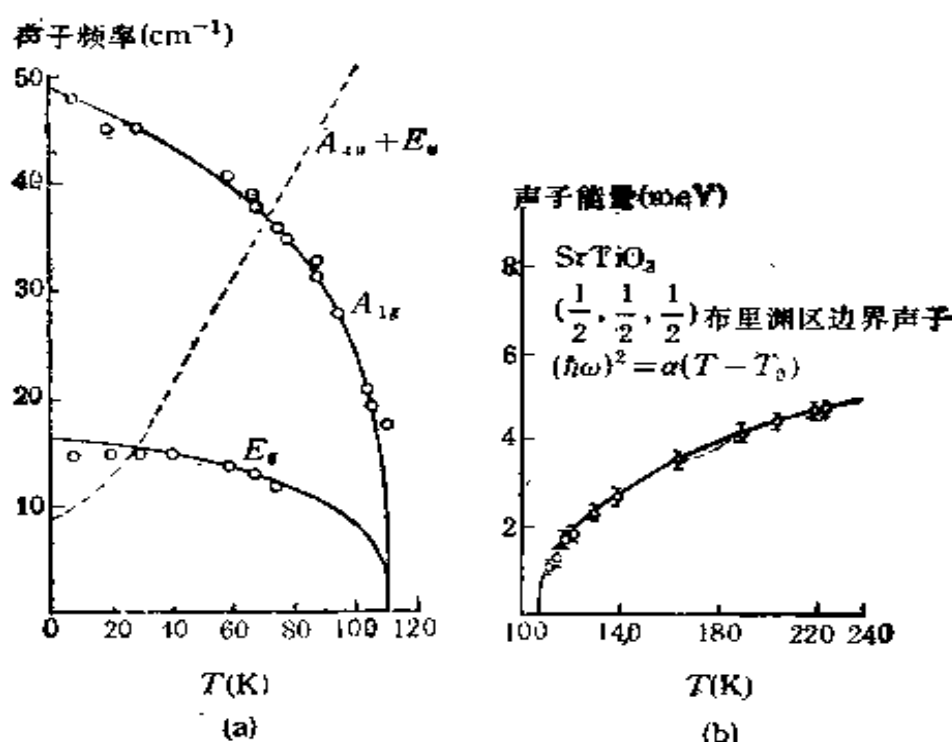


图 19.7 SrTiO_3 的软模频率随温度的变化。

(a) 低温四方相升温的结果; (b) 高温立方相降温时的结果。

再看一种有钙钛矿结构的立方晶体 SrTiO_3 的实验结果。它降温到 110K 时,发生一与氧八面体旋转相联系的结构相变,成为四方相,并发生很大的弹性性质的变化。在高温相,中子散射实验的结果表明^[57],存在有布里渊区边界的声子模的软化。而低温四方相的喇曼谱研究^[58]表明,存在有两个软声子模。它是高温相的和氧八面体旋转相联系的区域边界声子模转换到低温相的振动

模。

下面我们从几个方面介绍简单的软模理论，希望能由此建立比较清楚的物理图象。但需要说明的是，我们将要讨论的这种结构相变是由于晶胞中某些离子有一个小的自发的相对位移而产生了晶格畸变的结果，所以在研究相变的软模机制时，考虑铁畸变或反铁畸变特征即可。但由于这方面的研究工作大多是对铁电体和反铁电体的结构相变作的，这就使本章关于软模机制的介绍也不得不以它们为主要对象。但实际上，我们知道，现已发现，在纯金属和合金，在分子晶体，在液晶等很多材料的多种类型的相变中，只要这种相变是以结构畸变为特征的，很多是软模机制在起作用^[59]。

§ 19.2 软模相变的简单理论

上面已经看到，结合 LST 关系式及居里-外斯定律，可以得到在相变点 $\omega_T^2 \rightarrow 0$ 的结果。下面我们由热力学理论，晶格动力学理论和非简谐理论三个方面来说明这一问题。

(a) 朗道的热力学理论 由朗道理论可以简单地得到软模的概念。按照朗道理论 (§ 13.2)，在相变点附近，自由能可以写成

$$\Phi = \Phi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + \dots \quad (19.4)$$

另一方面，若采用简单的一维谐振子模型，则系统的自由能是

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \omega^2 Q^2 + \text{非临界项}, \quad (19.5)$$

ω 为振子振动频率， Q 是简正坐标的平均值。比较此两式，可见 $\eta = Q$ ，以及

$$\omega^2 = 2a(T - T_c) \text{ 或 } \omega = c|T - T_c|^{\frac{1}{2}}. \quad (19.6)$$

表明振动模频率在温度趋于临界温度时趋于零，这正是软模的结论。实际上，在 $T \rightarrow T_c$ 的过程中，自由能曲线在平衡位置附近的曲率逐渐趋于零，而成为一平坦的曲线，因而振动愈来愈慢，振幅愈来愈大。到温度 T_c ，振动的恢复力为零，这导致点阵结构的不稳定，而有相变发生。

另一方面,在临界点,振动周期愈来愈长,这被称为临界变慢现象,也可以用弛豫过程表现出来.朗道和哈拉特利科夫^[60]假设序参量趋近平衡的速度 $d\eta/dt$ 正比于热力学力 $\partial\Phi/\partial\eta$, 于是得到不可逆热力学过程的最简单的方程(参阅 § 15.7)

$$\frac{d\eta}{dt} = -\Gamma \frac{\partial\Phi}{\partial\eta}, \quad (19.7)$$

其中 Γ 为与温度关系不大的动力学系数. 参照式 (15.63), 我们得到

$$\frac{d\eta}{dt} = -2\Gamma a(T - T_c)\eta, \quad T \leq T_c, \quad (19.8)$$

于是有

$$\eta = \eta_0 e^{-t/\tau_0}, \quad T \leq T_c, \quad (19.9)$$

其中

$$\tau_0 = \frac{1}{2\Gamma a(T - T_c)}. \quad (19.10)$$

在 $T \rightarrow T_c$ 时,弛豫时间 τ_0 趋于无穷长,这就是序参量的动力学临界减慢.

上面的结果表明,平均场理论,因而无穷长程力的假设可以说明软模现象,因而是合理的,这是由于在铁电体等材料中,主要是库仑力起作用的缘故. 但当很接近临界温度时,由于临界涨落不再能忽略,平均场理论将不能应用.

(b) 科克伦的晶格动力学理论^[24,53,54] 科克伦最先由晶格动力学考虑得到了明确的软模相变的图象. 他表明,对于简单立方单原子点阵,稳定性要求弹性常数满足下列条件:

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0. \quad (19.11)$$

或者,更一般地,若对于所有的简正振动模的频率 ω_i , 有 $\omega_i > 0$, 则晶体对于所有的小形变是稳定的. 而 $\omega_i \rightarrow 0$ 等价于某些广义的弹性系数变得很小,因而晶体对于某种切应变的恢复力很小,或者说,晶体“软化”了,而使晶体成为不稳定的.

考虑双原子立方晶体,应用壳层模型,为简单起见,设仅负离

子可以极化,并设晶格中所有正离子,负离子实及负离子壳层分别同相地振动,于是波矢 $q = 0$, 并可分别写出此三者的运动方程是

$$m_1 \ddot{u}_1 = R_0(v_1 - u_1) + \frac{4\pi}{3} p Z e, \quad (19.12)$$

$$m_2 \ddot{u}_2 = k_1(v_1 - u_2) + \frac{4\pi}{3} p X e, \quad (19.13)$$

$$0 = k_1(u_2 - v_1) + R_0(u_1 - v_1) + \frac{4\pi}{3} p Y e, \quad (19.14)$$

其中, m_1 及 m_2 是正离子和负离子实的质量, u_1 , u_2 和 v_1 是正离子, 负离子实和负离子壳层从其平衡位置的位移. $Z e$, $X e$ 和 $Y e$ 是其相应的电量, 故有 $X + Y + Z = 0$. p 是电极化强度

$$p = \frac{e}{v} (Z u_1 + X u_2 + Y v_1), \quad (19.15)$$

v 是单位晶胞体积. R_0 是负离子壳层和正离子间的短程力常数, k_1 是负离子壳层和实之间的力常数. 设波矢在 $[100]$ 方向, 而离子位移在 $[001]$ 方向, 并写 u_1 , u_2 , v_1 及 p 都随时间作简谐变化, 即 $u_1 = U_1 e^{-i\omega t}$, 其余有类似的式子, 代入式 (19.12) — (19.14), 可得

$$m_1 \omega^2 U_1 = R_0(U_1 - U_2) + R_0(U_1 - V_1) - \frac{4\pi}{3} p Z e, \quad (19.16)$$

$$m_2 \omega^2 U_2 = R_0(U_2 - U_1) + R_0(V_1 - U_2) + \frac{4\pi}{3} p Z e, \quad (19.17)$$

$$0 = R_0(U_2 - U_1) + (k_1 + R_0)(V_1 - U_2) - \frac{4\pi}{3} p Y e, \quad (19.18)$$

消去 $V_1 - U_2$, 得到

$$m_1 \omega^2 U_1 = R'_0(U_1 - U_2) - \frac{4\pi}{3} p Z' e, \quad (19.19)$$

$$m_2 \omega^2 U_2 = R'_0(U_2 - U_1) + \frac{4\pi}{3} p Z' e, \quad (19.20)$$

$$p \left\{ 1 - \frac{4\pi(Y e)^2}{3v(k_1 + R_0)} \right\} = \frac{Z' e}{v} (U_1 - U_2), \quad (19.21)$$

其中

$$R_1 = \frac{k_1 R_0}{k_1 + R_0} < R_0, \quad Z' = Z + \frac{Y R_0}{k_1 + R_0} < Z. \quad (19.22)$$

若有一有效场 $E = E_0 e^{-i\omega_1 t}$ 加在晶体上, 且 ω_1 很高, 以致离子实不发生可估计的运动, 故在壳层平衡时, 有

$$E_0 Y e = (k_1 + R_0) V_2, \quad (19.23)$$

且极化强度为

$$P = Y e \frac{V_2}{v}, \quad (19.24)$$

因而负离子的电子极化率 α_∞ 为

$$\alpha_\infty = \frac{P v}{E_0} = \frac{(Y e)^2}{(k_1 + R_0)}. \quad (19.25)$$

此极化率与高频介电常数之间关系由克劳修斯-莫索提公式决定

$$\frac{4\pi\alpha_\infty}{3v} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}, \quad (19.26)$$

因而式 (19.21) 化成

$$P = \frac{Z' e (\epsilon_\infty + 2) (U_2 - U_1)}{3v}, \quad (19.27)$$

代入式 (19.19) 及式 (19.20) 中, 令 U_1 及 U_2 的系数行列式为零, 可得

$$\mu\omega_T^2 = R'_0 - \frac{4\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z'e)^2}{9v}, \quad (19.28)$$

其中 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 为约化质量. 波矢为零的纵光模频率可以类似地求得, 但此时, 局域场除了 $\frac{4\pi}{3} P$ 而外, 还应加上一退极化场 $-4\pi P$. 因而得到

$$\mu\omega_L^2 = R'_0 + \frac{8\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z'e)^2}{9v\epsilon_\infty}. \quad (19.29)$$

比较 (19.28) 及 (19.29) 两式可见, ω_L 决不会为零, 但 ω_T 可以为零, 若

$$R_0 = \frac{4\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z'e)^2}{9v}, \quad (19.30)$$

这就是说,由于短程力 R_0 和参数 Z' 与温度有关,而可以在某一温度下导致有效力常数相互抵消. 此时,晶体对于波数为零的横光模是不稳定的,也就是说,软的横光声子 $\omega_T \rightarrow 0$, 这引起晶体发生结构相变.

(c) 科莱的非简谐晶格动力学理论 斯科特^[59] (J. F. Scott) 在考莱^[61] (R. A. Cowley) 关于非简谐晶格动力学所作的理论工作的基础上,以一种很浅显的方式,用非谐性振子模型说明了软模机制的出现.

考虑到晶格中原子间存在有高阶(非简谐的)相互作用; 此简化为谐振子受有一复阻尼力. 对于一在简谐力作用下的阻尼振子,有

$$m\ddot{x} + \alpha\dot{x} + kx = e^*E_0e^{i\omega t}, \quad (19.31)$$

阻尼 α 是复数 $\frac{\alpha}{m} = \Gamma + i\Delta$. e^* 是谐振子的有效电荷. 上式有解 $x = x_0e^{i\omega t}$, 而

$$x_0 = \frac{-\frac{e^*}{m}E_0}{\omega^2 + \omega(\Delta - i\Gamma) - \omega_0^2}, \quad (19.32)$$

其中 $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$. 于是得到了极化率 $\chi(\omega) = \frac{x}{E}$ 的式子. 而微分截面与极化率的虚部成正比,于是有

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &\propto \text{Im} \left(\frac{1}{\omega^2 + \omega\Delta - \omega_0^2 - i\omega\Gamma} \right) \\ &= \frac{\omega\Gamma}{(\omega^2 + \omega\Delta - \omega_0^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}, \end{aligned} \quad (19.33)$$

显然,它在

$$\omega^2 + \omega\Delta - \omega_0^2 = 0 \quad (19.34)$$

时有极大值,于是得到微分截面的极大值位置近似为

$$\omega_m^2 \simeq \omega_0^2 - \omega_0\Delta. \quad (19.35)$$

由于 Δ 及 Γ 都是谐振子方程的非简谐修正,因而它们都应与简谐声子最后衰变上去的终态密度成正比. 对于最低级的过程,即一

个声子衰变成两个声子,并满足能量及动量守恒,则应有

$$\Delta = A(\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1),$$

A 为常数, \bar{n}_1 及 \bar{n}_2 是衰变中产生的声子的布居数,它满足玻色-爱因斯坦统计 $\bar{n}_i = (e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1)^{-1}$. 类似地,若过程是一个声子产生,一个声子湮灭,则有

$$\Delta = A(\bar{n}_1 - \bar{n}_2).$$

在任一种情形下,在高温时, $k_B T \gg \hbar\omega_1$, 则近似地有 $\bar{n} \propto k_B T / \hbar\omega_1$. 因而可将 Δ 写成一与温度正比的函数. 而 ω_0 则为一常数,于是可将式 (19.35) 写成如下的形式:

$$\omega = C |T - T_c|^{\frac{1}{2}}, \quad (19.36)$$

这样我们从非简谐性的存在得到了软模相变的机制. 以后我们要仔细考虑非谐相互作用引起的软模.

上面我们从三个不同角度导出了软模机制. 朗道理论从热力学方面证实了软模机制是可能存在的,特别是它表明了平均场理论在非临界点附近的温度范围内对软模相变的可应用性. 科克伦理论从分子动力学计算说明了软模的出现是由于作用在离子上的长程力和与温度有关的短程力抵消而使力常数趋于零的结果. 显然,这种非简谐运动是由于运动方程中出现了非简谐项. 而基于考莱理论的计算正是由振子间存在有高阶相互作用这一非谐性的存在研究了这一问题,并得到了说明软模存在的式 (19.36). 因而,它是从更微观,更本质的角度得到了科克伦的软模方程. 另一方面,式 (19.36) 表明软模频率与 $|T - T_c|^{\frac{1}{2}}$ 成正比,这里的 $1/2$ 是临界指数 β 的值. $\beta = 1/2$ 是平均场理论的特征,所以考列理论的处理仍属平均场理论的范畴. 这是由于这里的理论实际上假定了每个声子和晶格中所有其他声子所产生的平均场处在相互平衡状态的缘故.

§ 19.3 软声子模的本征矢与相变序参量

上面已说明,某一特殊的晶格振动模的软化导致了结构相变. 这种晶格振动模具有多种形式,如对于立方的 ABO_3 钙钛矿结构

晶体,可能软化的振动模可以是氧八面体中心的 B 原子和氧原子相对位移,此之波矢 $q = 0$; 也可以是氧八面体绕 $[001]$ 轴的一种交错旋转,此之 $q = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$, 等等。

若我们限于考虑二级的或接近于二级的弱一级的结构相变,此时,可以用朗道的唯象理论进行讨论。由于低温相结构是高温相结构加上原子位移而成,所以高温相对称性和低温相对称性之间必然存在着联系,且这两相的对称性的改变必与原子静态位移的情况有关。对于二级相变,对称性的变化是不连续的,但相变过程又是连续进行的,所以,低温相的空间群必是高温相空间群的子群,其具体结构由高温相结构和原子位移矢量唯一地决定。表 19.1 给出了具有立方点群结构的晶体当原子在几个特殊方向位移而发生结构相变后得到的新相的对称性。详细的讨论见文献 [30]。

表 19.1 原子位移引起的结构对称性的变化^[30]

原子位 移方向	初 始 态				
	$m3m(O_h)$	$432(O)$	$\bar{4}3m(T_d)$	$m3(T_d)$	$23(T)$
	可能的相结构				
$[100]$	$4mm$	4	$mm2$	$mm2$	2
$[111]$	$3m$	3	$3m$	3	3
$[110]$	$mm2$	2			

单个晶胞内原子的各种振动模式可以用振动方向的单位矢量作为本征矢表示出来。本征矢有 $3r$ 个分量, r 是单胞内的原子数。当趋近相变温度时,某个振动模的力常数趋于零,这就是软声子模。软声子模的凝聚乃形成了原子的静态位移,从而形成新相。因而我们可以取这种原子相对于平衡位置的静态位移作为相变的序参量 η 。对于高温相, $\eta = 0$ 。而对于低温相, η 有不为零的值。振动模的本征矢描述了原子的位移图样,故软模在相变点附近的本征矢的静态分量就是序参量。高温相有软模,低温相也同样有

软模,但它们的本征矢可以略有不同^[62]。

软模的本征矢是相对于 $\eta = 0$ 的相定义的。当然,若两相的空间群已知,则容易求得本征矢变换的群理论表示。在同一表示中,可以有几种(例如说有 n 种)模式,决定于晶胞中的原子数。由于这 n 种模式是正交的,故每一本征矢中有 n 个参数,但这些参数不是由对称性决定的。另外,在 $\eta = 0$ 的相中,软模的本征矢在所有温度下保持不变。而在 $\eta \neq 0$ 的相中,软模的本征矢则随温度变化。

下面我们用石英的低温 α 相 (D_3^+ 结构)与高温 β 相 (D_6^h 结构)之间的转变来说明相变软模的本征矢。图 19.3(a) 示出了 β 石英软模的本征矢^[56], 它也表示了相变中结构的变形情况。在低温 α 相中,有 4 个 A_1 模和高温 β 相中 1 个 A_1 模和 3 个 B_1 模相对应。 α 相的软模一般是 4 种 A_1 振动模的线性结合,而 β 相的软模是 3 种 B_1 模的线性结合,如图 19.3(b) 所示。实验测得,室温时, α 相中的第 4 个 A_1 模(它在 β 相中仍保留为 A_1 模)的贡献为其余的模的贡献的百分之二十,而当温度升高趋于相变温度 573°C 时,第 4 个 A_1 模的耦合趋于零。所以, $\eta \neq 0$ 的低温有序相软模的本征矢与温度有关, $\eta = 0$ 的相则保持不变。格林 (H. Grimm) 和多纳

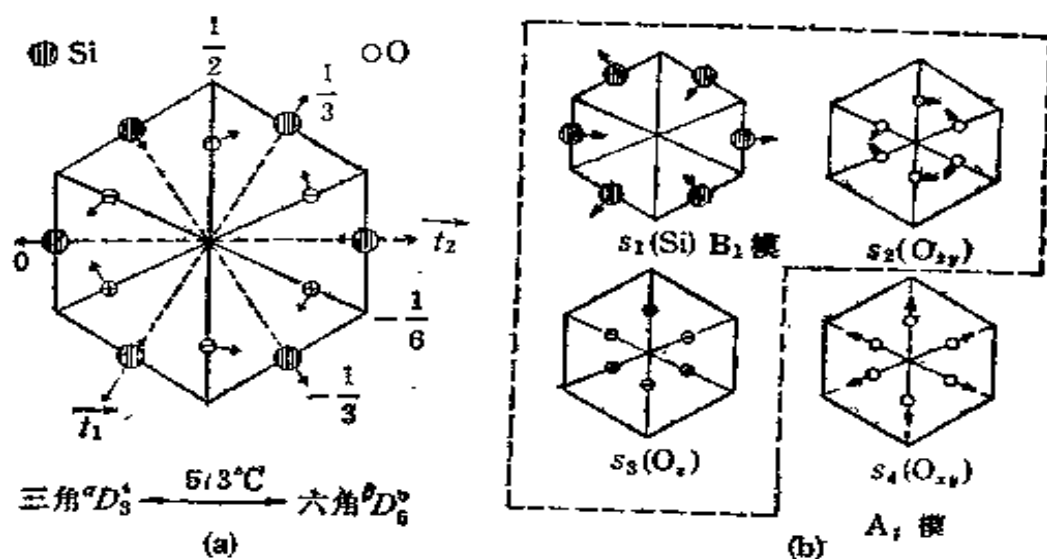


图 19.3(a) β 石英软模本征矢; (b) 用以描述软模本征矢的对称模矢量。

(B. Dorner)^[63] 提出一模型, 考虑石英的两种相为由刚性的 SiO_4 四面体构成, 而相变的序参量取 SiO_4 四面体关于二次轴的旋转角。也可以解释第 4 个 A_1 模的这种耦合情况, 并且软模的本征矢随晶格畸变的变化而变化。

对于铁电和反铁电晶体, 它们是顺电相结构加上原子的静态位移而形成电极化或亚晶格电极化的, 所以可以把铁电体和反铁电体中的极化强度或亚晶格极化强度取作为序参量。以前正是这样做的。

最后需要说明一点。我们知道, 一级相变及二级相变的一个重要差别是在相变点序参量的行为。一级相变在相变点序参量有不连续的变化, 这就造成一级相变的软模频率在相变点并不为零。与二级相变的对比表示在图 19.4 中。考虑到在第十二章给出的二级相变和一级相变自由能展开式中序参量的平方项的系数的差别, 图中的结果是容易理解的。

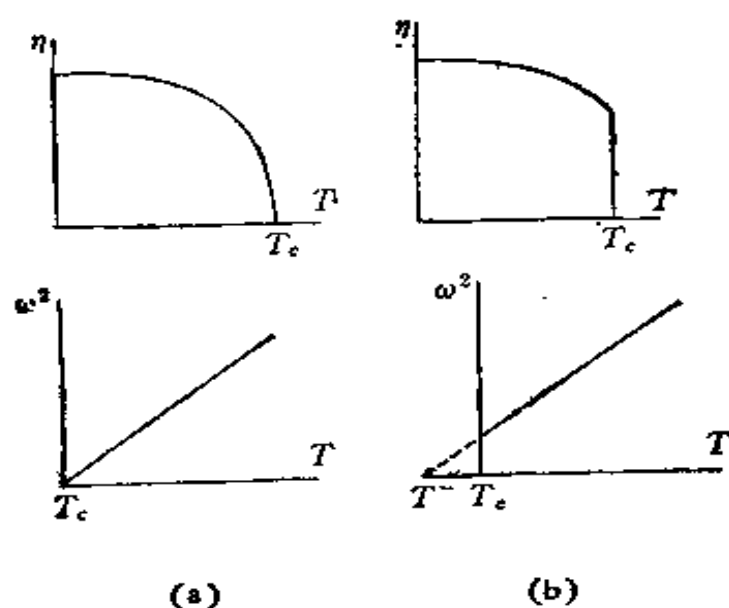


图 19.4 相变的软模频率随温度的变化。

(a) 二级相变; (b) 一级相变。

下面我们介绍软模相变的理论。我们主要介绍铁畸变相变的情形, 对于它 $q = 0$, 相变与布里渊区中心声子的软化相联系。而对于 $q \neq 0$, 相变与布里渊区边界声子的软化相联系的反铁畸变

的情形,不加讨论.

II 结构相变的软模理论

以前已经说过,结构相变分为位移型和有序-无序型两种,决定于原子所处的势阱曲线的非谐性的大小.我们先分别介绍这两种类型的结构相变的软模理论,而后再简单讨论一下有关这两种类型的结构相变的统一理论问题.

§ 19.4 位移型结构相变的理论——软声子描述

对于位移型系统,其原子所处的势阱曲线的非谐性较小,因而其元激发可以用声子来描述.我们知道,当分子间无相互作用时,其本征频率不随温度变化,现在由于存在有非谐性,其本征频率具有临界的温度关系,于是我们得到了软声子的概念.而软声子模的凝聚就发生了位移型结构相变.

下面我们用平均场理论来处理这一问题^[30].

(a) 软声子系统的模型哈密顿量 为简单起见,设每个元胞中只有一个自由度(晶格的其他运动当成热池),于是系统的哈密顿量是

$$\mathcal{H} = \sum_l \left[\frac{P_l^2}{2M} + V(Q_l) \right] - \frac{1}{2} \sum_{ll'} v_{ll'} Q_l Q_{l'}, \quad (19.37)$$

其中, Q_l 为第 l 个原胞中离子位移的简正坐标, P_l 为与之共轭的动量, M 为相应的有效质量. $V(Q_l)$ 为单粒子势. 最后一项表示原胞 l 和 l' 间由于离子位移而引起的简谐相互作用, $v_{ll'}$ 为相互作用系数. 上式中求和为对体系中所有原胞进行的. 设 $V(Q_l)$ 是包含了简谐的和四次非简谐贡献的单粒子势,即

$$V(Q_l) = \frac{1}{2} M \omega_{\text{so}}^2 Q_l^2 + \frac{1}{4} \gamma Q_l^4, \quad (19.38)$$

ω_{so} 为单粒子简谐频率, γ 为四次非谐力常数. 设 $\omega_{\text{so}}^2 > 0$, $\gamma > 0$, 则单粒子势 $V(Q_l)$ 在 $Q_l = 0$ 处有极小值, 是单阱势. 若相互作用

用 $v_{ll'} Q_l Q_{l'}$ 足够大, 则它能导致离子在 $Q_l = 0$ 处的不稳定, 而有位移相变发生. 若单粒子简谐频率 $\Omega_{l0}^2 < 0$, 则 $Q_l = 0$ 位置本身就是不稳定的, 此时为双阱势, 而对应于有序-无序系统. 下面将限于讨论 $\Omega_{l0}^2 > 0$ 的位移型系统的情形.

(b) 静态性质 在平均场近似下, 多体系统的密度矩阵 ρ 被设为是单粒子密度矩阵 ρ_l 的积

$$\rho = \prod_l \rho_l, \quad (19.39)$$

于是力学量 $A = \sum_l A_l$ 的平均值是

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A) = \sum_l \text{tr}(\rho_l A_l), \quad (19.40)$$

而归一化条件是

$$\text{Tr} \rho = \text{tr} \rho_l = 1, \quad (19.41)$$

Tr 表示矩阵迹.

下面我们计算系统的自由能, 从而由它得到系统的平衡性质.

系统的位形自由能是系统中粒子分布的函数

$$F(\rho) = U(\rho) - TS(\rho), \quad (19.42)$$

其中 U 是系统的能量

$$U(\rho) = \langle \mathcal{H} \rangle = \text{Tr}(\rho \mathcal{H}) \quad (19.43)$$

$$= \sum_l \left\{ \frac{1}{2M} \text{tr}(\rho_l P_l^2) + \text{tr}(\rho_l V(Q_l)) \right\} \\ - \frac{1}{2} \sum_{ll'} v_{ll'} \text{tr}(\rho_l Q_l) \text{tr}(\rho_{l'} Q_{l'}), \quad (19.44)$$

$v_{ll'}$ 是只与两原子相对位置有关, 而与 l 及 l' 的序号无关的量. S 是系统的熵

$$S(\rho) = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \sum_l \text{tr}(\rho_l \ln \rho_l). \quad (19.45)$$

若系统处于平衡态, 则 $F(l)$ 关于粒子分布 ρ_l 的变分必须为零, 即

$$\delta(F_l) = \left\{ \frac{1}{2M} P_l^2 + V(Q_l) - \sum_{ll'} v_{ll'} \langle Q_{l'} \rangle Q_l \right. \\ \left. + k_B T \ln \rho_l + k_B T \right\} \text{tr} \delta \rho_l = 0. \quad (19.46)$$

由此得到平衡时单粒子密度矩阵,

$$\rho_1 = \frac{e^{-\mathcal{H}_1/k_B T}}{\text{tr} e^{-\mathcal{H}_1/k_B T}}, \quad (19.47)$$

其中

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2M} P_1^2 + V(Q_1) - \sum_{i'} v_{i1} \langle Q_{i'} \rangle Q_1 \quad (19.48)$$

是准自由粒子系统的单粒子模型哈密顿在平均场近似下的值。这样,借助于平均场近似(式(19.39)),我们将一多体问题简化成一个单粒子问题。但是,即使如此,我们还不能对上式给出的量子力学弱非谐振子问题给出解析解,而只能利用经典理论求解。

按经典统计理论,单粒子的几率密度由式(19.47)给出的 $\rho_1(P_1, Q_1)$ 描述。它是由动量空间的几率密度 $\rho_1(P_1)$ 和位形空间的几率密度 $\rho_1(Q_1)$ 的积给出的。而

$$\rho_1(P_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi M kT}} e^{-\frac{P_1^2}{2M}/k_B T}. \quad (19.49)$$

对于 $\rho_1(Q_1)$, 我们近似地取其为位移简谐振子的几率密度作为试凑函数

$$\rho_1(Q_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_1}} e^{-(Q_1 - \langle Q_1 \rangle)^2/2\sigma_1} \quad (19.50)$$

其中 σ_1 是 Q_1 的方差

$$\sigma_1 = \langle (Q_1 - \langle Q_1 \rangle)^2 \rangle, \quad (19.51)$$

$\langle Q_1 \rangle$ 及 σ_1 是两个变分参数,用变分法即令自由能取极小来确定它们的值。为此,我们先来推求单粒子系统的自由能。

由 $\rho_1(P_1, Q_1)$, 可以得到单粒子系统的能量。(18.48)及(19.38)两式给出

$$\begin{aligned} U_1(\rho_1) &= \langle \mathcal{H}_1 \rangle = \text{tr} (\rho_1 \mathcal{H}_1) \\ &= \frac{1}{2M} \langle P_1^2 \rangle + \frac{1}{2} M \Omega_0^2 \langle Q_1^2 \rangle + \frac{1}{4} r \langle Q_1^4 \rangle \\ &\quad - \sum_{i'} v_{i1} \langle Q_{i'} \rangle \langle Q_1 \rangle. \end{aligned} \quad (19.52)$$

由式 (19.51), 可以算得

$$\langle Q_i^2 \rangle = \langle Q_i \rangle^2 + \sigma_i, \quad (19.53)$$

$$\langle Q_i^3 \rangle = \langle Q_i \rangle^3 + 6\sigma\langle Q_i \rangle^2 + 3\sigma_i^2, \quad (19.54)$$

代入式 (19.52), 得到

$$\begin{aligned} U_i(\rho_i) = & \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} (M\Omega_{i0}^2 + 3\gamma\sigma_i) \langle Q_i \rangle^2 \\ & + \frac{1}{4} \gamma \langle Q_i \rangle^4 + \frac{1}{2} M\Omega_{i0}^2 \sigma_i + \frac{3}{4} \gamma \sigma_i^2 \\ & - \sum_l v_{ll'} \langle Q_l \rangle \langle Q_l \rangle, \end{aligned} \quad (19.55)$$

并得熵

$$\begin{aligned} S_i = & -k_B \langle \ln \rho_i \rangle = -k_B \operatorname{tr}(\rho_i \ln \rho_i) \\ = & \frac{1}{2} k_B \ln \sigma_i + k_B (1 + \ln 2\pi) + \frac{1}{2} \ln M k_B T, \end{aligned} \quad (19.56)$$

这样, 我们得到了 $F_i = U_i - TS_i$, 由其关于 σ_i 和 $\langle Q_i \rangle$ 取极小, 得

$$[M\Omega_{i0}^2 + \gamma \langle Q_i \rangle^2 + 3\gamma\sigma_i] \langle Q_i \rangle = \sum_l v_{ll'} \langle Q_l \rangle, \quad (19.57)$$

$$\sigma_i = \frac{k_B T}{M\Omega_{i0}^2 + 3\gamma(\sigma_i + \langle Q_i \rangle^2)} = \frac{k_B T}{M\Omega_i^2}. \quad (19.58)$$

上二式决定了系统的平衡性质和状态. 由它们可以解得 σ_i 和 $\langle Q_i \rangle$, 它们是温度的函数. Ω_{i0} 是单粒子简谐频率, 当出现非谐作用后, 它被重正化了的频率 Ω_i 所代替.

$$M\Omega_i^2 = M\Omega_{i0}^2 + 3\gamma(\sigma_i + \langle Q_i \rangle^2). \quad (19.59)$$

假如我们仅考虑对应于布里渊区中心 $q=0$ 的态, 于是所有原子有相同的位移, 即所有的 $\langle Q_i \rangle$ 相同, 于是可以看出, (19.57) 及 (19.58) 两式有两组解, 一组解 $\langle Q_i \rangle = 0$, 对应于顺电相

$$\langle Q_i \rangle = 0, \quad (19.60)$$

$$\sigma_i = \frac{1}{6\gamma} [-M\Omega_{i0}^2 + \sqrt{(M\Omega_{i0}^2)^2 + 12\gamma k_B T}]. \quad (19.61)$$

另一组解 $\langle Q_i \rangle \neq 0$, 对应于铁电相

$$\langle Q_i \rangle_{i,2} = \frac{1}{4\gamma} [3\nu_0 - 2M\Omega_0^2 \pm \sqrt{(3\nu_0 - 2M\Omega_0^2)^2 - 24\gamma k_B T}], \quad (19.62)$$

$$\sigma_{i,2} = \frac{1}{12\gamma} [3\nu_0 - 2M\Omega_0^2 \mp \sqrt{(3\nu_0 - 2M\Omega_0^2)^2 - 24\gamma k_B T}], \quad (19.63)$$

其中

$$\nu_0 = \sum_i \nu_{ii'}.$$

(c) 动态性质 现在来确定上述模型系统的动态极化率和有效的简正模频率。为此,应在式(19.37)中加上描述局域简正坐标与外加的随时间变化的弱电场 $E_i e^{-i\omega t}$ 间的耦合项 $\sum_i E_i e^{-i\omega t} Q_i$, 而得系统的哈密顿量是

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(t) = & \sum_i \left[\frac{1}{2M} P_i^2 + V(Q_i) \right] - \frac{1}{2} \sum_{ii'} \nu_{ii'} Q_i Q_{i'} \\ & - \sum_i E_i Q_i e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (19.64)$$

由此得到局域坐标的正则运动方程是

$$\begin{aligned} M \frac{d^2 Q_i}{dt^2} = & -\frac{\partial V(Q_i)}{\partial Q_i} + \sum_{i'} \nu_{ii'} Q_{i'} + E_i e^{-i\omega t} \\ = & -M\Omega_0^2 Q_i - \gamma Q_i^3 + \sum_{i'} \nu_{ii'} Q_{i'} + E_i e^{-i\omega t}, \end{aligned} \quad (19.65)$$

仍近似地用单粒子几率密度的积作为多体系统的几率密度,即

$$\rho(Q, t) = \prod_i \rho_i(Q_i, t). \quad (19.66)$$

现在 ρ_i , 因而 Q_i 的期待值成为与时间有关的函数了, 记作 $\langle Q_i \rangle_t$, 仍取单粒子几率密度是

$$\rho_i(Q_i, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i}} e^{-(Q_i - \langle Q_i \rangle_t)^2 / 2\sigma_i}, \quad (19.67)$$

这里我们假设了 σ_i 不是时间的函数, 因为即使 σ_i 随时间变化, 但

在忽略了与其他模之间的耦合后, σ_i 仍将为常数。由上式, 对式 (19.65) 求平均, 得到

$$M \frac{d^2 \langle Q_i \rangle_t}{dt^2} = -M \Omega_0^2 \langle Q_i \rangle_t - \gamma \langle Q_i \rangle_t^3 - 3\gamma \sigma \langle Q_i \rangle_t + \sum_{i'} \nu_{ii'} \langle Q_{i'} \rangle_t + E_i e^{-i\omega t}, \quad (19.68)$$

这里, 我们应用了

$$\langle Q_i^3 \rangle = \langle Q_i \rangle^3 + 3\sigma \langle Q_i \rangle. \quad (19.69)$$

由式 (19.68) 可以看出, 在无外场, 即 $E_i = 0$ 时, 局域简正坐标的期待值是与时间无关的常数, 即 $\frac{d^2 \langle Q_i \rangle_t}{dt^2} = 0$, 则立即得到了式 (19.57)。设 $\langle Q_i \rangle_t$ 为在 $\langle Q_i \rangle$ 附近变化, 且对外场的响应是线性的, 即

$$\langle Q_i \rangle_t = \langle Q_i \rangle + \delta \langle Q_i \rangle e^{-i\omega t}, \quad (19.70)$$

代入式 (19.68), 忽略 $\delta \langle Q_i \rangle$ 的二次方以上的项, 并利用式 (19.57), 可以得到

$$-M\omega^2 \delta \langle Q_i \rangle = -[M\Omega_0^2 + 3\gamma(\sigma_i + \langle Q_i \rangle^2)] \delta \langle Q_i \rangle + \sum_{i'} \nu_{ii'} \delta \langle Q_{i'} \rangle + E_i. \quad (19.71)$$

对上式进行傅里叶变换, 即令

$$\delta \langle Q_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \delta \langle Q_q \rangle e^{iq \cdot R_i}. \quad (19.72)$$

$$E_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \delta E_q e^{iq \cdot R_i}, \quad (19.73)$$

并记

$$\nu_q = \sum_{i'} \nu_{ii'} e^{-iq \cdot (R_i - R_{i'})}, \quad (19.74)$$

则上式化成

$$-M\omega^2 \delta \langle Q_q \rangle = -[M\Omega_0^2 + 3\gamma(\sigma_i + \langle Q_i \rangle^2)] \delta \langle Q_q \rangle - \nu_q \delta \langle Q_q \rangle + \delta E_q, \quad (19.75)$$

而得到动态极化率

$$\begin{aligned}
\chi(\omega, q) &= \frac{\delta \langle Q_i \rangle}{\delta E_i} \\
&= \frac{1}{M \Omega_{i0}^2 + 3\gamma(\sigma_i + \langle Q_i \rangle^2) - \nu_q - M\omega^2} \\
&= \frac{1}{M \Omega^2(q) - M\omega^2}, \quad (19.76)
\end{aligned}$$

其中

$$M \Omega^2(q) = M \Omega_{i0}^2 + 3\gamma(\sigma_i + \langle Q_i \rangle^2) - \nu_q, \quad (19.77)$$

$$= M \Omega_i^2 - \nu_q, \quad (19.78)$$

对于后一式, 我们应用了式 (19.59)。上式表明, 由于存在有非谐项及粒子间的相互作用, 有效简正振动模频率多了来自于这两个因素贡献的项。

(d) 顺电相和铁电相的稳定性 上面给出了顺电相及铁电相的解以及重正化有效简正频率式 (19.77)。由此可以讨论两相的稳定性问题。

对顺电相, (19.58) 及 (19.77) 两式给出有关的方程是:

$$\langle Q_i \rangle = 0,$$

$$\sigma_i = \frac{k_B T}{M \Omega_{i0}^2 + 3\gamma \sigma_i}, \quad (19.79)$$

$$M \Omega^2(q) = M \Omega_{i0}^2 + 3\gamma \sigma_i - \nu_q. \quad (19.80)$$

由于对任何相的稳定态都应有 $\Omega^2(q) \geq 0$, 而 $\Omega^2(q) = 0$ 对应于该相的稳定极限。设顺电相的稳定极限是 T_p , 故顺电相的不稳定条件是在 $T \leq T_p$ 时, $M \Omega^2(q) \leq 0$, 即

$$\nu_{q_0} \geq M \Omega_{i0}^2 + 3\gamma \sigma_i, \quad T \leq T_p. \quad (19.81)$$

其中 ν_{q_0} 是 ν_q 的极大值, 它在 $q = q_0$ 时出现。这表明, 当原胞间的相互作用大于某一值时, 则顺电相成为不稳定的。即原胞间的相互作用是使顺电相的某一振动模软化的原因。故得顺电相的稳定极限是

$$kT_p = \frac{1}{3\gamma} \nu_{q_0} (\nu_{q_0} - M \Omega_{i0}^2). \quad (19.82)$$

它是由 (19.79) 及 (19.81) 两式得到的。而式 (19.80) 亦可写成

$$MQ^2(q) = 3\gamma(\sigma_l - \sigma^{(p)}) - (\nu_q - \nu_{q0}), \quad (19.83)$$

其中 $\sigma_l^{(p)}$ 是在顺电相稳定极限 T_p 时的 σ_l 的值。由上式可见, 对于顺电相, 它的重正化频率由两项组成。由于温度愈高, 粒子坐标相对于期待值的方差 σ_l 的值愈大, 所以第一项代表的热致涨落起着稳定顺电相的作用。而这个稳定作用, 又是以 γ 的存在即四次非谐项的存在为前提的。另一方面, 如上所述, 晶胞间的相互作用 ν_q 起作使顺电相不稳定的作用。因此, 当 $T \rightarrow T_p$ 时, 所发生的顺电相向铁电相的转变是以非谐作用引起的模的硬化和原胞间的相互作用引起的模的软化之间的竞争为特征的。

对于铁电相, 由式(19.57)可以给出 $\langle Q_l \rangle^2$, 并列出来另外两个有关的式子。它们是

$$\langle Q_l \rangle^2 = \frac{1}{\gamma} (\nu_0 - MQ_{s0}^2 - 3\gamma\sigma_l), \quad (19.84)$$

$$\sigma_l = \frac{k_B T}{MQ_{s0}^2 + 3\gamma(\sigma_l + \langle Q_l \rangle^2)}, \quad (19.58)$$

$$MQ^2(q) = MQ_{s0}^2 + 3\gamma(\sigma_l + \langle Q_l \rangle^2) - \nu_q. \quad (19.77)$$

可以利用(19.62)及(19.63)两式把重正化的粒子的有效振动频率 $Q^2(q)$ 全部用已知参数 ν_0 , γ , T 等表示出来, 但为了下面的讨论并不需要这样作。设铁电相的稳定极限是 T_F , 故铁电相不稳定的条件是 $T \geq T_F$ 时, $MQ^2(q) \leq 0$ 。将上列三式相互迭代, 可以得到 σ_l 和 $MQ^2(q)$ 的各种等价的表示式

$$\sigma_l = \frac{k_B T}{\nu_0 + 2\gamma\langle Q_l \rangle^2}, \quad (19.85)$$

$$MQ^2(q) = 2\gamma\langle Q_l \rangle^2 + \nu_0 - \nu_q, \quad (19.86)$$

$$= \frac{k_B T}{\sigma_l} - \nu_q, \quad (19.87)$$

$$= 3\nu_0 - \nu_q - 6\gamma\sigma_l - 2MQ_{s0}^2. \quad (19.88)$$

对铁电相变 $q = 0$, 式(19.74)给出 $\nu_{q=0} = \nu_0$, 由式(19.86)可见, 软模频率正比于 $\langle Q_l \rangle$ 。对于二级相变, 在 $T \rightarrow T_F$ 时, $\langle Q_l \rangle = 0$, 故 $Q^2(q)$ 在相变点趋于零。而一级相变, 在 T_F 点 $\langle Q_l \rangle$ 有一跃

变,故软模频率在 T_F 点趋于一不为零的有限值。这一结论上节已经给出。另外,对于二级相变,由式(19.84)求得 σ_l ,代入式(19.87),并由 $\langle Q_l \rangle = Q(q) = 0$,可得 T_F 的值与式(19.82)给出的 T_c 值相同,故

$$T_F = T_c = T_c \quad (19.89)$$

T_c 是二级相变的临界点。而对于一级相变,由于重正化频率在 T_F 不为零,故两个稳定极限 T_c 及 T_F 一般是不相同的。软模发生在 T_c 点,它是一级相变的过冷温度,与相变温度不同。

从式(19.88)还可以看出,若

$$3\nu_0 > \nu_q + 6\gamma\sigma_l + 2M\Omega_{s0}^2, \quad (19.90)$$

则低温有序相具有一种固有的稳定性。此时, l 离子在 $\langle Q_l \rangle \approx 0$ 的位置上,势能有极小值。与顺电相的情形恰恰相反, $3\nu_0$ 变成了使铁电相稳定的因素,即使模硬化。所以,当 $T \rightarrow T_F$ 时,由铁电相到顺电相的位移相变是以非谐作用使模软化,原胞间的相互作用使模硬化为其特征的。综合起来说,即非谐作用有利于顺电相稳定,原胞间的相互作用有利于铁电相稳定。

显然,式(19.88)又可以写成与式(19.83)类似的形式

$$M\Omega^2(q) = 6\gamma(\sigma_l^p - \sigma_l) - (\nu_q - \nu_0), \quad (19.91)$$

其中, $\sigma_l^{(p)}$ 是 σ_l 在 T_F 时的值,借助于式(19.79)的近似形式 $\sigma_l = k_B T / M\Omega_{s0}^2$,可将式(19.83)写成

$$M\Omega^2(q) = \frac{3\gamma k_B}{M\Omega_{s0}^2} (T - T_c) + (\nu_{s0} - \nu_q), \quad T \geq T_c \quad (19.92)$$

借助于由(19.84)及(19.58)两式得到的方程的近似形式

$$\sigma_l = k_B T / [-2M\Omega_{s0}^2 + 3\nu_0],$$

可将式(19.91)写成

$$M\Omega^2(q) = \frac{6\gamma k_B}{-2M\Omega_{s0}^2 + 3\nu_0} (T - T_c) + (\nu_0 - \nu_q), \quad T \leq T_c \quad (19.93)$$

(19.92) 及 (19.93) 两式就是我们要得到的关于位移型系统的软模的最后结果,它表示了软模频率有临界的温度关系。上面我们