

随机过程 project---磁性系统基态

张玄龄 赵衍智 翟一舟

一、原子系统中的磁矩

我们生活中的绝大多数物质都由原子构成,而原子又由质子、中子和电子组合而成,所以我们相信一块材料的性质,比如磁性,在微观上来自于这些基本粒子的某些性质。描述微观世界需要使用以不确定性原理为核心的量子力学,它有很多种不同形式的等价表述,分别在不同的问题中较为便利。比如以薛定谔为代表的波动表述,即写下系统的薛定谔方程(一个二阶偏微分方程,形式上是一个波动方程)并求解,除此以外还有以海森堡为代表的矩阵表述和以费曼为代表的路径积分表述等各种等价形式。

在求解原子的能级分布这类问题时,比较常见的方法是使用波动表述,求解体系的薛定谔方程。以最简单的氢原子(一个质子+一个电子)为例,当我们希望研究它的电子对应的能级分布时,我们通常会先假设原子核是固定不动的(原子核是一个质子,它的质量是电子的两千倍左右,所以这样的近似在一定精度下是完全可以接受的),然后写下电子的薛定谔方程并求解。在任何一个球对称的势能下(这里是球对称的库伦势能),薛定谔方程的解的角向部分都可以由球谐函数来表示。我们知道球谐函数有两个参数,经过分析我们会发现在这里它们都会具有角动量的量纲,并且其中一个参数可以明显地和电子的轨道角动量联系起来,另一个可以和电子轨道角动量在一个方向的投影联系起来。

但是,这样一个解并不能完整地描述电子。历史上著名的 Stern-Gerlach 实验证明了电子除了轨道角动量之外还有另一种角动量(虽然这个实验本身并不是为了证明自旋的存在,并且一段时间内人们以为实验观察到的是轨道角动量的贡献),这就是电子的自旋。进一步研究发现,质子、中子等其他粒子也具有自旋。按照自旋是整数还是半整数,我们把粒子分为波色子和费米子,典型的波色子有光子、介子等,而质子、中子和电子则都是费米子。

电磁学告诉我们,当一个带电粒子运动时,它的周围会产生磁场。当这个带电粒子做环路运动时,它产生的磁场类似一个条形磁铁。如果我们考虑一个晶体(原子按照一定规律排列形成的固体,比如食盐氯化钠),虽然其中的质子也带电并且在运动,但和核外电子相比,它在带有同样电荷的前提下运动的范围远小于电子,产生的磁效应基本可以忽略。所以粗略地说我们可以用晶体中电子的磁效应来描述材料的磁学性质。

材料的磁学性质主要指它对外磁场的响应,那么从微观上我们就要研究其中的电子对外磁场的响应。当我们想研究一个带电粒子在一个磁场中的受力(进而关于它能量的信息)时,我们会定义一个叫做磁矩的物理量(一个矢量)来描述它的受力大小(类似于讨论物体受到的引力时质量的作用,或是讨论电荷受到的库伦力时电荷的作用)。这个磁矩将会依赖于带电粒子的角动量和所带电荷,如果我们在讨论原子核外的电子,显然,它的轨道角动量和自旋都会决定它的磁矩。

前面已经提到,一个做环路运动的带电粒子形成的磁场类似于一个条形磁铁的磁场,这也意味着在外磁场的作用下磁矩倾向于和磁场同向来达到能量最低的状态。这也是物理学里相当重要的一个思想:系统总是想处在能量最低的状态,这个想法和牛顿第二定律基本是等价的。我们通常把一个体系能量最低的状态叫做它的基态。

除了氢原子以外的原子都属于多电子系统,这时电子之间也会有相互作用,当电子多到一定数目时求解薛定谔方程将会相当困难。不过我们依旧可以推断这个原子作为一

个整体对外体现出一个等效的磁矩，并且同类原子的磁矩都应该是一样的。这个等效的磁矩由原子总角动量算符 \mathbf{J} 决定： $\boldsymbol{\mu}_J = -\mu_B g_J \mathbf{J}$ 。

二、材料的磁性

当材料内各个原子的磁矩都同向排列时，材料对外会显示出磁性；当原子磁矩无序排列时，材料对外显示出磁中性。根据材料在外磁场下的表现，我们可以把材料分为：

- 顺磁性

特点：在外加磁场存在时，磁化强度与外磁场成正比。没有外加磁场时，磁性消失。顺磁性主要来源于原子的未配对轨道电子。

基态：通常是无序的，因为在无外加磁场时磁矩取向是随机的

- 铁磁性

特点：在没有外加磁场时仍然保留净磁化强度。磁矩倾向于平行排列。铁磁性属于磁交换耦合。

基态：磁矩自发平行排列，形成一个净磁矩

例子：铁、钴、镍。

- 反铁磁性

特点：相邻的磁矩倾向于反平行排列，整体磁性相互抵消。反铁磁性也属于磁交换耦合。

基态：磁矩自发地反平行排列，净磁矩为零。

例子：氧化铁 (FeO)、锰的氧化物 (MnO)

- 抗磁性

材料还有一种普遍性质叫做抗磁性，即产生一个和外磁场相反的磁场。不过这个效应很弱而且是材料普遍具有的，所以不合适作为一个类别。

从微观上解释材料的磁性的物理模型包括 Ising 模型（磁矩取离散的方向，常用与研究铁磁性和反铁磁性）、海森堡模型（磁矩方向取连续值，应用场景更广泛）以及自旋波理论（研究铁磁体和反铁磁体在基态附近的低能激发）。

三、Ising 模型

Ising 模型把晶体中每一个原子的磁矩都简化为“向上”或“向下”两种可能，同时，在它最简单的版本中，只假设相邻的磁矩之间有相互作用，忽略更长程的相互作用。如果把第 i 个磁矩的大小写作 μ_i ，那么系统在磁场 B 作用下的哈密顿量就可以被离散地写作

$$H = - \sum_i B \mu_i - \sum_{i,j} J \mu_i \mu_j$$

这里第二个求和是对所有相邻磁矩进行的。 μ_i 的取值为 $\mu_i = \pm 1$ 。此时，能量计算的代码为离散形式，如下：

```
def energy(spins):
    E = 0
    for i in range(N):
        for j in range(N):
            E -= J * spins[i, j] * (spins[(i + 1) % N, j] + spins[i, (j + 1) % N])
    E -= H * sum(sum(spins))
    return E
```

J 描述了相互作用的强度，相互作用项为此形式是因为我们知道磁矩产生的磁场基本正比于该磁矩。对于铁磁性材料，相邻的磁矩倾向于同向排列来处于能量更低的状态，

因此铁磁性材料对应的 J 为正值；相反，反铁磁性材料中，相邻的磁矩倾向于反向排列来处于能量更低的状态，所以对应负的 J 。利用这个简化模型我们就可以研究磁性系统随温度发生的相变（磁化强度、比热等性质的显著变化）和临界现象。

而 Ising 模型描述的是大量原子构成的体系，所以我们应该把它插入统计力学中来计算材料的各种宏观属性。利用这个简化模型我们就可以研究磁性系统随温度发生的相变（磁化强度、比热等性质的显著变化）和临界现象。

四、统计力学

在认识到固体、液体、气体体系的宏观性质（比如导电率、气体的压强、体系的能量等等）是大量分子随机的随机运动所产生的统计效应时，物理学家开发出统计力学。统计力学认为系统可以处在一系列不同的微观状态里，我们观测到的宏观性质是这些微观状态对应的值的均值。而微观状态所服从的分布，一言以蔽之，是由一个条件极值问题决定的，条件就是概率的归一化加上对一些宏观量的计算等于观测值。比如一个能量确定的体系，如果它每个微观态的概率是 P_i ，对应的能量是 E_i ，那么我们的条件就是

$$\begin{aligned}\sum_i P_i &= 1 \\ \sum_i P_i E_i &= E\end{aligned}$$

这里 E 为能量的观测值。

通过求解这个条件极值问题我们就可以得到

$$P_i \sim e^{-\beta E_i}$$

这里 β 是拉格朗日乘子，我们发现它可以我们日常定义的温度 T 相联系：

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

k_B 是玻尔兹曼常数。

五、Ising 模型的初步运行

我们先用遍历以 Ising 考虑反铁磁材料的性质，在设定条件为存在磁场且温度较低后，我们可以得到图 1 的结果：

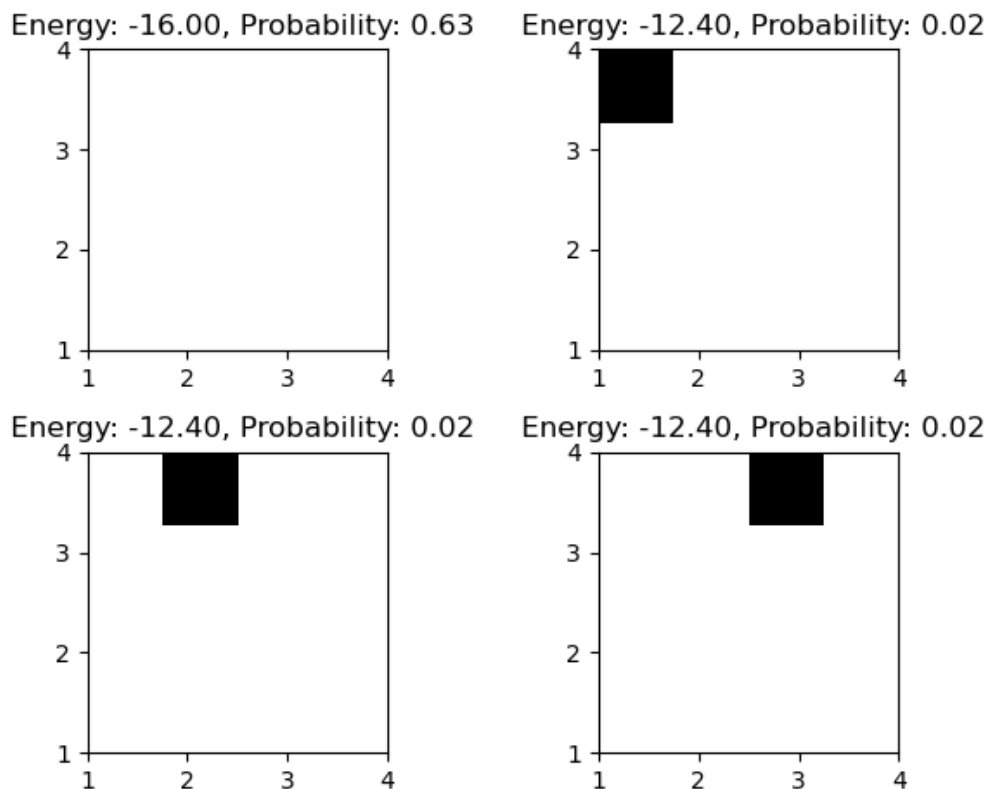


图 1 使用遍历法得到的 2 维 4×4 的 Ising 极简铁磁模型的结果

可以从图 1 中看出在磁场较强且温度较低的情况下，所有的磁矩拥有统一朝向的概率最高，这也与我们实际实验中得到的结果、直觉相一致——类似于现实中的磁化现象。而如果提高温度（ β 变大），我们也可以很容易从 $P_i \sim e^{-\beta E_i}$ 中看出各状态出现的概率差异变小——类似于现实中的增温消磁。

而如果增强材料反铁磁性的影响，即让 J 较大且磁场较小，我们亦可得到图 2：

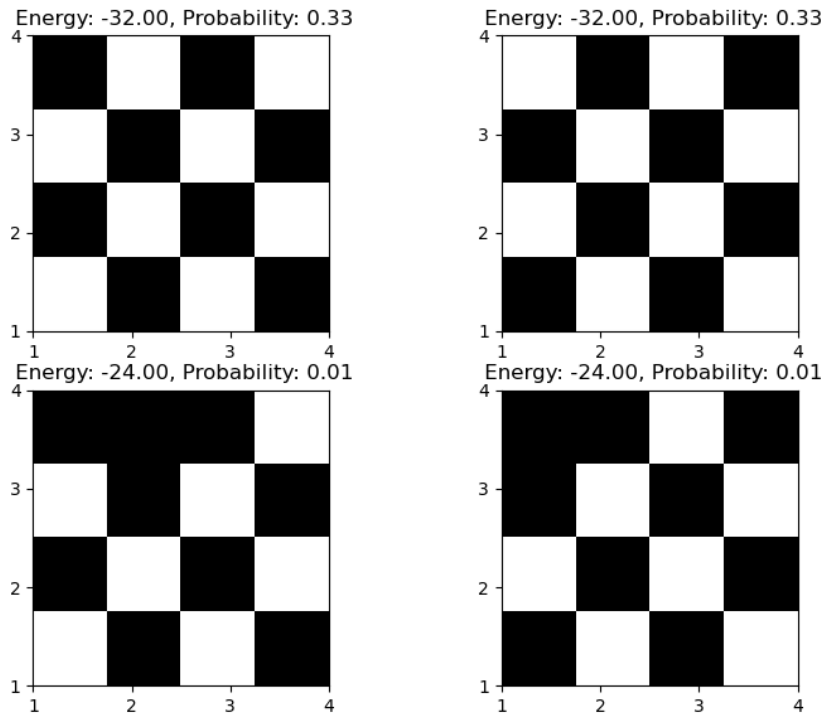


图 2 使用遍历法得到的 2 维 4×4 的 Ising 极简反铁磁模型的结果

图 2 中这种间隔反向的排布实际上也与我们所期待及观测到的一致——在这种排布下，物质的净磁矩为零，也就不会产生宏观层面上可测的磁场，相关的材料有铬、锰、轻镧系元素等等。

又 Ising 模型描述的是大量原子构成的体系，所以我们应该把它插入统计力学中来计算材料的各种宏观属性。而统计物理在计算期望时显然涉及一个积分，对于 Ising 模型而言这个积分的维数是 2^n ， n 是原子数。对于一维和二维的模型我们还可以算出解析解，但到三维时我们只能依赖蒙特卡洛等算法来计算期望。

六、采用马科夫链-蒙特卡洛算法的 Ising 模型

蒙特卡洛算法是一种处理高维积分的有力工具，它通过把积分对应到随机变量的期望上，可以在同样的计算复杂度下得到相比于一般数值积分更高的精度（其优势只在四维以上的积分体现）。为了进行蒙特卡洛，我们需要对服从某个分布的随机变量进行采样，一种较为流行的采样方法是马科夫链-蒙特卡洛（Markov Chain Monte Carlo, MCMC）ⁱ，MCMC 中最基本的算法则是所谓的 Metropolis 算法。这个算法在我们的具体问题中体现如下：

1. 随机选择一个原子自旋进行反转，并计算前后能量差 ΔE ；
2. 在 $(0, 1)$ 中随机抽取一个值，如果 $Ae^{-\beta\Delta E}$ 大于它，则采用先前的反转策略（其中 A 为待定数值，在不追求迭代速度的情况下，只要使得 $Ae^{-\beta\Delta E}$ 在当前能量体系下始终大于 0 即可，实际上，在 Ising 这种非连续的模型下， A 的选择是蒙特卡算法能否正常运行的关键）；
3. 重复上述操作直至大致能量的波动较小为止。

相应代码如下：

```
# Metropolis algorithm for 2D Ising model
def metropolis_2D(spins, beta):
    i, j = random.randint(0, N - 1), random.randint(0, N - 1) # Choose a random spin
    new_spin = -spins[i, j] # Flip the spin
    delta_E = 2 * J * spins[i, j] * (spins[(i + 1) % N, j] + spins[i, (j + 1) % N])
    + 2 * H * spins[i, j]
    if np.random.uniform(0, 1) < 0.08*np.exp(-beta * delta_E):
        spins[i, j] = new_spin
    return spins
```

选择以 $(0, 1)$ 间的随机数与 $Ae^{-\beta\Delta E}$ 作比较来作为我们的概率模型有两点原因，一是在高能量情况下，任何减少总能量的选择（即 $\Delta E < 1$ ）都会在 e 指数的作用下而极大概率被选择；二是当我们趋近于最低能量态时，将最低能量态作为零势能点，在其附近各种状态出现的概率近似于我们板块四中统计力学给出的结果。而这里的 A 选择了 0.08 只是因为其在 β 为 3（无量纲）时对应的能量收敛曲线大概率能够收敛，并不是唯一的，如果说要在少量次步数中体现出各能量的分布，这种选择也未必有合理性，故其仅在此做展示用，稍后会对 A 及 β 的选择进行讨论。此外，由于蒙特卡洛模拟的步数仅受限于收敛性，可以远小于 2^n ，所以这就允许我们进行有更多原子的计算，就此，我们选择了 10×10 的晶格网络进行模拟。其中，某一次对于无磁场反铁磁的运行结果如图 3（之所以选择无磁场的情况，是由于磁场较强时，任何选择与磁场同向的自旋旋转操作都会使得能量降低，故而大概率被被执行，就此，其收敛性和结果都会显而易见地远优于无磁场反铁磁的情况。而这在体现出蒙特卡洛模拟的优劣性上并不是最好的选择——优点有跳出局部最优值的能力等；劣处则有收敛不稳定，即其准确性对样本数量、随机数生成、环境参数等有较强的依赖性等，也不能体现出所模拟问题本身的难点在于全局能量的考量——因为强磁场下局部最优选择与全局最优选择一致了，而强反铁磁情况下则不然。所以在此先不予讨论，而只会在最后的结果中展示相关结果，铁磁材料也是类似的）。

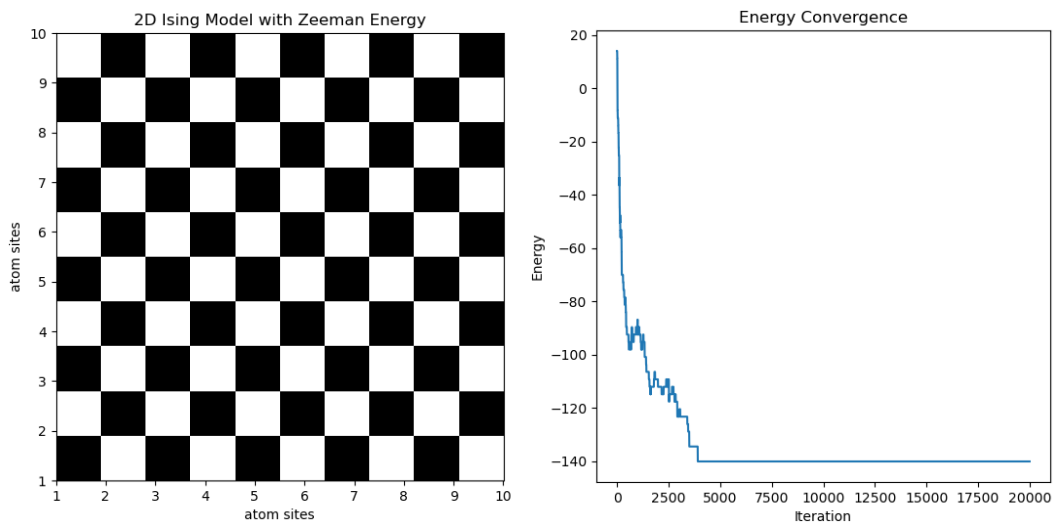


图 3 使蒙特卡洛算法下 10×10 的 Ising 模型模拟的某一次结果；左图为能量 -140（无量纲）时的状态，右图为本次蒙特卡洛模拟的收敛情况

可以于图 3 中看到最低能量结果与先前遍历得到的结果及实际情况类似。当然，由于算法本身是通过将最低能量态作为零势能点，以在其附近各种状态出现的概率近似于我们板块四中统计力学给出的结果——单独的最低能量态本身没有统计意义，所以我们要么迭代次数足够多以在 β 为 3 时候能够观察到足够数量的其它态的存在，又或者提高温度（即减小 β ）并选取合适的 A 以能够让我们合理地观测到各个态的存在

——其中使得收敛函数在对应 β 下刚好能够在合理地收敛区间（最低能量附近）出现波动的 A 实际上应该与系综中的配分函数相关，如玻尔兹曼分布的系统中，粒子在不同能级上的概率为：

$$P(E_i) = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z}$$

其中，配分函数 Z 用以归一化，表达式为：

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$$

由于能力及时间所限，在这里我们并未证明 A 与 Z 的实际关系，但不难想象，当 A 刚好起到对概率的归一作用时，处在最低能量态概率将不会过大而导致（图 3）中持续的平稳；在其它高能态的概率也不会过大而导致运算长时间得到不收敛。

对 β 与 A 进行一定调整，如 β 为 1.5, A 为 0.3 时，可以得到某一次模拟结果（图 4）。

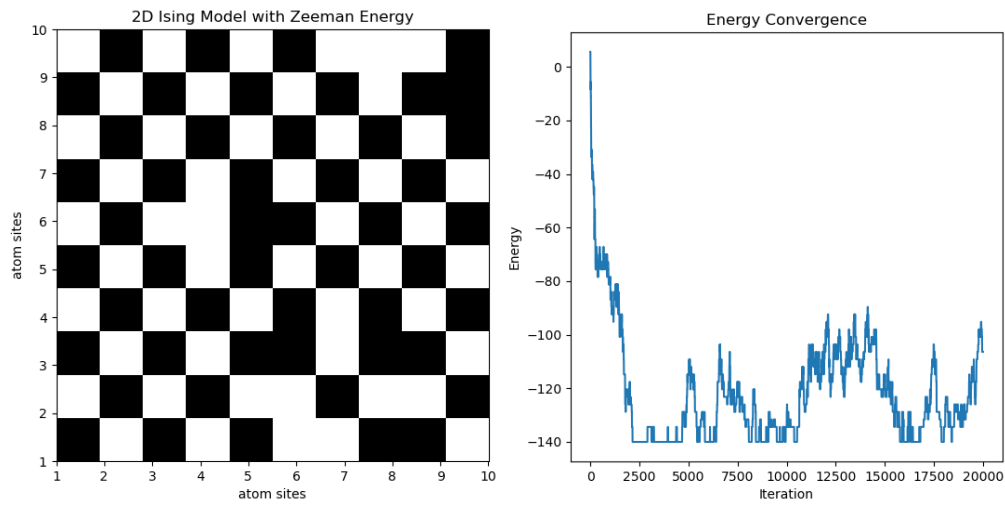
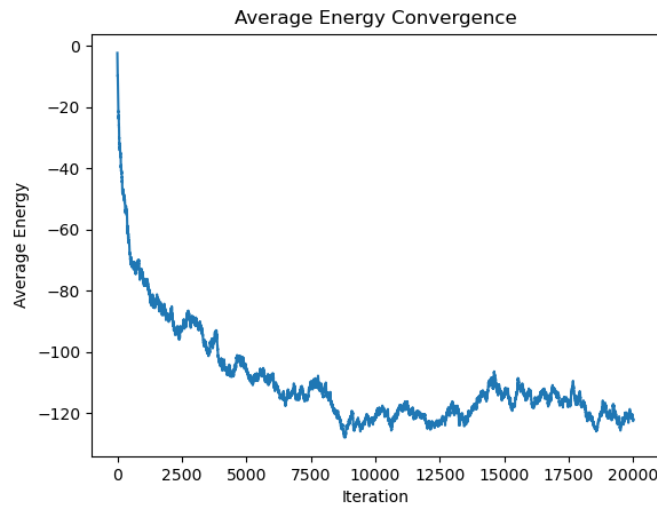


图 4 使用蒙特卡洛算法下 β 为 1.5, A 为 0.3 时，Ising 模拟的某一次结果

可以看到收敛中已经出现了较大的波动，如果对能量收敛过程进行平均，则可以得到下图：



可以看到， β 为 1.5, A 为 0.3 时，模拟大致在能量为-120 时趋于平稳，与-140 还有一定距离，故可以推测 Z 的值大致小于 0.3，但也不会相差甚远。

七、蒙特卡洛算法下的磁交换模型

当然，Ising 模型本身作为一种离散模型，对它施以蒙特卡洛算法，试图令其与统计意义上的概率模型相联系，可能并不如人意（如板块六所见，能量收敛并不稳定——并不是说不可以用于计算，只是若要使得模拟结果有参考价值时，需要的迭代次数远超预期），况且它本身也不够真实。故在这里，我们借用了磁交换模型下具有连续性的能量计算公式及连续的磁矢指向（不再只朝上或下，而是各个方向均有可能，故旋度的计算不再为 0，就此，我们额外考虑到了反对称交换能，其表达式为：

$$w_{DM} = D\mathbf{m} \cdot (\nabla \times \mathbf{m})$$

而交换能表达式也更正为：

$$w_{ex} = A(\nabla \mathbf{m})^2$$

塞曼能量，也就是磁场下自旋的能量保持不变），并重新进行模拟。将相关公式展开即有：

$$\begin{aligned} w_{ex} &= A(|\nabla m_x|^2 + |\nabla m_y|^2 + |\nabla m_z|^2) \\ &= A\left[\left(\frac{\partial m_x}{\partial x}\hat{x} + \frac{\partial m_x}{\partial y}\hat{y} + \frac{\partial m_x}{\partial z}\hat{z}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_y}{\partial x}\hat{x} + \frac{\partial m_y}{\partial y}\hat{y} + \frac{\partial m_y}{\partial z}\hat{z}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_z}{\partial x}\hat{x} + \frac{\partial m_z}{\partial y}\hat{y} + \frac{\partial m_z}{\partial z}\hat{z}\right)^2\right] \\ &= A\left[\left(\frac{\partial m_x}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_x}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_y}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_y}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_z}{\partial y}\right)^2\right] \\ w_{DM} &= D\vec{m} \cdot (\nabla \times \vec{m}) \\ &= D\left[m_x\left(\frac{\partial m_z}{\partial y} - \frac{\partial m_y}{\partial z}\right) + m_y\left(\frac{\partial m_x}{\partial z} - \frac{\partial m_z}{\partial x}\right) + m_z\left(\frac{\partial m_y}{\partial x} - \frac{\partial m_x}{\partial y}\right)\right] \\ &= D\left(m_x \frac{\partial m_z}{\partial y} - m_y \frac{\partial m_z}{\partial x} + m_z \frac{\partial m_y}{\partial x} - m_z \frac{\partial m_x}{\partial y}\right) \end{aligned}$$

则对应的能量代码改为：

```
def compute_energy_2D(Square_mx, Square_my, Square_mz):
    energy = 0
    for i in range(N-1): # i = 0,1,...,N-2
        for j in range(N-1): # j = 0,1,...,N-2
            ## w_ex
            energy += J*( ((Square_mx[i,j+1]-Square_mx[i,j])/dx)**2 + ((Square_mx[i+1,j]-Square_mx[i,j])/dy)**2 ) * dx*dy \
            + J*( ((Square_my[i,j+1]-Square_my[i,j])/dx)**2 + ((Square_my[i+1,j]-Square_my[i,j])/dy)**2 ) * dx*dy \
            + J*( ((Square_mz[i,j+1]-Square_mz[i,j])/dx)**2 + ((Square_mz[i+1,j]-Square_mz[i,j])/dy)**2 ) * dx*dy
            ## w_DM
            energy += D*(Square_mx[i,j]*(Square_mz[i+1,j]-Square_mz[i,j])/dy) * dx*dy \
            - D*(Square_my[i,j]*(Square_mz[i,j+1]-Square_mz[i,j])/dx) * dx*dy \
            + D*(Square_mz[i,j]*(Square_my[i,j+1]-Square_my[i,j])/dx) * dx*dy \
            - D*(Square_mz[i,j]*(Square_mx[i+1,j]-Square_mx[i,j])/dy) * dx*dy
            ## w_Zeeman
            energy += -1*H*sum(sum(Square_mz)) * dx*dy
    return energy
```

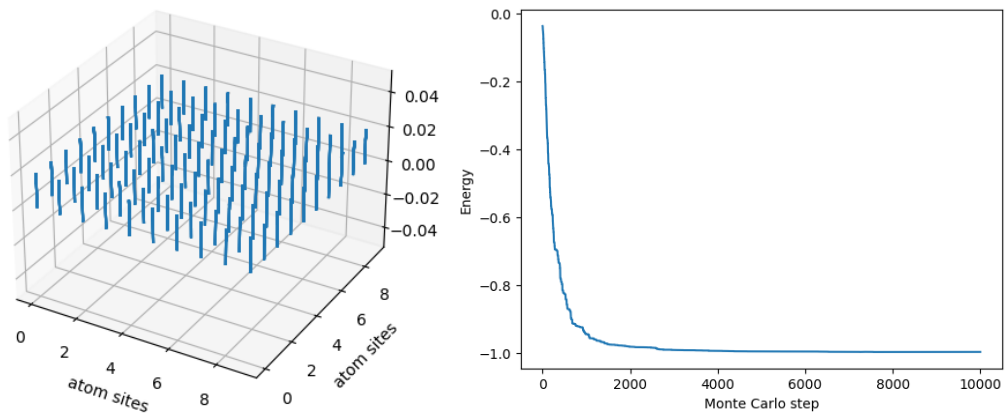
马科夫链-蒙特卡洛算法的步骤为：

- Step1: 将系统设置为任意一个初始的自旋态。
- Step2: 算出系统的能量 E_0 。
- Step3: 选择随机的一个原子位点，将该位点的原子磁矩随机旋转一个角度，得到一个新的态。
- Step4: 计算旋转磁矩后的新的态的能量 E_1 。

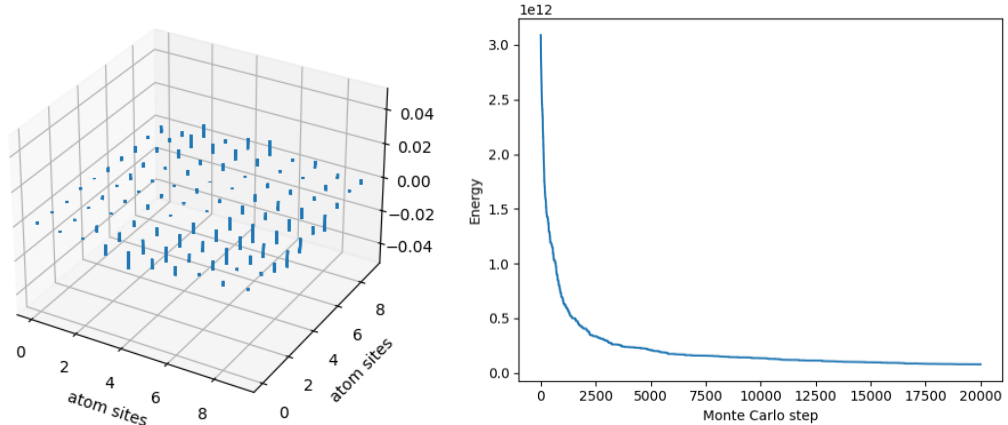
- Step5: 如果 $E_1 < E_0$, 则接受 Step3 得到的新的态。如果 $E_1 \geq E_0$, 接受 Step3 得到的新的态的概率为 $e^{-(E_1-E_0)/k_B T}$ 。
- 重复 Step2 至 Step5, 直到能量收敛。

就此, 调节磁场 H、反对称交换系数 D、交换系数 J 的大小可以绘制出一下系列的结果:

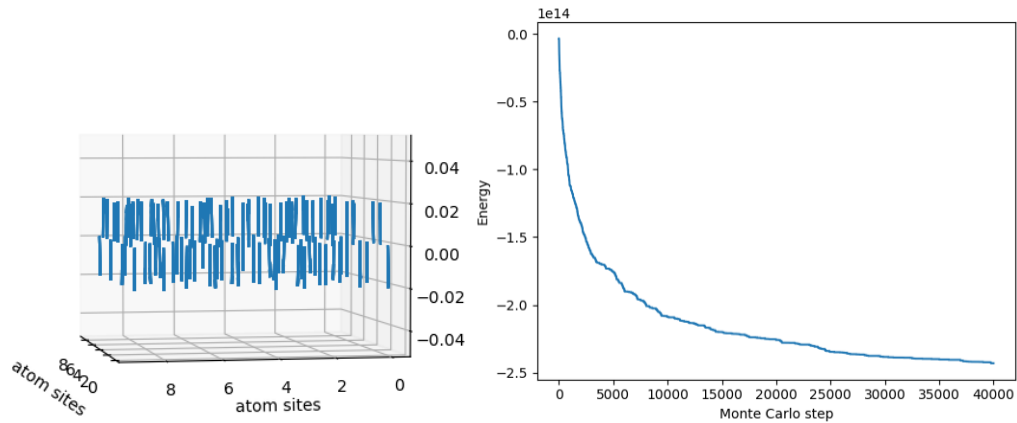
1) 磁场主导时, 原子自旋基本统一, 且如前文所述一致, 迭代收敛速度较快;



2) 交换能主导时, 原子自旋方向螺旋式变化(磁畴), 类似与 Ising 模型下的黑白[-1, 1]交替——连续化了;



3) 反对称交换能主导时, 电子的自旋排布仅保证了旋度接近于 0, 对电子的朝向基本一致, 但对正反没有要求。



可以看到，三次模拟下，随着能量计算的全局性越来越强，蒙特卡洛模拟的收敛速度越来越慢。其中，强磁场下，单个电子自旋的转动会有明确的能量变化含义，故其收敛得相当快；交换能主导时，一定范围内电子自旋转动的能量受彼此影响，但仍存在较为线性的变化含义，故收敛速度也只是略慢；而反对称交换能主导时，全局性达到最大，任意电子自旋转动导致能量上改变的含义最不明确，故此时收敛速度最慢。

八、总结

总而言之，本文先探讨了微磁模型中的磁性系统基态，介绍了原子磁矩和材料磁性的基础知识。

然后使用 Ising 模型和统计力学理论模拟了不同磁性材料在低温和磁场下的磁矩排列。并通过遍历法和蒙特卡洛算法，分析了铁磁性和反铁磁性材料的能量分布和自旋排列。

最后，本文则扩展到考虑反对称交换能的微磁模型，展示了不同能量主导下自旋排布的差异。

九：分工

张玄龄：Ising 模型的蒙特卡洛代码以及理论推导，部分报告的写作。

赵衍智：磁交换模型的蒙特卡洛代码以及理论推导。

翟一舟：物理背景的调研，大部分报告的写作。

ⁱ 朱陆陆. 蒙特卡洛方法及应用. 掌桥科研. 2016