УДК 537.9

DOI 10.21779/2542-0321-2017-32-2-19-28

М.А. Магомедов^{1, 2}, А.К. Муртазаев^{1, 2}, М.М. Исаева¹

Термодинамика модели Изинга на решетке кагоме

¹ Институт физики Дагестанского научного центра РАН; Россия, 367003, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94;

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; magomedov_ma@mail.ru

Модель Изинга на решетке кагоме исследована алгоритмом Ванга–Ландау метода Монте-Карло. Вычислена плотность состояний системы и рассчитаны температурные зависимости внутренней энергии E , намагниченности m и параметра порядка mst , энтропии S , теплоемкости C . Показано, что основное состояние является ферримагнитным и приведена его магнитная структура. Установлено отсутствие вырождения основного состояния и наличие в системе двух фазовых переходов второго рода. Показано, что первый фазовый переход состоит в переходе из упорядоченного ферримагнитного состояния в частичное упорядоченное состояние, а второй – из частичного упорядоченного состояния в разупорядоченное парамагнитное состояние. Определены температуры фазовых переходов $T_{C1} = 2,22$ и $T_{C2} = 2,96$.

Ключевые слова: модель Изинга, плотность состояний, решетка кагоме, энтропия, фазовые переходы, метод Монте-Карло, алгоритм Ванга–Ландау.

В последние десятилетия значительное внимание уделяется экспериментальному и теоретическому исследованию различных низкоразмерных систем, в т. ч. наноструктур. Изучение различных свойства этих объектов открывает широкие перспективы для экспериментальных приложений. В ближайшие годы нанотехнологии позволят совершить поистине гигантский технологический скачок в самых различных областях науки и техники [1–3].

Одними из таких материалов являются капелласит и гербертсмитит. Капелласит (Kapellasite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) относится к семейству Zn-партакамитов, описываемых общей формулой $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. В случае капелласита формула преобразуется в $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. Таким образом, капелласит является полиморфом метастабильного Гербертсмитита. Гербертсмитит $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ – редкий минерал, хлорид цинка и меди из группы атакамита. В виде ромбоэдрических кристаллов до 1,5 мм в поперечнике, иногда уплощённых (Чили) или псевдогексагональных кристаллов до 0,5 мм (Иран).

Минерал привлек к себе внимание в 2007 г., когда стало известно, что он обладает необычными физическими свойствами, которые позволяют рассматривать его как новый тип химических соединений. Его считают подходящим образцом для исследования квантовой спиновой жидкости – необычного состояния магнитных кристаллов, реализующегося при охлаждении.

Квантовые спиновые жидкости в условиях сверхнизких температур, в отличие от прочих конденсированных систем, сохраняют неупорядоченный вид спинов атомов. Такое состояние, как показал в 1987 г. лауреат нобелевской премии Филип Уоррен Андерсон, может быть связано с феноменом высокотемпературной сверхпроводимости;

обычный гербертсмитит имеет изолирующие свойства, но теория предсказывает, что допирование (напр., замена Cl на S) превратит его в сверхпроводник [4].

Впервые гербертсмитит обнаружен британским минералогом Гербертом Смитом в 1972 году в Сьерра-Горда, Чили (Los Tres Presidentes Mine, Caracoles, Sierra Gorda District, Antofagasta Province, Antofagasta Region, Chile), в ассоциации с гипсом, опалом, диоптазом.

В 2011 году американские физики нашли способ синтеза высококачественных кристаллов гербертсмитита – минерала, изучение которого может прояснить свойства высокотемпературных сверхпроводников. Гербертсмитит относится к семейству Zn-партакамитов, описываемых общей формулой $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6Cl_2$. В нашем случае $x = 1$, а формула преобразуется в $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$.

Природные кристаллы гербертсмитита не достигают того уровня чистоты, который позволил бы исследовать его своеобразные физические свойства. Новый способ искусственного синтеза, позволяющий получать высококачественные миллиметровые кристаллы, даст учёным необходимые образцы: уже сейчас авторы создали около трети грамма чистого $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$.

В капелласите и гербертсмитите магнитные атомы меди располагаются таким образом, что образуют решетку кагоме, как показано на рисунке 1. Для описания данных материалов нами была использована модель Изинга с учетом взаимодействия как первых, так и вторых ближайших соседей. Спины на решетке располагаются в трех подрешетках *A*, *B* и *C*, обозначенных на рисунке 1 разными цветами. Взаимодействие между спинами в разных подрешетках характеризует обменное взаимодействие J_1 , а между спинами в одной решетке обменное взаимодействие J_2 .

Рис. 1. Магнитная структура гербертсмитита и модель Изинга на решетке кагоме с учетом взаимодействия первых и вторых ближайших соседей

Величина и знак обменных взаимодействий J_1 и J_2 подбирались таким образом, чтобы максимально приблизить свойства модели к природным образцам. Также дополнительно проводились исследования при различных соотношениях J_1 и J_2 для выяснения степени их влияния на термодинамические свойства. В данной работе приводятся результаты для значений обменных параметров ($J_1 = -1$ и $J_2 = 1$).

Гамильтониан модели может быть представлен в следующем виде:

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - J_2 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad \mathbf{S}_i = \pm 1. \quad (1)$$

Для исследования модели нами использован алгоритм Ванга–Ландау метода Монте-Карло [5–15]. Данный алгоритм позволяет найти функцию плотности состояний системы, зная которую можно легко рассчитать все остальные характеристики системы. Особенно эффективным алгоритм Ванга–Ландау оказался при моделировании различных наноструктур.

Алгоритм Ванга–Ландау основан на том, что совершая случайное блуждание в пространстве энергий с вероятностями, обратно пропорциональными плотности состояний $g(E)$, мы получаем равномерное распределение по энергиям. Подобрать вероятности перехода такими, что посещение всех энергетических состояний стало бы равномерным, можно получить изначально неизвестную плотность состояний $g(E)$, зная которую можно вычислить значения необходимых термодинамических параметров при любой температуре. Так как плотность состояний $g(E)$ очень быстро растет с увеличением размеров исследуемых систем, для удобства хранения и обработки больших чисел пользуются величиной $\ln g(E)$.

Важным обстоятельством является то, что плотность состояний $g(E)$ не зависит от температуры, следовательно, рассчитав ее однократно, мы можем вычислить значения любых термодинамических параметров системы при любой температуре.

В данной работе алгоритм Ванга–Ландау был использован нами в следующем виде [7–12]:

- Задается произвольная начальная конфигурация спинов. Стартовые значения плотности состояний $g(E)=1$, гистограммы распределений по энергиям $H(E)=0$, стартовый модификационный фактор $f = f_0 = e^1 \approx 2,71828$.
- Многократно совершаем шаги в фазовом пространстве, пока не получим относительно плоскую гистограмму $H(E)$ (т. е. пока не будут посещены примерно одинаковое количество раз все возможные энергетические состояния системы). В качестве критерия "плоскости" гистограммы нами принималось условие отклонения числа посещений всех возможных (с ненулевой плотностью $g(E) \neq 1$) энергетических состояний не более чем на 10 % от среднего значения по системе.
- При этом вероятность перехода из состояния с энергией E_1 в состояние с энергией E_2 определяется по формуле $p = g(E_1)/g(E_2)$. Если переход в состояние с энергией E_2 состоялся, то для энергии E_2 проводится модификация плотности состояния $g(E_2) \rightarrow f \times g(E_2)$ и гистограммы $H(E_2) \rightarrow H(E_2)+1$, иначе меняем параметры для энергии E_1 : $g(E_1) \rightarrow f \times g(E_1)$, $H(E_1) \rightarrow H(E_1)+1$.
- Если гистограмма стала "плоской", то: обнуляем гистограмму $H(E) \rightarrow 0$, уменьшаем модификационный фактор $f \rightarrow \sqrt{f}$ и продолжаем снова и снова, пока модификационный фактор $f \geq f_{\min}$. В качестве минимального значения модификационного фактора нами принималось $f_{\min} = 1,0000000001$.
- Каждый раз при достижении энергетического минимума нами проводился анализ магнитной структуры основного состояния и его запись в графический файл. При

этом проводилось сравнение полученной конфигурации с ранее полученными, и только при обнаружении новой уникальной конфигурации производится ее сохранение в графический файл. Далее данная структура заносится в специальную базу данных для данной модели для дальнейшего сравнения. Данная процедура позволяет избежать дублирования в графических файлах многократно встречающихся состояний с одинаковой магнитной структурой. Таким образом, если основное состояние не вырождено, то в базе данных в конце процесса моделирования окажутся 2 магнитные конфигурации (с учетом симметрии модели Изинга относительно одновременного отражения всех спинов на решетке), в то время как для фрустрированных систем количество таких конфигураций будет бесконечным, при этом для экономии дискового пространства в графических файлах будут сохранены не более 100 конфигураций.

- После расчета плотности состояний системы для любой интересующей нас температуры рассчитываются различные термодинамические параметры, такие, как энтропия, внутренняя энергия, свободная энергия, теплоемкость, намагниченность, восприимчивость и т. д. Некоторые формулы (2–6) для расчета термодинамических параметров приведены ниже.

Более подробно алгоритм Ванга–Ландау изложен в работах [7–10].

Рис. 2. Плотность состояний $g(E)$ для модели Изинга на решетке кагоме при различных линейных размерах системы

Рассчитанная таким образом плотность состояний для модели Изинга на решетке кагоме приведена на рисунке 2. Как видно из рисунка, основное состояние системы не вырождено, так как плотность состояний для него близка к нулю.

Магнитная структура основного состояния, полученная в ходе расчетов, приведена на рисунке 3. Минимизация энергии достигается при одинаковом упорядочении спинов внутри каждой из трех подрешеток. В результате образуется магнитная структура, при которой в двух подрешетках спины упорядочены одинаково, спины в третьей подрешетке направлены противоположно. Таким образом, основное состояние системы является ферримагнитным с магнитным моментом основного состояния $m_0 = 1/3$.

Рис. 3. Магнитная структура основного состояния системы

Зная плотность состояний системы, можно рассчитать любой интересующий нас термодинамический параметр $A(T)$ для любой температуры по следующей формуле [7, 13–15]:

$$A(T) = \frac{\sum_E Ag(E)e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E)e^{-E/k_B T}}. \quad (2)$$

Например, намагниченность m , параметр порядка mst , внутренняя энергия U , свободная энергия F , энтропия S и теплоемкость C системы могут быть рассчитаны следующим образом:

$$U(T) = \frac{\sum_E Eg(E)e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E)e^{-E/k_B T}} \equiv \langle E \rangle_T, \quad (3)$$

$$\langle m \rangle_E = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i, \quad (4)$$

$$\langle mst \rangle_E = \frac{1}{N} \left(\left| \sum_{i \in A} S_i \right| + \left| \sum_{i \in B} S_i \right| + \left| \sum_{i \in C} S_i \right| \right), \quad (5)$$

$$m(T) = \frac{\sum_E \langle m \rangle_E g(E)e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E)e^{-E/k_B T}} \equiv \langle m \rangle_T, \quad (6)$$

$$mst(T) = \frac{\sum_E \langle mst \rangle_E g(E)e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E)e^{-E/k_B T}} \equiv \langle mst \rangle_T, \quad (7)$$

$$F(T) = -k_B T \ln \left(\sum_E g(E)e^{-E/k_B T} \right), \quad (8)$$

$$S(T) = \frac{U(T) - F(T)}{T}, \quad (9)$$

$$C(T) = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (10)$$

Рассчитанные из плотности состояний температурные зависимости различных термодинамических параметров для систем различных линейных размеров приведены на рисунках 4–7. Отметим важную особенность алгоритма Ванга–Ландау: значения любых термодинамических параметров можно определить для любой температуры, с любым шагом, при этом объем необходимых вычислений, в отличие от других классических алгоритмов метода Монте-Карло, вырастает незначительно.

Температурные зависимости теплоемкости, приведенные на рисунке 5, характеризуются аномалией в виде двух пиков при температурах $T_{C1} = 2,22$ и $T_{C2} = 2,96$. При достижении температуры T_{C1} система переходит из упорядоченного ферромагнитного состояния в частично разупорядоченное, а при температуре T_{C2} происходит фазовый переход в полностью разупорядоченное состояние.

Из температурной зависимости намагниченности, приведенной на рис. 6, можно судить о ферромагнитном упорядочении с понижением температуры, однако о наличии двух переходов судить не предоставляется возможным. Более информативным является температурная зависимость параметра порядка, приведенная на рисунке 7, на котором четко проявляются оба перехода. Отметим, что с повышением температуры выше T_{C1} намагниченность падает до нуля, в то время как параметр порядка уменьшается до значения $mst \approx 0,6$ и только выше температуры T_{C2} происходит обнуление параметра порядка (рис. 6 и 7).

Рис. 4. Температурные зависимости внутренней энергии E , рассчитанные из плотности состояний $g(E)$

Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости C

Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности m

Рис. 7. Температурные зависимости параметра порядка mst

Таким образом, в данной работе исследована модель Изинга на решетке кагоме с учетом обменных взаимодействий как между первыми, так и между вторыми ближайшими соседями. Вычислена плотность состояний системы и показано, что в данной модели основное состояние не вырождено и фрустрация не возникает. Показано, что основное состояние является ферромагнитным. Рассчитаны температурные зависимости различных термодинамических параметров и определены температуры фазовых переходов и их типы.

Литература

1. Nakano A., Bachlechner M.E., Kalia R.K., et al. Multiscale Simulation of Nanosystems // Computing in Science and Engg. – 2001. – V. 3 (4). – P. 56–66.
2. Fabritius T., Laflorencie N. Wessel S. Finite-temperature ordering of dilute graphene antiferromagnets // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82 (3). – P. 035402.
3. Masrour R., Bahmad L. Benyoussef A. Size effect on magnetic properties of a nanographene bilayer structure: A Monte Carlo study // JMMM. – 2012. – V. 324 (23). – P. 3991–3996.
4. Townsend M.G., Longworth G. and Roudaut E. Triangular-spin, kagome plane in jarosites // Physical Review B. – 1986. – V. 33. – P. 4919–4926.
5. Муртазаев А.К., Магомедов М.А. Исследование термодинамических характеристик реальных магнетиков методами вычислительной физики // Fizika. – 2007. – V. 13. – P. 54–56.
6. Муртазаев А.К., Камилов И.К., Магомедов М.А. Кластерные алгоритмы метода Монте-Карло, конечно-размерный скейлинг и критические индексы сложных решеточных моделей // ЖЭТФ. – 2001. – Т. 120, № 6. – С. 1535–1543.

7. *Murtazaev A.K., Kamilov I.K., Magomedov M.A.* Monte-Carlo investigation of critical phenomena in models of real magnetism with crossovers // *Comp. Phys. Comm.* – 2002. – V. 147 / 1–2. – P. 447–450.
8. *Магомедов М.А., Муртазаев А.К., Магомедова Л.К.* Плотность состояния и энтропия модели Изинга на гексагональной решетке с учетом взаимодействия вторых ближайших соседей // *Вестник ДГУ.* – 2016. – Т. 31, вып. 1. – С. 43–50.
9. *Ramazanov M.K., Murtazaev A.K., Magomedov M.A.* Thermodynamic, critical properties and phase transitions of the Ising model on a square lattice with competing interactions // *Solid State Communications.* – 2016. – V. 233. – P. 35–40.
10. *Kassan-Ogly F., Proshkin A., Murtazaev A.K. et al.* Frustrations and Phase Transitions in Low-Dimensional Magnetic Systems // *Materials Science Forum.* – 2016. – V. 845. – P. 111–116.
11. *Murtazaev A.K., Babaev A.B., Magomedov M.A.* Three-state Potts model on triangular lattice with nearest-neighbor and next-nearest-neighbor antiferromagnetic interactions // *Solid State Communications.* – 2016. – V. 246. – P. 41–46.
12. *Бабаев А.Б., Магомедов М.А., Муртазаев А.К. и др.* Фазовые переходы в двумерной антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке с учетом взаимодействий вторых ближайших соседей // *ЖЭТФ.* – 2016. – Т. 149, вып. 2. – С. 357–366.
13. *Shell M.S., Debenedetti P.G., Panagiotopoulos A.Z.* Generalization of the Wang-Landau method for off-lattice simulations // *Phys. Rev. E.* – 2002. – V. 66 (5). – P. 56703.
14. *Landau D.P., Tsai S.-H., Exler M.* A new approach to Monte Carlo simulations in statistical physics: Wang-Landau sampling // *Am. J. Phys.* – 2004. – V. 72 (10). – P. 1294–1302.
15. *Zhou C., Bhatt R.N.* Understanding and improving the Wang-Landau algorithm // *Physical Review E.* – 2005. – V. 72 (2). – P. 025701.

Поступила в редакцию 5 февраля 2017 г.

UDC 537.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-2-19-28

Thermodynamics of Ising model on the kagome lattice

M.A. Magomedov^{1, 2}, A.K. Murtazaev^{1, 2}, M.M. Isaeva¹

¹ *Institute of Physics DSC RAS; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragsky st., 94;*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; magomedov_ma@mail.ru*

The Antiferromagnetic Ising model on the kagome lattice is investigated by high-performance Wang-Landau algorithm of the Monte Carlo method. The density of states of the system and the temperature dependences of internal energy E , magnetization m and staggered magnet-

ization mst , free energy F , entropy S , the heat capacity C are calculated. The absence of the basic state degeneracy is shown. The basic ferrimagnetic state and its magnetic structure are given in the article. It is shown that the first phase transition is the transition from ordered ferrimagnetic phase to partial ordered phase, and the second phase transition is the transition from the partial ordered phase to disordered paramagnetic phase. The temperature of the phase transitions $T_{C1} = 2.22$ and $T_{C2} = 2.96$ are calculated.

Keywords: *Ising model, density of states, kagome lattice, entropy, phase transition, Monte Carlo method, Wang–Landau algorithm.*

Received 5 February, 2017