

ЗАДАЧИ

[A]

1. В приближении молекулярного поля вычислить теплоемкость изинговского ферромагнетика. Исследовать ее поведение вблизи точки Кюри и при достаточно низких температурах $T \ll T_C$. Чему равна разность энтропий $\Delta S = S(T) - S(0)$; ($T > T_C$)?

2. Используя приближение молекулярного поля, вывести уравнение для спонтанной намагниченности гейзенберговского ферромагнетика (см. пример 1). Исследовать, в частности, поведение намагниченности вблизи точки Кюри T_C и при низких температурах ($T \rightarrow 0$).

3. Рассмотреть антиферромагнитный кристалл, каждый атом которого имеет спин S . В отличие от гейзенберговского ферромагнетика обменное взаимодействие соседних спинов, равное $2|J|\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_l$, способствует их антипараллельной ориентации. Пусть кристалл имеет такую структуру, что его решетку можно разделить на две взаимонроникающие подрешетки (подобно идеальному сплаву типа AB). При этом спинам, принадлежащим одной подрешетке, имеют тенденцию к параллельной ориентации, а принадлежащие к разным подрешеткам — к антипараллельной (модель антиферромагнетика Ван Флека). В рамках приближения молекулярного поля вычислить парамагнитную восприимчивость χ при температурах выше T_C . Использовать предположение о том, что молекулярное поле равно — $q_2\mathbf{M}_a - q_1\mathbf{M}_b$ для подрешетки a и — $q_2\mathbf{M}_b - q_1\mathbf{M}_a$ для подрешетки b .

4. Используя приближение Брагга — Вильямса, вычислить аномальную теплоемкость бинарного сплава типа AB .

5. Вывести уравнение для нахождения степени дальнего порядка в бинарном сплаве типа AB , в котором отношение концентраций атомов различных сортов отлично от $1:1$. Использовать приближение Брагга — Вильямса. Найти соотношение между температурой фазового перехода и отношением концентраций. (Указание. Пусть полное число атомов A и B равно соответственно N_A и N_B и пусть $N_A < N_B$. При этом $x_A = N_A/(N_A + N_B) < < 1/2$. Степень дальнего порядка X определяется выражениями

$$\left[\begin{array}{c} A \\ a \end{array} \right] = \frac{N}{2} x_A (1 + X), \quad \left[\begin{array}{c} A \\ b \end{array} \right] = \frac{N}{2} x_A (1 - X),$$

$$\left[\begin{array}{c} B \\ a \end{array} \right] = \frac{N}{2} (x_B - x_A X), \quad \left[\begin{array}{c} B \\ b \end{array} \right] = \frac{N}{2} (x_B + x_A X),$$

где $x_B = 1 - x_A$ и $N = N_A + N_B$.)

6. Используя приближение Брагга — Вильямса и решеточную модель жидкости, найти свободную энергию и химический потенциал каждого из компонентов двухкомпонентного раствора. При этом учитывать взаимодействие только между ближайшими соседями. Обратить внимание на различие между случаями взаимной растворимости и нерастворимости.

7. Пусть каждый атом в кристалле может находиться в одном из r собственных состояний, которые будут обозначаться через σ , и пусть взаимодействие между атомом в состоянии σ' и его ближайшим соседом в состоянии σ'' дается выражением $u(\sigma', \sigma'')$. [Для простоты предположим, что $u(\sigma', \sigma'') = u(\sigma'', \sigma')$.] Такую систему можно рассматривать с помощью следующего приближенного метода, аналогичного методу Брагга — Вильямса. Если вероятность пребывания атома в состоянии σ есть $f(\sigma)$, а энергия взаимодействия

$$U = \frac{1}{2} N z \sum_{\sigma'} \sum_{\sigma''} u(\sigma', \sigma'') f(\sigma') f(\sigma''),$$

где z — число ближайших соседей, то энтропия в соответствии с (1.101) может быть представлена в виде

$$S = -Nk \sum_{\sigma} f(\sigma) \ln f(\sigma),$$

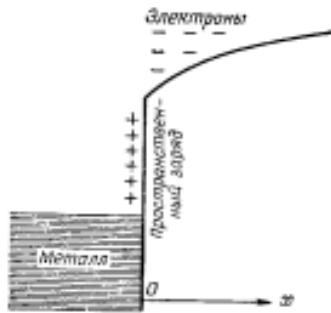
а функция $f(\sigma)$ должна быть такой, чтобы свободная энергия $F = -U - TS$ была минимальна. Найти для этого случая уравнение, определяющее $f(\sigma)$.

8. Применить метод, описанный в задаче 7, к модели Изинга, рассмотренной в § 1.

9. Электроны вырываются из металла и притягиваются к положительному заряду, индуцированному на поверхности, образуя некое распределение пространственного заряда вблизи поверхности металла (фиг. 119). Считая плотность электронов в этой области достаточно малой, показать, что она подчиняется соотношению

$$n(x) \sim (x_0 + x)^{-\frac{1}{2}},$$

где $n(x)$ — плотность электронов на расстоянии x от поверхности, а x_0 — константа.



Фиг. 119

10. Свободная энергия F раствора электролита как функция зарядов ионов e_α, e_β, \dots должна удовлетворять соотношению

$$\frac{\partial}{\partial e_\beta} \frac{\partial F}{\partial e_\alpha} = \frac{\partial}{\partial e_\alpha} \frac{\partial F}{\partial e_\beta}.$$

Показать, что функция $\psi_\alpha = \partial F / \partial e_\alpha$ [см. (5.23)], найденная в теории Дебая — Хюкеля [см. соотношение (5.28)], удовлетворяет приведенному равенству.

11. Пусть n -частичная функция распределения однокомпонентной жидкости описывается выражением (5.34). Показать, что $F_1(\mathbf{r})$ является плотностью числа частиц и что среднее значение $\langle U \rangle$ суммы парных взаимодействий

$$U = \sum_{i < j} \sum u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

имеет вид

$$\langle U \rangle = \frac{N^2}{2V} \int u(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где функция $g(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, определяемая соотношением

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^2 g(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2),$$

характеризует пространственную корреляцию двух частиц.

12. Пусть газ состоит из частиц, между которыми действуют центральные парные силы, так что потенциал взаимодействия равен

$$\sum_{i < j} \sum u(r_{ij}).$$

Показать, что в пределах применимости классической статистической механики давление такого газа определяется выражением

$$p = nkT - \frac{2\pi}{3} n^2 \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} g(r) r^3 dr;$$

здесь $g(r)$ — двухчастичная корреляционная функция, определенная в предыдущей задаче. [Указание. Совершить преобразование $r_i \rightarrow \alpha r_i$ всех координат в статистической сумме Q_N (3.19) и заменить производную Q_N по V производной по α . Получив таким образом формулу для p (теорема виртуала), соответствующим образом преобразовать ее.]

[Б]

13. Температура Нееля T_N для антиферромагнетиков определяется как критическая температура, ниже которой обе подрешетки обладают спонтанной намагниченностью, равной соот-

ветственно M_a и M_b . Найти температуру Нееля для модели Ван Флека, описанной в задаче 3. Использовать при этом приближение молекулярного поля.

14. Найти магнитную восприимчивость модели Ван Флека (см. задачи 3 и 13) при температурах $T < T_N$. Снова воспользоваться приближением молекулярного поля. (Намагниченности подрешеток ниже температуры Нееля разны по величине, но противоположны по направлению: $M_a = -M_b = M'$.) Обратить внимание на различие между случаями, когда внешнее поле H перпендикулярно и параллельно M' , чему соответствуют поперечная (χ_{\perp}) и продольная ($\chi_{||}$) восприимчивости.

15. Энергия спиновой модели Изинга в магнитном поле H , согласно (5.1), равна

$$\mathcal{H} = -g\mu_B H \sum_{j=1}^N \sigma_j - J \sum \sigma_i \sigma_j.$$

Если мы сможем представить статистическую сумму этой системы

$$Z_t = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{-\mathcal{H}/kT}$$

в форме функции от H и T , то из нее можно получить статистическую сумму бинарного сплава, рассмотренного в § 3, как функцию X и T . Объяснить эту взаимосвязь. (Будем называть r -атомами атомы A в подрешетке a или атомы B в подрешетке b и считать, что они соответствуют положительным спинам, а остальные атомы назовем w -атомами и будем отождествлять их с отрицательными спинами. Тогда Z_t будет большой статистической суммой если считать, что число положительных или отрицательных спинов неограниченно велико.)

16. Пусть система N изинговых спинов образует кольцо, как показано на фиг. 120. Предположим, что энергия такой системы есть

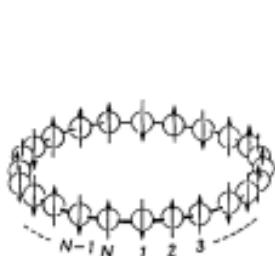
$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} \quad (\sigma_{N+1} \equiv \sigma_1),$$

(где σ_i , согласно предположению, принимает значения $+1$ и -1). Показать, что формула

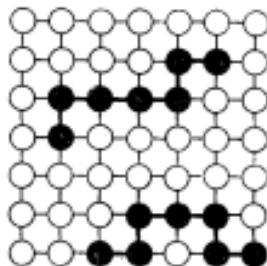
$$F = -NkT \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{J}{kT} \right)$$

является точным выражением для свободной энергии системы.

Найти соотношение между теплоемкостью и температурой. (Отметим, что $e^{\alpha\sigma_i\sigma_j} = \operatorname{ch} \alpha + \sigma_i\sigma_j \operatorname{sh} \alpha$.)



Фиг. 120



Фиг. 121

17. Рассмотреть раствор полимерных молекул *B* в растворителе, состоящем из молекул *A*. Пусть каждая молекула *B* является цепочкой, состоящей из *r* структурных единиц, соединенных последовательно и способных поворачиваться друг относительно друга. Предположим далее, что структурные единицы молекул *B* и молекул *A* имеют одинаковый размер, как представлено на фиг. 121. Показать, что число способов размещения полимерных молекул в *N* узлах приближенно равно

$$W = \frac{z^{N_2} (z-1)^{N_2(r-2)}}{N_2! \sigma^{N_2}} N^{-(r-1)N_2} r^{rN_2} \left\{ \frac{(N/r)!}{(N_2/r)!} \right\}^r,$$

где *N₁* — число молекул растворителя, *N₂* — число молекул растворенного вещества, так что *N* = *N₁* + *rN₂* — полное число узлов решетки (приближение Флори), *z* — число ближайших соседних узлов, *σ* — число, учитывающее симметрию и равное 2, если полимерная молекула симметрична относительно своего центра, и 1 в противном случае. Пользуясь приведенным выражением для *W*, найти энтропию смешения, которая может быть записана в виде

$$\Delta S = -k(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2),$$

где

$$\varphi_1 \equiv \frac{N_1}{N_1 + rN_2}, \quad \varphi_2 \equiv \frac{rN_2}{N_1 + rN_2}$$

— объемные концентрации растворителя и растворенного вещества.

18. Предположим, что положительный заряд равномерно распределен с плотностью *n₀e* и пусть в этой же области распределены электроны со средней плотностью *n₀*. При внесении в некоторую

точку среды (которую можно взять за начало координат) дополнительного заряда ze распределение электронов изменится. Вывести выражение для распределения электронов в следующих двух случаях: 1) температура настолько высока, что электронный газ невырожден, и 2) температура равна 0°K и электронный газ полностью вырожден. (В связи с тем что уравнение для определения распределения электронов оказывается нелинейным, рассмотреть его с помощью соответствующего линейного приближения.)

[B]

19. Согласно соответствию, упомянутому в задаче 15, статистическую сумму для бинарного сплава можно записать в виде

$$Z(X) = \sum_{(X)} \exp [\beta \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j] = W(X) \langle \exp (\beta A) \rangle,$$

где $\beta = v/2kT$. Здесь $\sum_{(X)}$ означает суммирование по значениям ± 1 каждого изингового спина σ_j при условии, что степень дальнего порядка есть X , а $\langle A \rangle$ представляет собой среднее, определяемое как

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{(X)} A(\sigma_1, \dots, \sigma_N)}{\sum_{(X)} 1} = \frac{\sum_{(X)} A(\sigma_1, \dots, \sigma_N)}{W(X)},$$

где $W(X) = \sum_X 1$. Вычислить $\ln Z(X)$ с точностью до членов порядка β^2 , разлагая выражение $\langle \exp (\beta A) \rangle$ по степеням β и вычисляя $\langle A^n \rangle$ простейшим образом (почленно), а затем найти приближенную величину температуры T_C перехода порядок — беспорядок (приближение Кирквуда).

20. Один из способов усовершенствования приближения молекулярного поля для спиновой модели Изинга состоит в следующем: явно учитывается лишь взаимодействие одного из спинов с окружающими его z спинами $\sigma_1, \dots, \sigma_z$, т. е. $J\sigma_0 \sum \sigma_j$, а все остальные взаимодействия в системе учитываются путем введения молекулярного поля H' , действующего на z спинов $\sigma_1, \dots, \sigma_z$. Таким образом, энергия $z + 1$ спинов предполагается равной

$$\mathcal{H}_{z+1} = -\mu_0 H \sigma_0 - \mu_0 (H + H') \sum_{j=1}^z \sigma_j - J \sum_{j=1}^z \sigma_0 \sigma_j.$$

Молекулярное поле H' должно определяться из условия $\bar{\sigma}_0 = \bar{\sigma}_j$, т. е. из условия равенства средних значений спина σ_0 и спина σ_j

($j = 1, 2, \dots, z$) (условие самосогласованности). Найти таким методом точку Кюри T_C для спиновой модели Изинга (приближение Бете).

21. Найти среднее число пар соседей в спиновой модели Изинга, используя приближение Бете, описанное в предыдущей задаче. Обозначим числа пар типов «++», «—» и «+—» соответственно через \bar{N}_{++} , \bar{N}_{--} и \bar{N}_{+-} . Показать, что для этих чисел выполняется следующее соотношение:

$$\frac{\bar{N}_{+-}}{\bar{N}_{++}\bar{N}_{--}} = 4e^{-4J/kT}.$$

22. Для газа s -частичная функция распределения $F_s(s) = F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$, определенная соотношением (5.34), удовлетворяет условию

$$\lim_{\text{Все } |\mathbf{r}_{ij}| \rightarrow \infty} F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = v^{-s},$$

где $v^{-1} = N/V$ — плотность числа частиц. Можно положить

$$F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = v^{-s} g_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$$

и разложить функцию g по степеням v^{-1}

$$g_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = g_s^{(0)} + v^{-1} g_s^{(1)} + v^{-2} g_s^{(2)} + \dots$$

При этом в принципе можно вычислить последовательно все члены разложения с помощью уравнения, полученного в примере 4. Доказать это утверждение, применить его к формуле для давления, приведенной в задаче 12, и найти выражения для второго и третьего вириального коэффициентов.

РЕШЕНИЯ

1. Согласно (5.15) $E = -\frac{1}{2}zNjX^2$, откуда для теплоемкости получаем

$$C = -zNjX \frac{dX}{dT}. \quad (1)$$

Далее из (5.18) имеем

$$\operatorname{th}\left(\frac{T_C}{T} X\right) = X. \quad (2)$$

Дифференцируя соотношение (2) по T , находим

$$\frac{1}{\operatorname{ch}^2(T_C X/T)} \left(-\frac{T_C}{T^2} X + \frac{T_C}{T} \frac{dX}{dT} \right) = \frac{dX}{dT}.$$