

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. Рассмотреть ферромагнитный кристалл, каждый атом которого обладает магнитным моментом $g\mu_B S$. Предположить, что между каждым атомом и его ближайшими соседями существует обменное взаимодействие $-2JS_j \cdot S_l$, 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 , $S = |S|$ и число ближайших соседей z . Воспользоваться приближением молекулярного поля.

РЕШЕНИЕ

Рассмотрим атом со спином S_0 и его ближайших соседей со спинами S_1, \dots, S_z . Часть энергии, зависящая от центрального спина S_0 , равна

$$U = -2JS_0 \cdot \sum_{m=1}^z S_m - g\mu_B \mathbf{H} \cdot S_0, \quad (1)$$

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

$$U \approx -2zJ\bar{S} \cdot S_0 - g\mu_B \mathbf{H} \cdot S_0 = -g\mu_B (\mathbf{H} + q\mathbf{M}) \cdot S_0; \quad (2)$$

здесь \mathbf{M} представляет собой намагниченность

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

n — число спинов в единице объема кристалла, а величина

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

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{S}_0 спина S_0 (см. гл. 2, задача 9). Так как все спины эквивалентны, величина \bar{S}_0

должна быть равна \bar{S} . Это условие самосогласованности вместе с соотношением (3) позволяет получить уравнение для определения M как функции от H . При достаточно высоких температурах $g\mu_B H' \ll kT$, так что при вычислениях достаточно ограничиваться членами первого порядка по H' . Если выбрать направление оси z вдоль магнитного поля H , то отлична от нуля только z -компоненты M :

$$\begin{aligned} M &= \frac{n g \mu_B \sum_{m=-S}^S m \exp\{\beta g \mu_B m (H + qM)\}}{\sum_{m=-S}^S \exp\{\beta g \mu_B m (H + qM)\}} = \\ &= n \beta (g \mu_B)^2 (H + qM) \sum_{m=-S}^S \frac{m^2}{(2S+1)} + \dots = \\ &= \frac{n (g \mu_B)^2}{kT} \frac{1}{3} S (S+1) (H + qM) + \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

откуда находим в первом порядке по H

$$M \left\{ 1 - \frac{2}{3} \frac{zJS(S+1)}{kT} \right\} = \frac{n (g \mu_B)^2}{3kT} S (S+1) H,$$

или

$$M = \frac{n}{3} \frac{(g \mu_B)^2 S (S+1)}{k (T-T_C)} H \equiv \chi H, \quad (6)$$

где

$$T_C = \frac{2zJS(S+1)}{3k}. \quad (7)$$

Из (6) получаем выражение для парамагнитной восприимчивости

$$\chi = n (g \mu_B)^2 \frac{S (S+1)}{3k (T-T_C)},$$

пригодное при $T > T_C$. Формула (7) определяет температуру T_C как температуру, при которой $\chi \rightarrow \infty$, т. е. температуру Кюри.

Замечание 1. Выражение (6) известно под названием *закона Кюри — Вейсса*. Если построить график $1/\chi$ в зависимости от T , то мы получим прямую линию, как на фиг. 113. У большей части реальных веществ, однако, в окрестности T_C наблюдается отклонение от прямой линии, как видно из фиг. 113, где пунктирной линией изображена эта зависимость для никеля. Если провести касательную к наблюдаемой кривой $1/\chi$ при температуре,

много большей T_C , то она пересечет ось T в точке $T_{C'}$, не совпадающей с T_C . Эту температуру $T_{C'}$ иногда называют парамагнитной температурой Кюри. В отличие от нее ферромагнитной температурой Кюри называют такую температуру, при которой $1/\chi$ действительно обращается в нуль. Любое различие между T_C и $T_{C'}$ свидетельствует о несовершенстве приближения молекулярного поля.

З а м е ч а н и е 2. Коэффициент

$$\frac{n(\mu_B)^2 S(S+1)}{3k} = C, \quad (8)$$

входящий в соотношение (6),

называется константой Кюри. Используя эту константу, соотношение (7) можно записать в виде $T_C = qC$. Можно переписать (5) в более общей форме

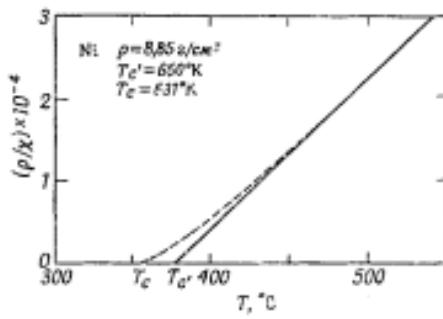
$$M = n\mu_B \bar{S}_z = n\mu_B S B_S \left(\frac{\mu_B S(H+qM)}{kT} \right) \quad (9)$$

(см. гл. 2, задача 9). Соотношение (5) является первым членом разложения правой части соотношения (9).

2. Бинарный сплав типа AB при температурах ниже критической температуры T_C образует сверхструктуру. Вывести выражение для свободной энергии в виде функции от X — параметра дальнего порядка [см. (5.12)]. Подробно исследовать поведение полученного выражения вблизи критической точки T_C . Показать, что уравнение, определяющее X ниже точки T_C , имеет вид (5.17). (Воспользоваться приближением Брэгга — Вильямса. Учитывать только взаимодействие ближайших соседей. Предполагается, что решетку можно разложить на две подрешетки a и b , расположенные таким образом, что каждый узел одной из подрешеток окружен атомами, принадлежащими другой подрешетке.)

РЕШЕНИЕ

Пусть энергия взаимодействия пар ближайших соседей типа AA , AB и BB равна v_{AA} , v_{AB} и v_{BB} . Далее, обозначим через $[a]$ и $[b]$ соответственно числа узлов в подрешетках a и b , через $\begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix}$ — число атомов A , принадлежащих подрешетке a , через



Ф и г. 113

$\left[\begin{smallmatrix} AA \\ ab \end{smallmatrix} \right]$ — число пар ближайших соседей типа AA , т. е. число пар, образованных атомом A , локализованным в узле подрешетки a , и атомом A , находящимся в ближайшем к нему узле подрешетки b , и т. д. В приближении Брэгга — Вильямса можно использовать соответствующие средние величины, как это было сделано в (5.14) (см., однако, замечание в конце § 2):

$$\begin{aligned}\left[\begin{smallmatrix} AA \\ ab \end{smallmatrix} \right] &= \left[\begin{smallmatrix} A \\ a \end{smallmatrix} \right] z \left[\begin{smallmatrix} A \\ b \end{smallmatrix} \right] \frac{1}{[b]} = \frac{(N/4)(1+X)}{N/2} z \frac{(N/4)(1-X)}{N/2} = \frac{zN}{8}(1-X^2), \\ \left[\begin{smallmatrix} AB \\ ab \end{smallmatrix} \right] &= \left[\begin{smallmatrix} A \\ a \end{smallmatrix} \right] z \frac{1}{2}(1+X) = \frac{zN}{8}(1+X)^2, \\ \left[\begin{smallmatrix} BA \\ ab \end{smallmatrix} \right] &= \left[\begin{smallmatrix} B \\ a \end{smallmatrix} \right] z \frac{1}{2}(1-X) = \frac{zN}{8}(1-X)^2, \\ \left[\begin{smallmatrix} BB \\ ab \end{smallmatrix} \right] &= \left[\begin{smallmatrix} B \\ a \end{smallmatrix} \right] z \frac{1}{2}(1+X) = \frac{zN}{8}(1+X)^2.\end{aligned}\tag{1}$$

Следовательно, энергию взаимодействия можно приближенно записать в виде

$$\begin{aligned}E &= v_{AA} \left[\begin{smallmatrix} A & A \\ a & b \end{smallmatrix} \right] + v_{AB} \left\{ \left[\begin{smallmatrix} A & B \\ a & b \end{smallmatrix} \right] + \left[\begin{smallmatrix} B & A \\ a & b \end{smallmatrix} \right] \right\} + v_{BB} \left[\begin{smallmatrix} B & B \\ a & b \end{smallmatrix} \right] = \\ &= \frac{zN}{8} \{v_{AA}(1-X^2) + v_{AB}[(1+X)^2 + (1-X)^2] + v_{BB}(1-X^2)\} = \\ &= \frac{zN}{8} (v_{AA} + 2v_{AB} + v_{BB}) + \frac{z}{4} NX^2 \left(v_{AB} - \frac{v_{AA} + v_{BB}}{2} \right) = \\ &= E_0 - \frac{z}{4} NX^2 v, \quad v \equiv \frac{v_{AA} + v_{BB}}{2} - v_{AB} > 0.\end{aligned}\tag{2}$$

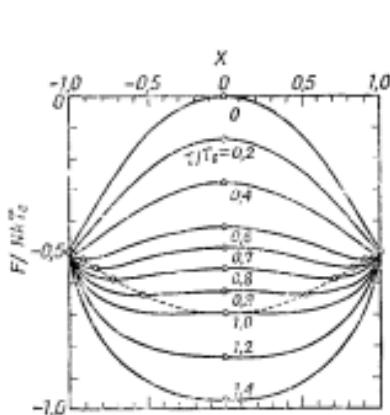
Энтропия системы определяется таким же образом, как в (5.11):

$$\begin{aligned}S &= k \ln \frac{\{a\}!}{\left[\begin{smallmatrix} A \\ a \end{smallmatrix} \right]! \left[\begin{smallmatrix} B \\ a \end{smallmatrix} \right]!} \frac{\{b\}!}{\left[\begin{smallmatrix} A \\ b \end{smallmatrix} \right]! \left[\begin{smallmatrix} B \\ b \end{smallmatrix} \right]!} = \\ &= k \ln \left[\frac{(N/2)!}{(N/4)(1+X)! (N/4)(1-X)!} \right]^2 = \\ &= -Nk \left\{ \frac{1}{2}(1+X) \ln \frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X) \ln \frac{1}{2}(1-X) \right\},\end{aligned}\tag{3}$$

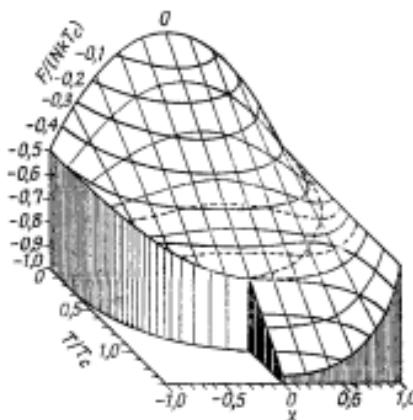
откуда для свободной энергии получаем

$$\begin{aligned}F(X, T) &= E_0 - \frac{z}{4} NX^2 v + NkT \left\{ \frac{1}{2}(1+X) \ln \frac{1}{2}(1+X) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}(1-X) \ln \frac{1}{2}(1-X) \right\}.\end{aligned}\tag{4}$$

Энтропия как функция от X имеет максимальное значение $Nk \ln 2$ при $X = 0$ и обращается в нуль при $X = \pm 1$. На фиг. 114 изображена зависимость F от X при различных значениях T/T_C



Фиг. 114



Фиг. 115

при $E_0 = 0$, а на фиг. 115 показана соответствующая поверхность. Для исследования поведения F в окрестности $X = 0$ разложим выражение (4) по степеням X и ограничимся членами четвертого порядка:

$$\begin{aligned} F &= E_0 - NkT \ln 2 - \frac{1}{4} zNvX^2 + NkT \left\{ \frac{1}{2} X^2 + \frac{1}{12} X^4 + \dots \right\} = \\ &= E_0 - NkT \ln 2 + \frac{1}{2} N \left(kT - \frac{1}{2} zv \right) X^2 + \frac{1}{12} NkTX^4 + \dots \quad (5) \end{aligned}$$

Из (5) видно, что знак коэффициента при X^2 положителен, если

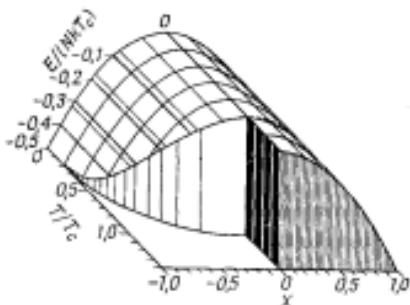
$$T > T_C \equiv \frac{zv}{2k}, \quad (6)$$

и отрицателен при $T < T_C$. Это означает, что при $T > T_C$ свободная энергия F имеет минимум в точке $X = 0$, а при $T < T_C$ она имеет максимум в $X = 0$ и минимумы в областях $X \gtrless 0$. Значения X , при которых свободная энергия F минимальна, определяются из условия

$$\frac{\partial F}{\partial X} = 0,$$

или

$$\frac{zv}{2kT} X = \frac{1}{2} \ln \frac{1+X}{1-X}. \quad (7)$$



Фиг. 116

На фиг. 116 изображена поверхность, соответствующая зависимости энергии от T/T_c и X при $E_0 = 0$.

3. Пространство между плоскими параллельными пластинами конденсатора заполнено ионным раствором. Пластины обладают некоторой разностью потенциалов V_0 , причем после зарядки конденсатор отсоединен от источника. Получить выражение для распределения пространственного заряда в системе, достигшей теплового равновесия. Предполагать для простоты, что разность потенциалов мала, т. е. что $eV_0 \ll kT$.

РЕШЕНИЕ

На плоскости, разделяющей пространство между пластинами на две равные части (плоскость $x = 0$), плотность положительных ионов должна быть равна плотности отрицательных ионов. Записывая это условие как $n_+ = n_- = n$, полагая потенциал в этой плоскости равным нулю и обозначая диэлектрическую проницаемость раствора через D , мы можем воспользоваться уравнениями (5.20) и (5.21), которые определяют распределение пространственного заряда

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{D} \quad (1)$$

и

$$\rho(x) = e(n_+ - n_-) = en(e^{-e\varphi/kT} - e^{e\varphi/kT}) = -2en \sinh \frac{e\varphi}{kT}. \quad (2)$$

При подстановке (2) в (1) получаем

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{8\pi en}{D} \sinh \frac{e\varphi}{kT}. \quad (3)$$

Если считать, что $e\varphi \ll kT$, то, полагая в (3) $\sinh(e\varphi/kT) \approx e\varphi/kT$, имеем

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{8\pi e^2 n}{DkT} \varphi. \quad (4)$$

Вводя обозначение

$$\frac{DkT}{4\pi e^2 n} = l^2, \quad (5)$$

запишем уравнение (4) в виде

$$\varphi'' = \frac{2\varphi}{l^2}. \quad (6)$$

Общее решение уравнения (6) имеет вид

$$\varphi = A \operatorname{sh} \frac{\sqrt{2}x}{l} + B \operatorname{ch} \frac{\sqrt{2}x}{l}.$$

Из граничного условия $\varphi = 0$ при $x = 0$ следует $B = 0$; постоянная A определяется из другого граничного условия $\varphi = \pm V_0/2$ при $x = \pm a$. Окончательно находим

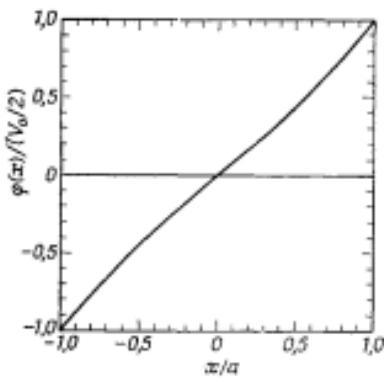
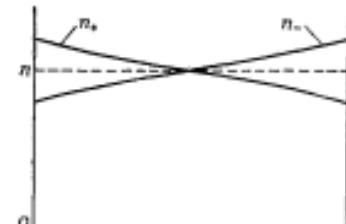
$$\varphi = \frac{(V_0/2) \operatorname{sh}(\sqrt{2}x/l)}{\operatorname{sh}(\sqrt{2}a/l)}. \quad (7)$$

Таким образом, исходя из (2), можно получить распределение пространственного заряда

$$\rho = -2e^2 \frac{n\varphi}{kT} = -\frac{e^2 n V_0}{kT} \frac{\operatorname{sh}(\sqrt{2}x/l)}{\operatorname{sh}(\sqrt{2}a/l)}. \quad (8)$$

Соответствующие кривые приведены на фиг. 117.

З а м е ч а н и е. Определяемая соотношением (5) длина l , характеризующая затухание потенциала, называется дебаевским радиусом. Она обратна величине κ [см. (5.25)]. Как видно из (5.26), радиус действия потенциала точечного заряда имеет величину порядка l .



Фиг. 117

4. Показать, что n -частичная функция распределения (5.38) удовлетворяет уравнению¹⁾

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial r_i} F_n(n) + \frac{1}{kT} \frac{\partial U(n)}{\partial r_i} F_n(n) + \\ & + \frac{1}{kT} \int \frac{\partial \varphi(r_i, r_{n+1})}{\partial r_i} F_{n+1}(n+1) dr_{n+1} = 0, \end{aligned}$$

где

$$U(n) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} \varphi(r_i, r_j) \quad (n = 2, \dots, N).$$

¹⁾ Применение этого уравнения к системам с малой плотностью и к системам с кулоновским взаимодействием в классической статистической механике см. в монографии Н. Н. Боголюбова [11]. — Прим. ред.

РЕШЕНИЕ

Дифференцируя по r_i тождество

$$D_N \{N\} = e^{\beta(F-U\{N\})}, \quad (1)$$

получаем

$$\frac{\partial D_N \{N\}}{\partial r_i} + \beta \frac{\partial U \{N\}}{\partial r_i} D_N \{N\} = 0. \quad (2)$$

Согласно определению (5.38), имеем

$$F_n \{n\} = \frac{\lambda^N}{(N-n)!} \int \dots \int D_N \{N\} d\{N-n\}.$$

В соответствии с этим умножим обе части соотношения (2) на множитель $\lambda^N / (N-n)!$ и проинтегрируем по r_{n+1}, \dots, r_N . Воспользовавшись равенством

$$\frac{\partial U \{N\}}{\partial r_i} = \frac{\partial}{\partial r_i} U \{n\} + \frac{\partial}{\partial r_i} \sum_{j=n+1}^N \varphi(r_i, r_j),$$

получаем

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_n \{n\}}{\partial r_i} + \beta \frac{\partial U \{n\}}{\partial r_i} F_n \{n\} + \\ & + \beta \sum_{j=n+1}^N \int \dots \int \frac{\partial \varphi(r_i, r_j)}{\partial r_i} \frac{\lambda^N}{(N-n)!} D_N \{N\} dr_{j+1} \dots dr_N = 0. \end{aligned}$$

Выполнив в последнем члене левой части уравнения интегрирование по всем координатам r_{j+1}, \dots, r_N , кроме одной r_k ($k = n+1, \dots, N$), получаем функцию $F_{n+1}(r_1, \dots, r_n, r_k) / (N-n)$. При этом множитель $(N-n)!$ заменяется на $(N-n-1)!$, так как в результате суммирования множитель $(N-n)$ исчезает. Следовательно, функция в подынтегральном выражении по определению равна $F_{n+1}\{n+1\}$. Таким образом, окончательно

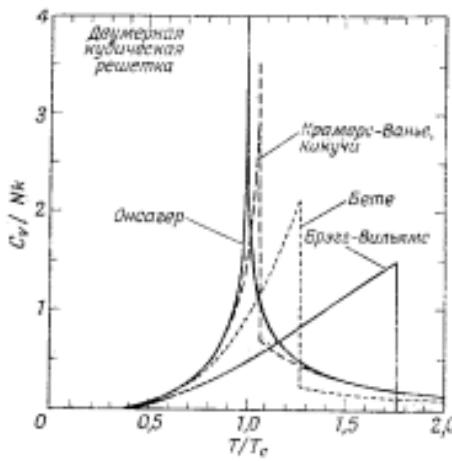
$$\frac{\partial F_n \{n\}}{\partial r_i} + \beta \frac{\partial U \{n\}}{\partial r_i} F_n \{n\} + \beta \int \frac{\partial \varphi(r_i, r_{n+1})}{\partial r_i} F_{n+1} \{n+1\} dr_{n+1} = 0.$$

ОТСТУПЛЕНИЕ 12

Статистическая механика кооперативных явлений. В настоящей главе упоминаются приближение молекулярного поля, или приближение Брагга — Вильямса, метод Киркуда и приближение Бетса. Эти приближенные теоретические методы очень интересны и важны при статистико-механическом изучении систем с сильным взаимодействием. Однако при попытке построения точной теории или дальнейшего уточнения этих приближений возникают непреодолимые трудности. Некоторый прогресс заметился лишь для таких математических моделей, как спиновая модель Изинга, и не коснулся более

реальных задач. В физически интересных задачах нам почти всегда приходится довольствоваться грубыми приближенными методами типа метода молекулярного поля. Действительно, подобные весьма грубые теории оказались очень удобны, по крайней мере для качественного объяснения экспериментальных фактов. При этом приближение молекулярного поля является одним из наиболее эффективных методов. Существует, однако, несколько случаев, где такой подход непригоден. Например, аномальная теплоемкость ферромагнитиков или сплавов при температуре фазового перехода (температура Кюри) обладает особенностью, которая не может быть объяснена в рамках этого приближения. Это явление обусловлено тем, что даже при температурах выше критической температуры T_C в системе остается слабая локальная упорядоченность, т. е. вблизи положительного атома вероятность обнаружения положительного атома выше вероятности обнаружения отрицательного атома. В приближении Бете, которое рассматривается в задаче 20, этот эффект учитывают, используя паряду с понятием дальнего порядка понятие близкого порядка. В результате мы получаем, что \bar{N}_{++} и \bar{N}_{--} больше \bar{N}_{+-} .

На фиг. 118 показано несколько кривых теплоемкости двумерной (квадратной) решетки Изинга, полученных с помощью различных приближенных методов. Приведено также точное решение для этой системы, полученное Онсагером [4] (см. также работы [5, 12], где рассматривается современное состояние проблемы, связанных с моделью Изинга); мы видим, что в окрестности точки $T = T_C$ теплоемкость имеет особенность вида $\ln |T - T_C|^{-1}$. Для трехмерного кристалла никому пока не удалось получить точное решение. Таким образом, статистическая механика фазовых превращений в реальных кристаллах до сих пор остается неразработанной. Решение Онсагера представляет собой единственный, хотя и несколько идеализированный пример, в котором точно доказывается наличие скачка при фазовом переходе. Совсем недавно другой весьма поучительный пример был рассмотрен Кацем, Уленбеком и Хеммером [6]. Они исследовали одномерный газ, в котором потенциал взаимодействия молекул равен сумме дальнодействующего потенциала притяжения и близкодействующего потенциала отталкивания. Точные результаты получены в пределе очень слабых сил притяжения с очень большим радиусом действия. Показано, что в этом случае найденное уравнение состояния совпадает с известным уравнением ван дер Ваальса. Подобная модель также идеализирована, хотя и очень интересна.



Фиг. 118