

такому приближению, в котором энтропия принимается равной энтропии смешения идеальной смеси, а энергия — равной средней энергии, получаемой простым усреднением по всем возможным конфигурациям. Такие предположения относительно энергии и энтропии впервые были использованы в теории сплавов. Описанный метод называется приближением Брагга—Вильямса [3]. Подобные допущения используются также в теории регулярных растворов (см. задачу 6).

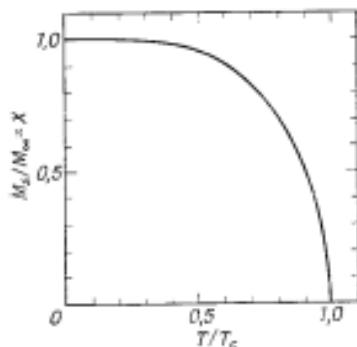
З а м е ч а н и е. Усреднение, с помощью которого получены соотношения (5.14), является простым усреднением по всем возможным конфигурациям положительных и отрицательных спинов в решетке, причем веса всех конфигураций предполагаются одинаковыми. Последнее допущение в действительности неверно. Если значение J положительно, то пары типа «+ +» и «— —» имеют меньшую энергию, чем пары «+ —», поэтому соседями положительного спина скорее будут положительные, чем отрицательные спины. Эта тенденция к скоплению спинов одного знака не учитывается в (5.14).

§ 3. Кооперативные явления

Ферромагнетизм, рассмотренный в предыдущем параграфе, представляет собой типичный пример так называемых кооперативных явлений, которые соответствуют, вообще говоря, наличию в системе определенного упорядочения, обусловленного взаимодействием частиц. Спонтанная намагниченность является следствием упорядоченности, поддерживаемой взаимодействием атомов.

Она максимальна при $T = 0^\circ\text{K}$, уменьшается с повышением температуры и обращается в нуль при критической температуре T_c , называемой температурой Кюри (фиг. 110). Выше критической температуры система становится парамагнитной, так как упорядочение разрушается тепловым движением и уже не обладает

свойством самоподдерживания. На языке термодинамики это означает, что при высоких температурах в выражении для свободной энергии доминирует член, зависящий от энтропии. При этом более вероятной будет неупорядоченная конфигурация, соответствующая более высокой энтропии. При низких темпера-

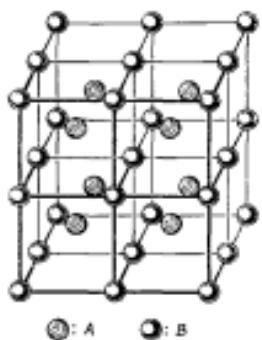


Ф и г. 110

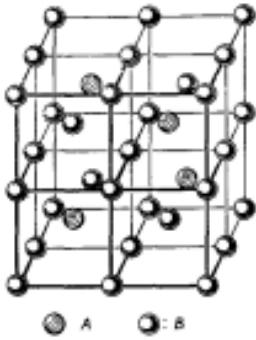
турах, наоборот, энергетический член превышает член с энтропией, обусловливая предпочтительность упорядоченного состояния.

Фазовый переход порядок — беспорядок. Явления упорядочения характерны для систем с сильным взаимодействием между единицами, образующими систему. Приведем некоторые примеры.

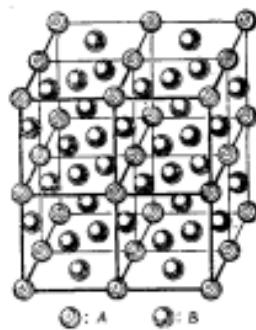
Превращение порядок — беспорядок в сплавах. В сплаве ZnCu (сплав типа AB) при высоких температурах атомы Zn и Cu распределены случайно, а при низких их распределение становится



Фиг. 111а. Сплав
типа AB



Фиг. 111б. Сплав ти-
па AB₂



Фиг. 111в. Сплав ти-
па AB₂

упорядоченным. В упорядоченном состоянии атомы двух сортов расположены в решетке регулярно, как показано на фиг. 111а — 111в. Такой тип упорядоченной решетки называется регулярной (упорядоченной) решеткой, или сверхструктурой. Наличие такой структуры может быть доказано экспериментально с помощью рентгенографии или дифракции нейtronов. Параметр порядка X определяется следующим образом. Возьмем в качестве исходной идеальную упорядоченную решетку при абсолютном нуле температуры и разделим ее на подрешетки a и b , состоящие соответственно из атомов A и B . При более высоких температурах (а также и при нулевой температуре, если решетка неидеальна) этот порядок нарушается, так что в подрешетке a могут оказаться атомы B . В таком случае распределение атомов A и B между подрешетками будет представлено числами

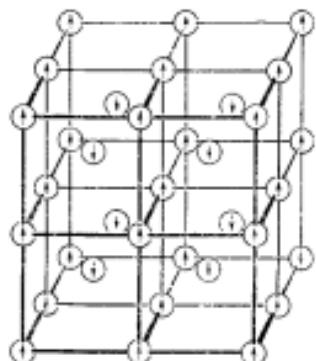
$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{c} A \\ a \end{array} \right] &= \frac{N}{4}(1+X), & \left[\begin{array}{c} B \\ a \end{array} \right] &= \frac{N}{4}(1-X), \\ \left[\begin{array}{c} A \\ b \end{array} \right] &= \frac{N}{4}(1-X), & \left[\begin{array}{c} B \\ b \end{array} \right] &= \frac{N}{4}(1+X), \end{aligned} \quad (5.19)$$

где, например, $\left[\begin{array}{c} A \\ a \end{array} \right]$ — число атомов A в подрешетке a , N — полное число узлов решетки, а $N/2$ — число узлов в одной из

подрешеток. Когда X принимает значения 1 или -1 , имеет место идеальное упорядочение (перемена знака соответствует взаимной перестановке подрешеток a и b), равенство $X = 0$ соответствует полной неупорядоченности в системе. Если энергия взаимодействия пар типа AB меньше энергии взаимодействия пар AA и BB , то при абсолютном нуле будет реализовываться идеальное упорядочение. Степень упорядочения будет уменьшаться при повышении температуры, пока при некоторой критической температуре упорядочение не исчезнет совсем. На фиг. 111 приведено несколько примеров упорядоченных решеток.

Антиферромагнетизм. Если обменное взаимодействие J отрицательно, то более устойчива антипараллельная, а не параллельная ориентация спинов. Следовательно, при низких температурах реализуется поочередное расположение спинов различных направлений, как показано на фиг. 112. В этом случае решетку тоже можно разделить на две подрешетки. В каждой из них спини имеют одинаковую ориентацию, так что ориентации двух групп спинов строго противоположны. В результате полная намагниченность равна нулю¹⁾. Кристалл при этом является парамагнитным, хотя он обладает некоторыми особыми свойствами, отличающими его от обычных парамагнетиков. При определенной критической температуре (температуре Нейеля) упорядочение исчезает и кристалл становится обычным парамагнетиком. Экспериментально наличие упорядочения при температурах ниже температуры Нейеля может быть обнаружено с помощью дифракции нейтронов.

Вообще говоря, во многих случаях фазовый переход может рассматриваться как некий вид перехода порядок — беспорядок. Не всегда, однако, легко решить, какие переменные более удобны для описания состояния порядка. После того как такие переменные найдены, нужно использовать соответствующее приближение для вычисления свободной энергии системы в виде функции от этих переменных. Хорошо известными примерами переходов такого рода являются возникновение сверхпроводимости и λ -переход в жидком гелии.



Фиг. 112. Расположение спинов в антиферромагнетике

Вообще говоря, во многих случаях фазовый переход может рассматриваться как некий вид перехода порядок — беспорядок. Не всегда, однако, легко решить, какие переменные более удобны для описания состояния порядка. После того как такие переменные найдены, нужно использовать соответствующее приближение для вычисления свободной энергии системы в виде функции от этих переменных. Хорошо известными примерами переходов такого рода являются возникновение сверхпроводимости и λ -переход в жидком гелии.

¹⁾ В реальных парамагнетиках возможны различные типы расположения спинов, а не только простейший, разобранный в нашем примере.