

長程力系統的平均場理論

金自強
行政院同步輻射研究中心
E-mail: tcking@srrc.gov.tw

郭永綱
國立東華大學物理學系
E-mail: ykkuo@mail.ndhu.edu.tw

摘要

本文介紹粒子部份填滿下庫倫斥力交互作用的一維晶格氣體系統之熱力模型。我們引用平均場理論的精神建立了一“長程力平均場理論”的近似方法來簡化系統之 Hamiltonian，並利用開放邊界條件來避免因長程交互作用力而導致系統發散的問題，再經由電腦計算得到了此一模型的數值解。計算結果顯示，一維庫倫力晶格系統存在複雜的相變現象，且系統的熱力學性質隨著晶格填滿的程度而有巨大的影響。這些計算結果定性地描述了準一維材料 $\text{KCu}_{7-x}\text{S}_4$ 單晶的實驗結果，並為一維晶格氣體之有序無序相變現象提出微觀理論闡述。

關鍵字：Monte Carlo simulation，一維晶格氣體系統，相變與漲落現象。

1. 前言

物理的統計模型大多用來描述擁有大量交互作用粒子或自旋的系統，但這些看似簡單的系統其熱力性質卻非常難以探索。尤其是大量粒子具有長程交互作用力的系統更是難以用統計的方法研究，因為整個系統中任何兩個粒子間的作用力都必須被考慮，這即便是用全世界最快速的電腦也無法正確地計算此類系統的物理性質。為了簡化此一問題，我們引用平均場理論的精神建立了一個稱作“長程力平均場理論”(Long range mean field theory, 簡稱 LRMF) 的近似方法來研究一些長程力粒子系統的熱力性質。本文將介紹這個方法的基本假設、內容，以及對一維庫倫斥力晶格氣體模型的研究結果^[1]。

我們之所以會去考量長程力粒子系統的熱力性質，起因於為了解釋準一維材料 $\text{KCu}_{7-x}\text{S}_4$ 單晶的實驗結果。先前我們的研究小組曾針對新式線性一維材料 $\text{KCu}_{7-x}\text{S}_4$ 的單晶進行一系列電阻，熱容量，熱傳導係數及熱電勢的測量發現，此一系統在不同的溫度具有非常不尋常的相變 (phase transition); 而且材料的物性隨著 x 的變化而有巨大的影響。尤其是其熱容量於相變點不但有熱遲滯 (thermal hysteresis) 現象，且也隨實驗頻率而變化^[2]。而進一步的實驗顯示這些相變現象的機制應該不是經常於低維度材料中發現的電荷密度波 (charge-density-wave) 基態的形成，因為當 $x = 0$ 時的 KCu_7S_4 並沒有部份填滿的電子能帶而為一絕緣體，但它依然有相變與熱遲滯現象^[3]。而在 x -ray 繞射結果指出在相變溫度

之下有超晶格結構出現，顯示材料發生相變的同時晶格有新的週期產生，因此有些人猜測這些現象的機制應該是材料中那些部份填滿的一維銅離子鏈的有序無序的相變現象 (order-disorder phase transition)^[4]。為了解釋 $\text{KCu}_{7-x}\text{S}_4$ 材料中特殊的相變現象，我們嘗試建立理論之模型以解釋此相變的機制。

我們根據實驗觀察結果，假設 $\text{KCu}_{7-x}\text{S}_4$ 實驗量測到的相變現象的機制是其材料中部份填滿的一維銅離子鏈經由庫倫力作用而產生的有序無序 (vacancy ordering) 相變，進而建立了“長程力平均場理論” (LRMF) 的方法。我們用庫倫斥力交互作用的一維晶格氣體模型去描述此存在於準一維材料中的部份填滿的一維銅離子鏈系統。所謂一維晶格氣體是一維直線晶格，而帶有相同電荷的粒子只能分佈在晶格點上。當然 $\text{KCu}_{7-x}\text{S}_4$ 的相變現象也可能來自於鏈與鏈 (inter chains) 之間的作用，可是為了簡單起見，我們還是先從單一的鏈系統開始研究。我們運用 LRMF 以簡化系統之 Hamiltonian，並利用開放邊界條件 (open boundary condition) 來避免系統發散的問題，再經由電腦計算得到了此一模型的數值解。計算結果顯示，一維庫倫力晶格系統的確存在複雜的相變現象，且系統的熱力學性質隨著 occupancy (即 x) 的變化而有巨大的影響，這個計算結果與實驗觀察定性地吻合。當然，LRMF 終究是一個近似的方法，因為這個模型只考慮了一維直線晶格，而真實的 $\text{KCu}_{7-x}\text{S}_4$ 結構中的部份填滿一維銅離子鏈是折線狀的，而且我們也沒考慮到鏈與鏈間的交互作用。所以我們的理論計算結果所預期的熱力性質與真實材料的實驗量測結果只是定性地描述。

然而，我們發展出的 LRMF 方法對於一維長程

力晶格系統的了解有非常多的原創性及重要性，如一、為發生於 $\text{KCu}_{7-x}\text{S}_4$ 材料異乎尋常之相變現象提出可能的解釋。

二、為一維晶格氣體之有序無序相變現象提出微觀理論闡述。

三、為一維 $1/r$ 長程力計算提供方法。

四、本 LRMF 方法亦可應用二維，甚至於三維之 Hamiltonian。若將本論文之計算方法再加修改，應能更為定量，且亦能擴展至其他長程交互作用，如於鐵磁及反鐵磁長程力量子系統之計算。

在這篇簡介中，第二節我們將介紹 LRMF 方法的精神與內容。在第三節我們將介紹用 LRMF 方法研究庫倫斥力交互作用的一維晶格氣體模型的結果。最後在第四節我們會做個簡單的結論。

11. 長程力平均場理論

平均場理論是個統計力學常用的近似方法，它可以將複雜的系統簡化到非常簡單的程度，可是也由於它過份的簡化，尤其於低維度系統，其結果通常會得到不正確的熱力性質。近年來有很多近似方法是引用平均場理論的精神去簡化系統，但保留了相當多的系統性質，其結果顯示系統性質保留越多其結果越正確。像筆者博士班時期隨指導老師所用的 Cluster expansion method 即是如此，當考慮到的 cluster 越大，所得的結果就越正確。長程力平均場理論的思維方向基本上沒超出這個範圍。

長程力平均場理論 (LRMF) 的基本假設是：對於均勻系統因整個系統在熱力平衡時在巨觀下是均勻的，所以若我們將系統畫分為若干全等的部份，則每個部份物理量的熱力平均值必然相等。其做法

是針對系統中央位置的一個部份，精確的考慮此部份內所有粒子間的交互作用，並用一平均場取代所有此部份外粒子對此部份內粒子的作用。這個平均場是由系統中央位置被精確考慮部份外的所有粒子的熱力平均分佈所決定，當然基於前述假設，所有部份的粒子熱力平均分佈與被精確考慮的部份是相同的。只要每個部份內的粒子數夠多，LRMF 所得到的結果必然會趨近於無限大系統的熱力性質。從微觀角度去看，在同一瞬間系統中每個部份所受到其他部份的影響雖然不同，但將每一個部份受到其他在影響全部加總平均剛好就是 LRMF 的平均場，而所有部份的熱力性質的平均即為整個系統在該瞬間的熱力性質。實驗中實際量測的真實系統的大小是有限的，但我們通常會忽略的系統的邊界效應。我們估算過，在系統中任何部份若其位置不是離邊界太近，則其所處的環境與系統中央位置被精確考慮的部份幾乎相同。

我們以庫倫斥力交互作用的一維晶格氣體模型來做說明 LRMF 方法。一維晶格氣體是一長直線段，其上共有 N_I 個粒子分佈在 N_S 個晶格點中，假設在第 i 晶格點的粒子數是 n_i ，而兩最近鄰粒子間的庫倫斥力是 J ，則其 Hamiltonian 如下：

$$H = J \sum_{i=1}^{N_S} \sum_{j < i} \frac{n_i n_j}{|j - i|}$$

在此我們選用開放邊界條件而不是週期邊界條件，這是因為週期邊界條件會有庫倫力發散的問題。依照 LRMF 的假設，熱力平衡下整個系統是均勻的，且我們可將系統分割為若干完全相同的小段。設每個小段有 N_O 個粒子分佈在 N_W 個晶格點中，平均粒子數 $n_{av} = N_I / N_S = N_O / N_W$ 。我們選擇位置在中央的

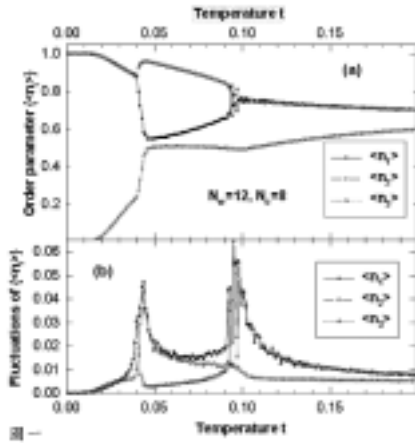
一個小段做為精確考慮的部份，精確的計算這小段內所有粒子間的交互作用，至於其他所有小段的粒子數，則用精確考慮小段內之相對應位置的平均粒子數替代。換句話說，其他任何一小段中第 i 個晶格點的粒子數就是以精確考慮小段中的第 i 個晶格點的平均粒子數代替。如此一來原本有 N_S 個晶格點的模型就被簡化為只有 N_W 晶格點的系統。一般而言 N_S 的數量級是百萬以上，而 N_W 是可以依電腦能力決定的數字，通常只能到 100 以上。於是經 LRMF 方法簡化後的 Hamiltonian 就可以用電腦跑數值的方法來研究。

III. 一維庫倫力晶格氣體的熱力性質

我們計算經 LRMF 簡化後的 Hamiltonian 得到的結果預期庫倫斥力交互作用的一維晶格氣體模型會呈現相變與熱遲滯現象，而且其熱力性質隨平均粒子數 n_{av} 的不同有相當大的差異。以下我們將簡單的介紹此一維晶格氣體的熱力性質。

統計模型的有序無序相變都有指標參數：序參量 (order parameter)，這個序參量又最好能和實驗觀測值相連結。像描述鐵磁性系統的 Ferromagnetic Heisenberg model，它的序參量是所有 spins 在 z 軸方向上分量的平均值，對應到實驗量測值就是系統巨觀的自發磁性強度。對於庫倫斥力交互作用的一維晶格氣體模型，我們所選取的序參量是各晶格點的平均粒子數 n_i ，對應到的實驗結果是準一維材料的 x-ray 繞射結果。依照這樣的定義，經 LRMF 簡化後的 Hamiltonian 應該有 N_W 個序參量，可是計算所得的結果顯示實際上並不需要這麼多的序參量。因為若能將平均粒子數化做最簡分數 Q/P (即若 $n_{av} = Q/P$)，則晶格點的平均粒子數分佈將以每 P

個晶格點為一個週期做重複。以 $n_{av} = 0.75 (= 3/4)$ 為例，平均粒子數將以 4 個晶格點為週期做重複，因



此只有 4 個序參量。圖一顯示在 $n_{av} = 2/3$ ($N_W = 12, N_O = 8$) 的例子中，3 個序參量隨溫度變化的狀況，其中明顯可見存在兩個相變點。圖一中顯示的結果告訴我們的另一個重要訊息是，這種庫倫力一維晶格氣體的相變來自於其序參量對稱性的改變。在圖中最高溫與最低溫的兩個相中 $n_1 = n_3 > n_2$ ，而在中溫區的相中三個序參量是不相等的。

圖二所示是在 $n_{av} = 0.75$ 的例子中系統呈現各種相時的自由能 (Free energy) 與溫度的關係。這告訴我們在同一溫度下系統可能存在有許多個不同能量的相，只是系統通常呈現自由能最低的那個相。在圖一中我們只顯示了最低自由能的那個相，並未顯

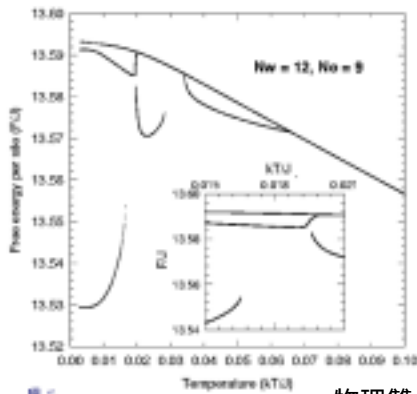
示出每個相。由圖二我們可以清楚的知道系統隨溫度變化時的相變狀況。圖二中的結果是我們是以每個小段有 12 個晶格點 ($N_W = 12, N_O = 9$) 來做計算得到的，我們另外也做過 $N_W = 60$ ($N_O = 45$) 與 $N_W = 120$ ($N_O = 90$) 的計算，比較這些不同 N_W 所得的結果，我們發現它們只在數值上有差異，在定性上是完全相同的。

為了敘述上的方便我們又定義了一個序參量指標 (order index)：

這是一個介於 0 到 1 之間的數值，當溫度趨近於絕對零度時，各粒子整齊排列不會跳動，此時 $q = 1$ 。

$$q = \frac{\sum_{i=1}^{N_W} (\langle n_i \rangle - n_{av})^2}{N_O(1 - n_{av})^2 + (N_W - N_O)n_{av}^2}$$

當溫度趨近於無限大時，各晶格點平均粒子數都相同，此時 $q = 0$ 。圖三所示是在 $n_{av} = 0.75$ ($N_W = 12, N_O = 9$) 的例子中，系統所有可能存在的相其 q 值與溫度的關係。圖中空心的菱形點所標示的是最低自由能的相。按照熱力統計的法則，這些空心的菱形點應該就是系統在各溫度所呈現出來的相。圖四是用 Monte Carlo simulation 所得的結果，圖中顯示在 $n_{av} = 0.75$ 的例子中，系統升溫與降溫所走的路徑不同，也就是會呈現熱遲滯 (thermal hysteresis) 的現象。圖五所顯示是 $n_{av} = 0.75$ 系統在升溫(下圖)與降



圖二

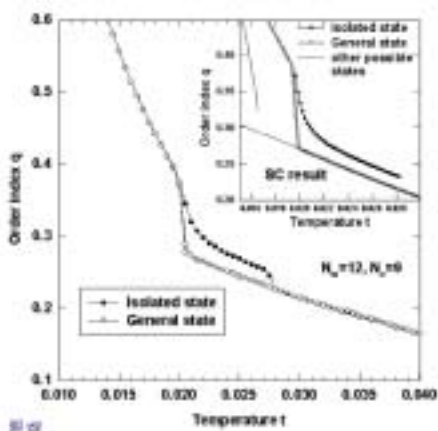


圖 10

溫(上圖)過程中序參量的變化狀況。請注意在溫度 $t = 0.0196$ 與 $t = 0.028$ 兩個相變溫度附近的情況；Monte Carlo simulations 的結果告訴我們，在溫度上升到 $t = 0.0196$ 時會發生一階相變使系統躍遷到新出現自由能較低的相，可是當溫度下降到 $t = 0.028$ 時系統無法發生一階相變到新出現自由能較低的相。其原因是在 $t = 0.0196$ 處兩相間的差異小於系統的“漲落”(fluctuation)，而在 $t = 0.028$ 處兩相間的差異大於系統的漲落。筆者認為中文叫做“漲落”(fluctuation) 的這個物理量是很有指標意義的，它似

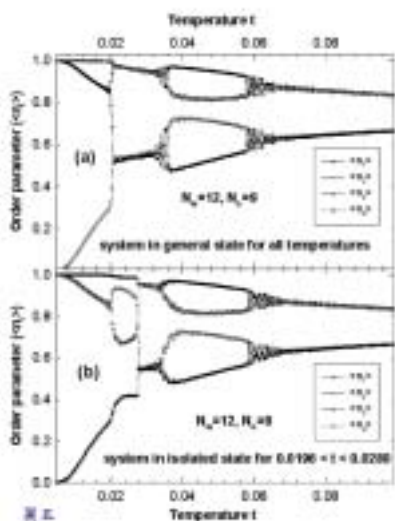


圖 11

乎界定了統計物理中巨觀與微觀的範疇。當漲落不夠大時一階相變是不會發生的。例如當溫度極緩慢的下降到 0 以下時，極度純淨的水會過冷但不會結冰。

IV. 結論

長程力平均場理論算是平均場理論因近代電腦科技出現的一個推廣，因為如果沒有現代的電腦做數值計算，這個方法完全無法使用。經 LRMF 簡化後的 Hamiltonian 各物理量的熱力平均值可以直接用配分函數 (Partition function) 去計算，也可以用 Monte Carlo simulation 去求取。基本上。雖然受限於現今電腦的能力，精確考慮部份內的粒子數最多只能到 100 左右，但我們認為這已經可以讓計算結果在定性上正確的預期系統的熱力性質。另外 LRMF 有個優點，它可以很容易的被應用到各種維度的各種長程交互作用力系統。隨著電腦能力飛快的進步，我們相信 LRMF 將來有可能會成為理論上研究長程交互作用力粒子系統非常有效之方法。

參考資料

- [1] T. C. King, Y. K. Kuo, M. J. Skove, and S. -J. Hwu, Phys. Rev. B **63**, 45405 (2001).
- [2] Y. K. Kuo, M. J. Skove, D. T. Verebelyi, H. Li, R. Mackay, S.-J. Hwu, M.-H. Whangbo, and J. W. Brill, Phys. Rev. B **57**, 6, 3315 (1998).
- [3] M. -H. Whangbe, and E. Canadell, Solid State Commun. **81**, 895 (1992).
- [4] H. Li, R. Mackay, S.-J. Hwu, Y. K. Kuo, M. J. Skove, Yokota, and T. Ohtani, Chem. of Materials **10**, 3172 (1998).