

В частности, при $r = a$ потенциал становится равным

$$\psi(a) = \frac{e_\alpha}{Da} \frac{1}{1 + \kappa a}. \quad (5.27)$$

Как мы уже выяснили, энергия $\psi(a) \delta e_\alpha$ равна сумме работ δw_α и $\psi_\alpha \delta e_\alpha$. Член δw_α соответствует работе, затрачиваемой на перемещение заряда δe_α из бесконечности к поверхности иона, имеющего радиус a и заряд e_α и помещенного в диэлектрическую среду с диэлектрической проницаемостью D (сам ион считаем проводящим шариком). Эта работа, очевидно, равна $(e_\alpha/Da) \delta e_\alpha$. Следовательно, для ψ_α из (5.23) имеем

$$\psi_\alpha = \psi(a) - \frac{e_\alpha}{Da} = -\frac{e_\alpha}{D} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}. \quad (5.28)$$

Интегрируя (5.23), получаем выражение для свободной энергии

$$F_{\text{эл}} = \sum_\alpha \int_0^1 \psi_\alpha(\lambda) e_\alpha d\lambda, \quad (5.29)$$

где $\psi_\alpha(\lambda)$ представляет собой значение ψ_α , получаемое из (5.28) при замене всех $e_\alpha, \epsilon_\beta, \dots$ на $\lambda e_\alpha, \lambda \epsilon_\beta, \dots$. Проводя интегрирование, находим

$$F_{\text{эл}} = - \sum_\alpha \frac{n_\alpha e_\alpha^2}{D} \kappa \int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1 + \lambda \kappa a} = - \sum_\alpha \frac{n_\alpha e_\alpha^2}{3D} \kappa g(\kappa a), \quad (5.30)$$

$$g(x) \equiv \frac{3}{x^3} \left\{ \ln(1+x) - x + \frac{1}{2} x^2 \right\} = 1 - \frac{3}{4} x + \frac{3}{5} x^2 - \dots$$

Если предположить, что $\kappa a \ll 1$, то (5.30) приводится к виду

$$F_{\text{эл}} = - \sum_\alpha \frac{n_\alpha e_\alpha^2 \kappa}{3D} = - \frac{1}{3} \left(\sum_\alpha \frac{n_\alpha e_\alpha^2}{D} \right)^{2/3} \left(\frac{4\pi}{kT} \right)^{1/3}. \quad (5.31)$$

Это свободная энергия, приходящаяся на единицу объема. Если в растворе объемом V имеется N ионов с зарядом $+z$ или $-z$, то (5.31) можно записать следующим образом:

$$\frac{F_{\text{эл}}}{NkT} = - \frac{2}{3} \pi^{1/3} \left\{ \frac{N^{2/3} z^2 e^2}{DkT} \right\}^{2/3}. \quad (5.32)$$

§ 6. Функции распределения в многочастичной системе

Рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц и заключенную в объеме V . Конфигурационную функцию распределения этих N частиц можно обозначить через $F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv F(N)$. Эта функция распределения должна быть симметрична

по переменным $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ и нормирована на единицу

$$\int \dots \int F_N \{N\} d\{N\} = 1, \quad (5.33)$$

где через $\{N\}$ обозначен набор переменных $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Интегрируя $F(N)$ по координатам $N-n$ частиц, получаем n -частичную (приведенную) функцию распределения

$$F_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = F_n\{n\} = \frac{N!}{(N-n)!} \int \dots \int F_N \{N\} d\{N-n\}, \quad (5.34)$$

$$\left[= \frac{N!}{(N-n)!} \int \dots \int F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \right].$$

Одночастичная функция распределения для однородного газа или жидкости является константой

$$F_1(\mathbf{r}) = N \int \dots \int F_N \{N\} d\{N-1\} = \rho(\mathbf{r}) = \text{const} = \rho_1, \quad (5.35)$$

которая равна плотности числа частиц. Двухчастичная функция распределения имеет вид

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \dots \int F_N \{N\} d\{N-2\} \equiv \equiv \rho_1^2 g(\mathbf{r}) \quad (\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \quad (5.36)$$

Она определяет корреляционную функцию $g(\mathbf{r})$; иначе говоря, $g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ есть вероятность обнаружения частицы в элементе объема $d\mathbf{r}$ в окрестности точки \mathbf{r} , когда другая частица находится в точке $\mathbf{r} = 0$.

Пусть $U\{N\}$ — потенциал межмолекулярного взаимодействия. Функция распределения $F\{N\}$ для классической (не квантовой) системы частиц имеет вид

$$F_N \{N\} = \frac{\lambda^N}{N!} e^{(F-U\{N\})/kT} \quad (5.37)$$

$[\lambda = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}]$, F — свободная энергия Гельмгольца].

Тогда n -частичная функция распределения равна

$$F_n \{n\} = \frac{\lambda^n}{(N-n)!} \int \dots \int e^{(F-U\{N\})/kT} d\{N-n\}. \quad (5.38)$$

Большинство наблюдаемых физических величин для системы многих частиц можно представить в форме

$$A = \sum_{\{n\}_N} a\{n\}, \quad (5.39)$$

где $a\{n\}$ — некая функция, симметричная относительно координат n частиц. Суммирование в (5.39) проводится по всем возможным способам выбора n частиц из N . Средние от величин

типа (5.39) можно выразить через приведенные функции распределения

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n!} \int \dots \int a \{n\} F_n \{n\} d \{n\}. \quad (5.40)$$

ПРИМЕРЫ

1. Рассмотрим ферромагнитный кристалл, каждый атом которого обладает магнитным моментом $g\mu_B \mathbf{S}$. Предположить, что между каждым атомом и его ближайшими соседями существует обменное взаимодействие $-2JS_j \cdot \mathbf{S}_l$ с положительным обменным интегралом J (индексы j, l отмечают положение каждого спина в решетке). Это взаимодействие при достаточно низких температурах обуславливает параллельную ориентацию спинов. Такая простейшая модель ферромагнитного кристалла обычно называется *моделью Гейзенберга*. Вывести парамагнитную восприимчивость χ как функцию от T при высоких температурах и выразить температуру Кюри T_C через J , $S = |\mathbf{S}|$ и число ближайших соседей z . Воспользоваться приближением молекулярного поля.

РЕШЕНИЕ

Рассмотрим атом со спином \mathbf{S}_0 и его ближайших соседей со спинами $\mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{S}_z$. Часть энергии, зависящая от центрального спина \mathbf{S}_0 , равна

$$U = -2JS_0 \cdot \sum_{m=1}^z \mathbf{S}_m - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_0, \quad (1)$$

где \mathbf{H} — внешнее поле. В приближении молекулярного поля окружающие спины \mathbf{S}_m следует заменить их средним значением $\bar{\mathbf{S}}$

$$U \approx -2zJ\bar{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{S}_0 - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_0 = -g\mu_B (\mathbf{H} + q\mathbf{M}) \cdot \mathbf{S}_0; \quad (2)$$

здесь \mathbf{M} представляет собой намагниченность

$$\mathbf{M} = n g \mu_B \bar{\mathbf{S}}; \quad (3)$$

n — число спинов в единице объема кристалла, а величина

$$q = \frac{2zJ}{n g^2 \mu_B^2} \quad (4)$$

называется константой молекулярного поля. Полагая молекулярное поле \mathbf{H}' равным $\mathbf{H} + q\mathbf{M}$ в соответствии с формой соотношения (2), легко вычислить среднюю величину $\bar{\mathbf{S}}_0$ спина \mathbf{S}_0 (см. гл. 2, задача 9). Так как все спины эквивалентны, величина $\bar{\mathbf{S}}_0$