

($j = 1, 2, \dots, z$) (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

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

Сделаем подстановку $T_C X/T = x$; тогда

$$\frac{dX}{dT} = -\frac{x}{T} \frac{1}{\operatorname{ch}^2 x - (T_C/T)}. \quad (3)$$

Следовательно, с помощью равенства $zJ = kT_C$ теплоемкость (1) можно выразить через x

$$C = \frac{Nkx^2}{\operatorname{ch}^2 x - (x/\operatorname{th} x)}, \quad (4)$$

а соотношение (2) принимает вид

$$\frac{T}{T_C} = \frac{\operatorname{th} x}{x}. \quad (5)$$

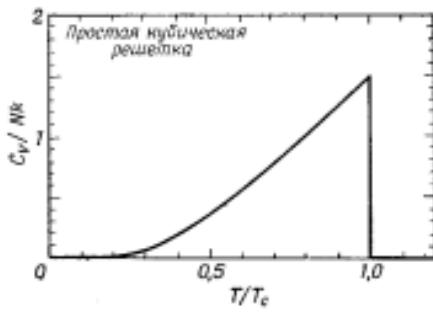
Соотношения (4) и (5) определяют в параметрической форме C как функцию T/T_C . Точка $x = 0$ соответствует $T = T_C$, а $x \rightarrow \infty$ соответствует $T \rightarrow 0$.

В частности, при T , близких к T_C , можно в соотношении (2) разложить гиперболический тангенс в ряд. При этом получаем

$$\frac{1}{3} \left(\frac{T_C}{T} \right)^3 X^2 + \dots = \frac{T_C}{T} - 1,$$

или

$$\begin{aligned} X^2 &= 3 \left(\frac{T_C}{T} - 1 \right) + \dots = \\ &= 3 \frac{T_C - T}{T_C} + \dots \end{aligned} \quad (6)$$



Подставляя найденное выражение для X в соотношение (1), находим

$$C(T \rightarrow T_C - 0) = \frac{3}{2} \frac{zNJ}{T_C} = \frac{3}{2} Nk; \quad (7)$$

при $T > T_C$ величина X равна нулю; следовательно, при этом обращается в нуль и теплоемкость C . Таким образом, изменение теплоемкости происходит скачкообразно, как показано на фиг. 122 для простой кубической решетки. При низких температурах $T \ll T_C$ ($x \rightarrow \infty$) соотношение (5) может быть записано в виде $x \sim T_C/T$. В этом случае в соотношении (4) можно пренебречь членом $x/\operatorname{th} x$ по сравнению с $\operatorname{ch}^2 x$; тогда

$$C \approx 4Nkx^2 e^{-2x} = 4Nk \left(\frac{T_C}{T} \right)^2 e^{-2T_C/T}. \quad (8)$$

Отсюда видно, что C быстро стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Изменение энтропии можно получить, интегрируя C/T по T . Замечая,

что $x = 1$ при $T = 0$, получаем, воспользовавшись соотношением (1):

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C}{T} dT = -zUJ \int_{T=0}^T \frac{X}{T} dX.$$

Окончательное изменение энтропии находим, представив с помощью (2) T в виде функции от X

$$\begin{aligned} S(T) - S(0) &= \int_0^T \frac{C}{T} dT = -zNJ \int_{T=0}^T \frac{X}{T} dX = \\ &= z \frac{NJ}{T_C} \int_X^1 \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+X}{1-X} \right) dX = \\ &= \frac{1}{2} Nk [(1+X) \ln (1+X) + (1-X) \ln (1-X)]_X^1 = \\ &= \frac{1}{2} Nk \{2 \ln 2 - (1+X) \ln (1+X) - (1-X) \ln (1-X)\} = \\ &= -Nk \left\{ \frac{1}{2} (1+X) \ln \frac{1}{2} (1+X) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (1-X) \ln \frac{1}{2} (1-X) \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

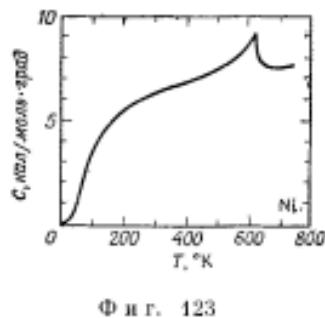
Здесь X следует рассматривать как функцию от T в соответствии с соотношением (2). В частности, получаем

$$S(T > T_C) - S(0) = Nk \ln 2. \quad (10)$$

Это и есть искомый результат.

З а м е ч а н и е 1. Из равенства $E = -1/2zNJX^2$ и из выражения (9) для S можно найти свободную энергию F в виде функции от T и X и определить из условия $(\partial F / \partial X)_T = 0$ равновесное значение X (см. пример 2). Фактически это соответствует методу Брэгга — Вильямса (см. § 2).

З а м е ч а н и е 2. Рассмотренная здесь аномальная теплоемкость при учете вкладов от других степеней свободы дает наблюдаемую теплоемкость реальных веществ. На фиг. 123 приводится экспериментальная кривая $C(T)$ для никеля.



Фиг. 123

2. Если принять, что молекулярное поле определяется как

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} + q\mathbf{M}, \quad (1)$$

то намагниченность \mathbf{M} параллельна \mathbf{H}' , а ее величина определяется соотношением (9) примера 1. Так как спонтанная намагниченность, как известно, есть значение M при $H \approx 0$, мы имеем

$$M = n\mu_B S B_S \left(q \frac{g\mu_B S M}{kT} \right). \quad (2)$$

Представляя B_S в виде ряда [см. гл. 2, задача 9, соотношение (4)]

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S} x - \frac{1}{45} \frac{(S+1)\{(S+1)^2 + S^2\}}{2S^3} x^3 + \dots, \quad (3)$$

перепишем выражение (2) в виде

$$M = \frac{a}{T} M - \frac{b}{T^3} M^3 + \dots. \quad (4)$$

Следовательно, отличным от нуля решением является

$$M^2 \approx \frac{T^3}{b} \left(\frac{a}{T} - 1 \right) \approx \frac{T_C^3}{b} (T_C - T), \quad (5)$$

или

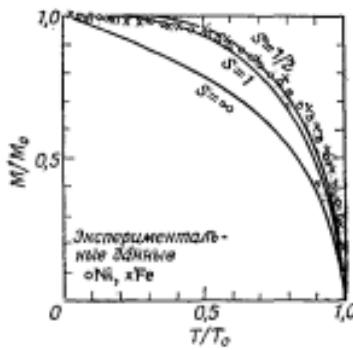
$$M \sim A \sqrt{T_C - T}, \quad A = \frac{T_C}{\sqrt{b}},$$

где мы положили $a = T_C$. Мы видим из (5), что T_C является ферромагнитной точкой Кюри и что это соотношение применимо только при $T < T_C$. С другой стороны, при $x \gg 1$ имеем $B_S(x) = 1 - -(1/S) e^{-x/S}$. Следовательно, при $T \rightarrow 0$ можно приближенно записать выражение (2) следующим образом:

$$M = M_0 \left\{ 1 - \frac{1}{S} \exp \left(- \frac{g\mu_B}{kT} qM_0 \right) \right\}. \quad (6)$$

Здесь $M_0 = n\mu_B S$ соответствует намагниченности насыщения при абсолютном нуле.

Замечание. На фиг. 124 приведены кривые зависимости



Фиг. 124

вычисленной величины M/M_0 от T/T_C для трех случаев: $S = 1/2$, $S = 1$, $S \rightarrow \infty$. Общий вид экспериментально полученной кривой зависимости M/M_0 от T/T_C для Ni и Fe близок к кривой $S = 1/2$.

Однако при самых низких температурах экспериментальные данные описываются не выражением (6), а формулой

$$M = M_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right],$$

которая может быть получена для ферромагнетика в приближении спиновых волн (см. гл. 2, замечание к решению задачи 19).

3. Будем придерживаться метода решения, использованного в примере 1 и задаче 2. Обозначим намагниченности подрешеток *a* и *b* соответственно через M_a и M_b , так что

$$\mathbf{M}_a = \frac{n}{2} n g \mu_B \mathbf{S}_a, \quad \mathbf{M}_b = \frac{n}{2} n g \mu_B \mathbf{S}_b, \quad (1)$$

где *n* — число атомов в единице объема. Записывая молекулярное поле в подрешетках *a* и *b* в виде

$$\mathbf{H}'_a = \mathbf{H} - q_2 \mathbf{M}_a - q_1 \mathbf{M}_b, \quad \mathbf{H}'_b = \mathbf{H} - q_2 \mathbf{M}_b - q_1 \mathbf{M}_a, \quad (2)$$

получаем следующие выражения для намагниченности подрешеток:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_a &= \frac{n}{2} g \mu_B \mathbf{S}_a = \frac{n}{2} \frac{(g \mu_B)^2}{3kT} S(S+1) \mathbf{H}'_a = \\ &= \frac{C}{2T} (\mathbf{H} - q_2 \mathbf{M}_a - q_1 \mathbf{M}_b), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_b &= \frac{n}{2} g \mu_B \mathbf{S}_b = \frac{n}{2} \frac{(g \mu_B)^2}{3kT} S(S+1) \mathbf{H}'_b = \\ &= \frac{C}{2T} (\mathbf{H} - q_1 \mathbf{M}_a - q_2 \mathbf{M}_b), \\ C &= n (g \mu_B)^2 \frac{S(S+1)}{3k}, \end{aligned} \quad (4)$$

они аналогичны выражению (5) в решении примера 1. Из (3) и (4) находим для полной намагниченности

$$\mathbf{M} = \frac{C}{T} \mathbf{H} - \frac{C}{2T} (q_1 + q_2) (\mathbf{M}_a + \mathbf{M}_b) = \frac{C}{T} \mathbf{H} - \frac{C}{2T} (q_1 + q_2) \mathbf{M},$$

или

$$\mathbf{M} = \frac{C}{T+\theta} \mathbf{H}, \quad \text{где} \quad \theta = \frac{1}{2} (q_1 + q_2) C.$$

Здесь использованы обозначения

$$q_1 = \frac{2z_1 |J_1|}{1/2 n g^2 \mu_B^2}, \quad q_2 = \frac{2z_2 |J_2|}{1/2 n g^2 \mu_B^2},$$

где z_1 и z_2 — числа ближайших соседей, принадлежащих соответственно другой и той же самой подрешетке, а J_1 и J_2 — обменные энергии для этих подрешеток.

З а м е ч а н и е. Сравним (5) с законом Кюри — Вейсса, т. е. с уравнением (6) в решении примера 1. Спины антиферромагнетика стремятся ориентироваться антипараллельно, в результате чего восприимчивость в этом случае меньше величины C/T , получающейся из закона Кюри.

4. Будем следовать методу, использованному при решении примера 2 и задачи 1. Из соотношений (2) и (7) в решении примера 2 имеем

$$C = \frac{dE}{dT} = -\frac{1}{2} zNvX \frac{dX}{dT}, \quad (1)$$

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

Полагая $zv/2k = T_C$, перепишем соотношение (2) в виде

$$\frac{T_C}{T} X = \frac{1}{2} \ln \frac{1+X}{1-X}, \quad \text{или} \quad \operatorname{th}\left(\frac{T_C}{T} X\right) = X. \quad (3)$$

Подставляя $v/2$ вместо J в соотношения (1) и (2) в решении задачи 1, получаем соотношения (1) и (3). Следовательно, поведение теплоемкости соответствует кривой на фиг. 122. Фазовый переход при $T = T_C$ является фазовым переходом второго рода, так как в этой точке происходит скачок теплоемкости.

5. Из определения X (см. указание) вытекает, что $X = 0$ соответствует полностью неупорядоченному состоянию, а $X = 1$ — полностью упорядоченному. Будем следовать методу решения, предложенному в примере 2. Для энергии E по аналогии с соотношением (2) примера 2 получаем

$$\begin{aligned} E &= v_{AA} \left[\begin{array}{cc} A & A \\ a & b \end{array} \right] + v_{AB} \left\{ \left[\begin{array}{cc} A & B \\ a & b \end{array} \right] + \left[\begin{array}{cc} B & A \\ a & b \end{array} \right] \right\} + v_{BB} \left[\begin{array}{cc} B & B \\ a & b \end{array} \right] = \\ &= v_{AA} \frac{1}{2} zN x_A^2 (1 - X^2) + v_{AB} \frac{1}{2} zN \{x_A (1 + X) (x_B + x_A X) + \\ &\quad + x_A (1 - X) (x_B - x_A X)\} + v_{BB} \frac{1}{2} zN (x_B^2 - x_A^2 X^2) = \\ &= \frac{1}{2} zN \{v_{AA} x_A^2 + 2v_{AB} x_A x_B + v_{BB} x_B^2\} - zN x_A^2 v X^2. \end{aligned} \quad (1)$$

С другой стороны, энтропия равна

$$\begin{aligned} S &= k \ln \frac{[a]!}{\left[\begin{array}{c} A \\ a \end{array} \right]! \left[\begin{array}{c} B \\ a \end{array} \right]!} \frac{[b]!}{\left[\begin{array}{c} A \\ b \end{array} \right]! \left[\begin{array}{c} B \\ b \end{array} \right]!} = \\ &= k \ln \frac{(N/2)!}{\frac{1}{2} N x_A (1 + X)! \frac{1}{2} N (x_B - x_A X)!} \frac{(N/2)!}{\frac{1}{2} N x_A (1 - X)! \frac{1}{2} N (x_B + x_A X)!} = \\ &= -\frac{1}{2} N k \{x_A (1 + X) \ln x_A (1 + X) + (x_B - x_A X) \ln (x_B - x_A X) + \\ &\quad + x_A (1 - X) \ln x_A (1 - X) + (x_B + x_A X) \ln (x_B + x_A X)\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Используя условие

$$\frac{\partial (E - TS)}{\partial X} = 0,$$

находим уравнение для определения X :

$$\frac{z x_A v}{k T} X = \frac{1}{4} \ln \left(\frac{1+X}{1-X} \frac{x_B + x_A X}{x_B - x_A X} \right); \quad (3)$$

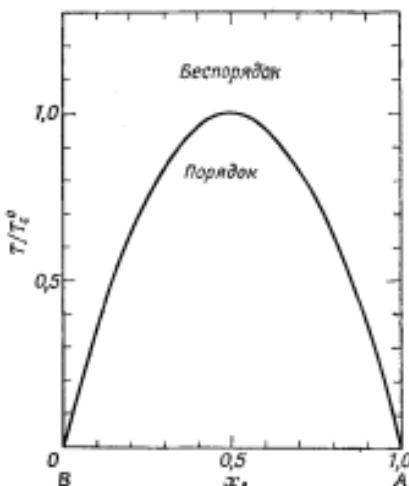
запишем его в виде

$$\frac{X}{x_B + x_A X^2} = \operatorname{th} \frac{2 z x_A v}{k T} X = \operatorname{th} \left(\frac{4 x_A T_C^0}{T} X \right). \quad (4)$$

В окрестности $X=0$ его можно приближенно представить в форме

$$X \left\{ \frac{4 x_A T_C^0}{T} - \frac{1}{x_B} \right\} - X^3 \left\{ - \frac{x_A}{x_B^2} + \frac{1}{3} \left(\frac{4 x_A T_C^0}{T} \right)^3 \right\} + \dots = 0, \quad (5)$$

где $T_C^0 = zv/2k$ — точка фазового перехода при $x_A = x_B = 1/2$.



Фиг. 125

В общем случае фазовый переход осуществляется при такой температуре, при которой происходит изменение знака коэффициента у первого члена в (5); следовательно,

$$T_C = 4 x_A x_B T_C^0 = 4 x_A (1 - x_A) T_C^0.$$

Температура T_C имеет максимум при $x_A = 1/2$, как показано на фиг. 125.

Замечание. Кривая на фиг. 125 представляет собой диаграмму фазового перехода порядок — беспорядок. В связи с тем что коэффициент при X^3 в соотношении (5) положителен при $T < T_C$, ибо

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \left(\frac{4x_A T_C^0}{T} \right)^3 - \frac{x_A}{x_B^3} &> \frac{1}{3} \left(\frac{4x_A T_C^0}{T_C} \right)^3 - \frac{x_A}{x_B^3} = \\ &= \frac{1}{3} \frac{1}{x_B^3} - \frac{x_A}{x_B^3} = \frac{1 - 3x_A x_B}{3x_B^3} > \frac{1/4}{3x_B^3} > 0, \end{aligned}$$

при температурах ниже T_C уравнение имеет ненулевые решения для X .

6. Пусть число ближайших соседних узлов данного узла равно z , а число молекул типа A и B равно соответственно N_A и N_B . Тогда, согласно допущению, полная энергия равна

$$E = v_{AA} N_{AA} + v_{AB} N_{AB} + v_{BB} N_{BB}, \quad (1)$$

где N_{AA} , N_{AB} и N_{BB} — числа ближайших пар типа AA , AB и BB , а v_{AA} , v_{AB} и v_{BB} — энергии этих пар. В приближении Брагга — Вильямса предполагается [см. (5.14)], что

$$\begin{aligned} N_{AA} &= \frac{1}{2} z N_A \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad N_{BB} = \frac{1}{2} z N_B \frac{N_B}{N_A + N_B}, \\ N_{AB} &= z N_A \frac{N_B}{N_A + N_B}, \end{aligned}$$

так что соотношение (1) принимает вид

$$E = \frac{z}{2} \frac{1}{N_A + N_B} \{v_{AA} N_A^2 + 2v_{AB} N_A N_B + v_{BB} N_B^2\}. \quad (2)$$

Когда компоненты A и B разделены, энергия определяется выражением

$$E_0 = \frac{1}{2} z v_{AA} N_A + \frac{1}{2} z v_{BB} N_B. \quad (3)$$

Подставляя его в (2), получаем

$$E = E_0 - z v \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}, \quad v = \frac{1}{2} (v_{AA} + v_{BB}) - v_{AB}. \quad (4)$$

В этом приближении энтропия равна

$$S = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = -k \left\{ N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right\} \quad (5)$$

[см. (5.11)], а свободная энергия определяется как

$$F = E_0 - N z v x_A x_B + N k T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (6)$$

где $N = N_A + N_B$.

Отсюда можно вывести выражения для химических потенциалов μ_A и μ_B :

$$\begin{aligned}\mu_A &= \frac{\partial F}{\partial N_A} = \frac{1}{2} zv_{AA} - zvx_B^2 + kT \ln x_A, \\ \mu_B &= \frac{\partial F}{\partial N_B} = \frac{1}{2} zv_{BB} - zvx_A^2 + kT \ln x_B.\end{aligned}\quad (7)$$

Если $v > 0$, т. е. если молекулы разных сортов сближаются легче, чем одинаковые, то энергия убывает при смешении. Кроме того, состояние смеси стабилизируется из-за возрастания энтропии при смешении; в этом случае A и B будут смешиваться при любых температурах.

Если $v < 0$, т. е. если молекулы одного сорта имеют большее сродство, то энергия смеси возрастает при смешении. Стабильность смеси в этом случае обусловливается возрастанием энтропии при смешении, однако влияние этого фактора убывает при понижении температуры. Следовательно, раствор определенной концентрации устойчив лишь при температурах, лежащих выше некоторой критической точки, ниже которой раствор разделяется на две фазы.

Вводя x с помощью соотношений

$$x_A = \frac{1}{2}(1+x), \quad x_B = \frac{1}{2}(1-x), \quad (8)$$

можно преобразовать (6) к следующему виду

$$\begin{aligned}F = E_0 - \frac{1}{4} N z v (1 - x^2) + \\ + N k T \left\{ \frac{1}{2}(1+x) \ln \frac{1}{2}(1+x) + \frac{1}{2}(1-x) \ln \frac{1}{2}(1-x) \right\}.\end{aligned}\quad (9)$$

Это выражение имеет такой же вид, как и выражение (4) в решении примера 2. График зависимости F от x при $v < 0$ очень похож на кривую, изображенную на фиг. 114. Если

$$T < T_C \equiv \frac{z|v|}{2k}, \quad (10)$$

то на кривой $F(x)$ имеются два минимума при $x = \pm x'$. Обозначим через (x'_A, x'_B) и (x''_A, x''_B) значения концентрации обоих компонентов раствора при этих значениях x . При этих концентрациях раствор разделяется на две фазы. Если же $T > T_C$, то компоненты смешиваются в любых соотношениях. Функциональную зависимость x' от T можно найти, исходя из условия минимума свободной энергии (9); эта зависимость совпадает по форме с соотношением (7) в решении примера 2.

Замечание 1. Раствор, энтропия смешения которого соответствует выражению (5), согласно Хильдебранду, называется *регулярным*.

Замечание 2. В случае твердого раствора (cristalline mixture) при $v > 0$ возможно существование упорядоченной решетки, как это было рассмотрено в примере 2.

Замечание 3. Рассмотрение жидкости с помощью решеточной модели может показаться нереалистичным. Хотя такое возражение в общем случае совершенно справедливо, наш подход вполне допустим, пока мы рассматриваем только явления смешения.

7. Для простоты предположим, что взаимодействие $u(\sigma', \sigma'')$ симметрично относительно перестановки σ' и σ'' и что все атомы одинаковы. Вариация свободной энергии при вариации f на величину δf есть

$$\begin{aligned} \delta F = & \delta U - T \delta S = \\ & = \frac{1}{2} Nz \sum_{\sigma'} \sum_{\sigma''} u(\sigma', \sigma'') \{ f(\sigma') \delta f(\sigma'') + f(\sigma'') \delta f(\sigma') \} + \\ & + NkT \sum_{\sigma} \delta f(\sigma) \ln f(\sigma) + NkT \sum_{\sigma} \delta f(\sigma) = \\ & = Nz \sum_{\sigma'} \sum_{\sigma''} u(\sigma', \sigma'') f(\sigma'') \delta f(\sigma') + NkT \sum_{\sigma'} \ln f(\sigma') \delta f(\sigma'), \quad (1) \end{aligned}$$

где использовано условие симметрии $u(\sigma', \sigma'') = u(\sigma'', \sigma')$ и условие нормировки

$$\sum_{\sigma} \delta f = 0. \quad (2)$$

Равновесное значение f определяется из условия

$$\delta F + A \sum_{\sigma'} \delta f(\sigma') = 0, \quad (3)$$

где A — множитель Лагранжа. Подставляя (1) в (3), получаем

$$z \sum_{\sigma''} u(\sigma', \sigma'') f(\sigma'') + kT \ln f(\sigma') + a = 0 \quad \left(a = \frac{A}{N} \right),$$

или

$$f(\sigma') = C \exp \left[-\frac{z}{kT} \sum_{\sigma''} u(\sigma', \sigma'') f(\sigma'') \right], \quad (4)$$

где C — нормировочная постоянная. Это и есть искомое уравнение.

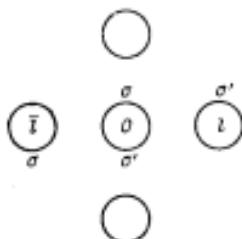
Замечание 1. Если не предполагать симметричности и, то расчет проводится следующим образом. Выбирая один атом в качестве центрального и обозначая его индексом 0, а его соседей — индексом l , запишем энергию взаимодействия в виде

$$U = \frac{1}{2} N \sum_{l=1}^z \sum_{\sigma_0 \sigma_l} u_{0l} (\sigma_0, \sigma_l) f(\sigma_0) f(\sigma_l),$$

так как, вообще говоря, взаимодействие зависит от направления линии, соединяющей соседние пары, и от их внутреннего состояния. При варьировании получаем

$$\delta U = \frac{1}{2} N \sum_{l=1}^z \sum_{\sigma_0 \sigma_l} u_{0l} (\sigma_0, \sigma_l) \{f(\sigma_l) \delta f(\sigma_0) + f(\sigma_0) \delta f(\sigma_l)\}. \quad (5)$$

Если все узлы кристалла эквивалентны, то он обладает симметрией инверсии. Обозначим через \bar{l} узел, полученный из узла l



Фиг. 126

путем инверсии (фиг. 126); тогда $u_{0l} (\sigma, \sigma') = u_{0\bar{l}} (\sigma', \sigma)$. Следовательно, выражение (5) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \delta U &= \frac{1}{2} N \left\{ \sum_{l=1}^z \sum_{\sigma \sigma'} u_{0l} (\sigma, \sigma') f(\sigma') \delta f(\sigma) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{l=1}^z \sum_{\sigma \sigma'} u_{0l} (\sigma', \sigma) f(\sigma') \delta f(\sigma) \right\} = \\ &= \frac{1}{2} N \left\{ \sum_{l=1}^z \sum_{\sigma \sigma'} [u_{0l} (\sigma, \sigma') f(\sigma') + u_{0\bar{l}} (\sigma, \sigma') f(\sigma')] \delta f(\sigma) \right\} = \\ &= N \sum_{l=1}^z u_{0l} (\sigma, \sigma') f(\sigma') \delta f(\sigma). \end{aligned}$$

Отметим, что суммирование по \bar{l} эквивалентно суммированию по \bar{l}' . Отсюда можно получить выражение для f :

$$f(\sigma) = C \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_{l=1}^z u_{0l}(\sigma, \sigma') f(\sigma') \right], \quad (6)$$

которое является обобщением выражения (4).

З а м е ч а н и е 2. Описанный метод применим к случаю непрерывного распределения состояний атомов или молекул. При этом нужно только заменить суммирование интегрированием по состояниям. В качестве примера можно назвать вращательный фазовый переход. В ряде молекулярных кристаллов молекулы начинают вращаться при температурах выше некоторой критической, в результате чего наблюдается аномальная теплоемкость, так же как и в сплавах типа AB .

8. Модель Изинга представляет собой частный случай системы, рассмотренной в предыдущей задаче, где σ может принимать только два значения: $+1$ и -1 , а взаимодействие задано в явном виде

$$u(\sigma, \sigma') = -J\sigma\sigma'. \quad (1)$$

Любая функция $f(\sigma)$ от σ может принимать только два значения: $f(1)$ и $f(-1)$. При этом мы можем представить ее в виде

$$f(\sigma) = \frac{1}{2} \{f(1) + f(-1)\} + \sigma \frac{1}{2} \{f(1) - f(-1)\} = a + b\sigma.$$

Следовательно, решение предыдущей задачи для вероятности $f(\sigma)$ можно записать как

$$f(\sigma) = \frac{1}{2} (1 + X\sigma); \quad (2)$$

тогда вместо соотношения (4) в предыдущем решении мы получаем

$$\frac{1}{2} (1 + X\sigma) = C \exp \left[-\frac{zJ}{2kT} \sum_{\sigma'} \sigma\sigma' (1 + X\sigma') \right] = C \exp \left\{ \frac{zJ\sigma}{kT} X \right\}, \quad (3)$$

где использованы тождества $\sum_{\sigma'} \sigma' = 0$, $\sum_{\sigma'} (\sigma')^2 = \sum 1 = 2$. Из соотношения (3) следует

$$\sum_{\sigma} \frac{1}{2} (1 + X\sigma) = 1 = C (e^{zJX/kT} + e^{-zJX/kT}),$$

$$\sum_{\sigma} \frac{1}{2} \sigma (1 + X\sigma) = X = C (e^{zJX/kT} - e^{-zJX/kT}),$$

или

$$X = \operatorname{th} \left(\frac{zJX}{kT} \right),$$

т. е. результат, совпадающий с (5.9).

9. Положим $x = 0$ на поверхности металла и обозначим через $\varphi(x)$ электрический потенциал. Если вне металла электронный газ настолько разрежен, что его можно рассматривать в рамках классической теории, то плотность электронов в точке x описывается выражением

$$n(x) = n_0 e^{e\varphi(x)/kT} = n_0 e^{-V/kT}, \quad (1)$$

где предполагается, что на поверхности потенциал равен нулю. Потенциальная энергия электрона равна $V(x) = -e\varphi(x)$. Величина $V(x)$ возрастает при увеличении x от 0 до ∞ . При этом $V(\infty) = \infty$, так как $n(\infty) = 0$, и $V'(\infty) = 0$, так как электрическое поле должно обращаться в нуль при $x \rightarrow \infty$.

Уравнение (5.21) для φ

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 4\pi en(x) = 4\pi en_0 e^{e\varphi(x)/kT}$$

можно переписать в виде уравнения для V :

$$V'' = -4\pi e^2 n_0 e^{-V/kT}. \quad (2)$$

Умножая обе части этого уравнения на V' и интегрируя с учетом приведенных выше граничных условий, получаем

$$\frac{1}{2} (V')^2 = 4\pi n_0 e^2 k T e^{-V/kT},$$

откуда следует

$$V' = (8\pi n_0 e^2 k T)^{1/2} e^{-V/2kT}.$$

Повторное интегрирование полученного выражения дает

$$e^{V/2kT} = \left(\frac{2\pi n_0 e^2}{kT} \right)^{1/2} (x + x_0). \quad (3)$$

Так как мы предположили, что $V(0) = 0$, то, подставляя $x = 0$ в (3), находим постоянную интегрирования x_0

$$x_0 = \left(\frac{kT}{2\pi n_0 e^2} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Тогда соотношение (3) можно записать в виде

$$e^{V/2kT} = \frac{x}{x_0} + 1,$$

откуда

$$V = 2kT \ln \frac{x+x_0}{x_0}. \quad (5)$$

Подстановка этого выражения в (4) дает

$$n(x) = n_0 \left(\frac{x_0}{x+x_0} \right)^2. \quad (6)$$

Замечание. Постоянная x_0 совпадает с дебаевским радиусом (см. замечание к примеру 3).

10. Из (5.28) имеем

$$\frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial e_\beta} = -\frac{e_\alpha}{D} \frac{d}{dx} \left(\frac{x}{1+xa} \right) \frac{\partial x}{\partial e_\beta}. \quad (1)$$

Дифференцируя по e_β величину

$$x^2 = \frac{4\pi}{DkTV} \sum_y e_y^2$$

[см. (5.25)], получаем

$$\frac{\partial x}{\partial e_\beta} = \frac{1}{2x} \frac{\partial x^2}{\partial e_\beta} = \frac{4\pi e_\beta}{x D k T V}.$$

Подставляя это выражение в (1), сразу видим, что производная $\partial \Phi_\alpha / \partial e_\beta$ симметрична относительно перестановки индексов α и β , т. е.

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

Замечание. Интегрирование в выражении (5.29) при вычислении $F_{\text{зл}}$ можно проводить только при выполнении доказанного соотношения симметрии. Если при использовании какого-либо приближенного метода оказывается, что это соотношение не выполняется, то такой метод не может быть удовлетворительным (см., например, книгу Фаулера и Гуггенгейма [2]).

11. Плотность числа частиц n в точке r есть средняя величина от

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i).$$

С учетом симметрии функции $F_N(N)$ относительно перестановки координат r_1, \dots, r_N среднюю плотность можно вычис-

лить следующим образом:

$$\begin{aligned}
 n = \langle n(\mathbf{r}) \rangle &= \int \cdots \int \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) F_N(N) d\{N\} = \\
 &= N \int \cdots \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) F_N(N) d\{N\} = \\
 &= N \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int \cdots \int F_N(N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \\
 &= \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 F_1(\mathbf{r}_1) = F_1(\mathbf{r}). \tag{1}
 \end{aligned}$$

В случае жидкости n является константой, не зависящей от \mathbf{r} , откуда получаем, что $F_1(\mathbf{r})$ не зависит от \mathbf{r} . Совершенно аналогичным образом вычисляется среднее значение потенциала взаимодействия

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

В связи с тем что суммирование дает $\binom{N}{2}$ членов одинакового вида, имеем

$$\begin{aligned}
 \langle U \rangle &= \int \cdots \int \sum_{i < j} \sum u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) F_N(N) d\{N\} = \\
 &= \binom{N}{2} \int \int u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int \cdots \int F_N(N) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N = \\
 &= \frac{1}{2} \int \int u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{2}
 \end{aligned}$$

Заменяя $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ на $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2)$, получаем

$$\langle nn' \rangle \equiv \left\langle \sum_i \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) dv \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) dv' \right\rangle = F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dv dv'. \tag{3}$$

Таким образом, мы нашли среднее значение произведения числа частиц в элементе объема dv в окрестности точки \mathbf{r} на число частиц в элементе dv' в окрестности точки \mathbf{r}' . Отсюда следует, что выражение

$$\frac{F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dv'}{F_1(\mathbf{r})} = \frac{F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dv'}{n}$$

определяет математическое ожидание числа частиц в элементе объема dv' при условии, что одна частица находится в точке \mathbf{r} . В случае жидкости при достаточно больших значениях $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ эта величина становится равной ndv' , откуда

$$\lim_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty} F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^2.$$

Следовательно, функцию g , описывающую пространственную корреляцию частиц, можно определить соотношением

$$F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^2 g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}). \quad (4)$$

Из предельного соотношения для r_2 , приведенного выше, следует

$$\lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} g(\mathbf{r}) = 1.$$

С помощью функции g соотношение (2) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 n^2 \int u(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 = \\ &= \frac{1}{2} V n^2 \int u(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{N^2}{2V} \int u(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5)$$

12. Совершая преобразование, рекомендованное в указании, получаем

$$\begin{aligned} Q_N &= \frac{1}{N!} \int \cdots \int_V \exp \left\{ -\frac{1}{kT} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right\} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \frac{a^{3N}}{N!} \int \cdots \int_V \exp \left\{ -\frac{1}{kT} U(a\mathbf{r}'_1, \dots, a\mathbf{r}'_N) \right\} d\mathbf{r}'_1 \dots d\mathbf{r}'_N. \end{aligned} \quad (1)$$

Так как $V = a^3 V'$, мы имеем

$$\frac{\partial Q_N}{\partial V} = \left[\frac{\partial Q_N / \partial a}{\partial V / \partial a} \right]_{a=1} = \left[\frac{\partial Q_N / \partial a}{3V/a} \right]_{a=1} = \frac{1}{3V} \left[\frac{\partial Q_N}{\partial a} \right]_{a=1}. \quad (2)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_N}{\partial V} &= \frac{N}{V} Q_N - \frac{1}{3N!V} \int \cdots \int \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N \frac{\partial U}{\partial r_i} \cdot \mathbf{r}_i e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \frac{N}{V} Q_N - \frac{1}{3kTN!V} \int \cdots \int \sum_{i < j} r_{ij} \frac{du}{dr_{ij}} e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \end{aligned} \quad (3)$$

где во второй строчке использовано выражение

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

Подставляя в (3) нормированную функцию распределения (5.37)

$$F_N(N) = \frac{1}{Q_N N!} e^{-U/kT}$$

и используя определение (5.34), получаем

$$\begin{aligned} p &= kT \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = nkT - \frac{1}{3V} \int \dots \int \sum_{i < j} r_{ij} \frac{du}{dr_{ij}} F_N(N) d\{N\} = \\ &= nkT - \frac{1}{6V^2} \int \int dr_1 dr_2 r_{12} \frac{du}{dr_{12}} F_2(r_1, r_2) = \\ &= nkT - \frac{N^2}{6V^3} \int \int dr_1 dr_2 r_{12} \frac{du}{dr_{12}} g(r_2 - r_1) = \\ &= nkT - \frac{n^2}{6} \int r \frac{du}{dr} g(r) d\mathbf{r} = nkT - \frac{2\pi}{3} n^2 \int_0^\infty \frac{du}{dr} g(r) r^3 dr. \end{aligned}$$

13. Поступаем так же, как и при решении задач 2 и 3. Соотношение (2) в решении задачи 2 определяет намагниченности подрешеток. Векторы намагниченности параллельны соответствующим векторам молекулярного поля

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_a \parallel \mathbf{H}'_a &= H - q_2 M_a - q_1 M_b, \\ \mathbf{M}_b \parallel \mathbf{H}'_b &= H - q_1 M_a - q_2 M_b \end{aligned} \quad (1)$$

и имеют следующую величину:

$$\begin{aligned} M_a &= \frac{1}{2} n g \mu_B S B_S \left(\frac{g \mu_B S H'_a}{kT} \right), \\ M_b &= \frac{1}{2} n g \mu_B S B_S \left(\frac{g \mu_B S H'_b}{kT} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Если положить $H = 0$, то \mathbf{M}_a и \mathbf{M}_b будут антипараллельны друг другу, а их величины определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} M_a &= -\frac{1}{2} n g \mu_B S B_S \left(\frac{g \mu_B S}{kT} (q_2 M_a + q_1 M_b) \right), \\ M_b &= -\frac{1}{2} n g \mu_B S B_S \left(\frac{g \mu_B S}{kT} (q_1 M_a + q_2 M_b) \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Разложим в ряд выражения в правых частях соотношений (3), предполагая, что величина M мала, и поэтому можно воспользоваться соотношением (4) в решении задачи 9 в гл. 2 [см. также соотношения (3) и (4) в решении задачи 2]. В результате получаем

$$\begin{aligned} M_a &= -\frac{C}{2T} (q_2 M_a + q_1 M_b) + \gamma (q_2 M_a + q_1 M_b)^3 + \dots, \\ M_b &= -\frac{C}{2T} (q_1 M_a + q_2 M_b) + \gamma (q_1 M_a + q_2 M_b)^3 + \dots, \end{aligned} \quad (4)$$

где γ — некоторая положительная константа. Подставляя в (4) $M_a = -M_b = M'$, находим

$$M' \left\{ 1 - \frac{C}{2T} (q_1 - q_2) \right\} = -\gamma (q_1 - q_2) M'^3 + \dots. \quad (5)$$

Если

$$q_1 > q_2, \quad (6)$$

то при температурах

$$T < T_N \equiv \frac{1}{2} C (q_1 - q_2) \quad (7)$$

коэффициенты в правой и левой частях уравнения (5) отрицательны, так что уравнение имеет действительное решение $M' \neq 0$. Следовательно, (6) является условием упорядоченности спинов антиферромагнетика. При этом температура Нееля T_N определяется соотношением (7).

З а м е ч а н и е 1. При $q_2 \neq 0$ величина T_N , определяемая формулой (7), отлична от величины θ , определяемой формулой (5) в решении задачи 3.

З а м е ч а н и е 2. Если в отличие от условия (6) выполняется условие $q_1 < q_2$, то, как это видно из (5), при $T < T_N$ уравнение (5) не имеет действительных корней $M' \neq 0$. Это означает, что в системе не может существовать антиферромагнитное упорядочение. Так как условие $0 < q_1 < q_2$ означает, что взаимодействие между спинами подрешетки a стремится ориентировать их антипараллельно, то предполагаемое упорядочение, очевидно, невозможно. (Если спины подрешетки a стремятся ориентироваться параллельно, то $q_2 < 0$; если спины подрешеток a и b стремятся ориентироваться антипараллельно, то $q_1 > 0$. Следовательно, $q_1 - q_2 > 0$.)

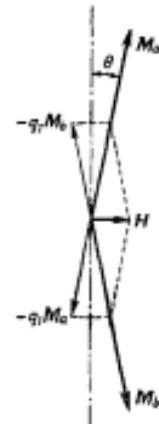
14. Начнем с рассмотрения случая $M' \perp H$. При этом молекулярное поле в подрешетках a и b равно соответственно

$$\begin{aligned} H'_a &= H - q_2 M_a - q_1 M_b, \\ H'_b &= H - q_1 M_a - q_2 M_b. \end{aligned} \quad (1)$$

На фиг. 127 изображены эти векторы, построенные с учетом соотношений

$$H'_a \parallel M_a, \quad H'_b \parallel M_b. \quad (2)$$

Отметим, что вектор $-q_2 M_b + H$ параллелен M_a , а вектор $-q_1 M_a + H$ параллелен M_b . Если ввести угол θ , как показано на фиг. 127, и положить $|M_a| = M'$, то получим $2\theta = H/M' q_1$. Полная намагниченность $M = M_a + M_b$ параллельна H , а ее



Фиг. 127

величина равна

$$M = 2M'\theta = \frac{H}{q_1}.$$

Отсюда для поперечной восприимчивости χ_{\perp} имеем

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{q_1}. \quad (3)$$

Рассмотрим теперь случай $\mathbf{M}' \parallel \mathbf{H}$. Тогда в отличие от соотношения (3) в решении задачи 13 получаем для M_a и M_b :

$$\begin{aligned} M_a &= \frac{1}{2} n g \mu_B S B_S \left(\frac{g \mu_B S}{kT} (H - q_2 M_a - q_1 M_b) \right), \\ M_b &= \frac{1}{2} n g \mu_B S B_S \left(\frac{g \mu_B S}{kT} (H - q_1 M_a - q_2 M_b) \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Величина H настолько мала, что M_a и M_b мало отличаются от M' . Положим

$$M_a = M' + \Delta M_a, \quad M_b = -M' + \Delta M_b, \quad (5)$$

подставим эти выражения в (4) и разложим функцию B_S в ряд по степеням аргумента. Сохраняя в этом разложении только члены первого порядка по H , ΔM_a или ΔM_b , получаем следующие два уравнения:

$$\begin{aligned} \Delta M_a &= \frac{n}{2k} \frac{g^2 \mu_B^2 S^2}{T} B'_S \left(\frac{g \mu_B S}{kT} (q_1 - q_2) M' \right) \times \\ &\quad \times (-q_2 \Delta M_a - q_1 \Delta M_b + H), \\ \Delta M_b &= \frac{n}{2k} \frac{g^2 \mu_B^2 S^2}{T} B'_S \left(\frac{g \mu_B S}{kT} (q_1 - q_2) M' \right) \times \\ &\quad \times (-q_1 \Delta M_a - q_2 \Delta M_b + H). \end{aligned} \quad (6)$$

Так как приращение намагниченности $\Delta \mathbf{M}$ в направлении \mathbf{M}' является алгебраической суммой ΔM_a и ΔM_b , для нахождения ΔM нужно сложить оба соотношения (6)

$$\Delta M \equiv \Delta M_a + \Delta M_b = \frac{C}{2T} \frac{3S}{S+1} B'_S \{ -(q_1 + q_2) \Delta M + 2H \},$$

откуда

$$\chi = \frac{\Delta M}{H} = \frac{[3CS/(S+1)] B'_S}{\{T+1/2(q_1+q_2)[3CS/(S+1)]B'_S\}}, \quad (7)$$

где для простоты мы положили

$$B'_S = B'_S \left(\frac{g \mu_B S}{kT} (q_1 - q_2) M' \right). \quad (8)$$

При $T \rightarrow 0$ величина B'_S , а следовательно, и $\chi_{||}$ стремятся к нулю. Если же $T \rightarrow T_N$, то $M' \rightarrow 0$ и, следовательно, $B''_S \rightarrow (S+1)/3S$. Это означает, что

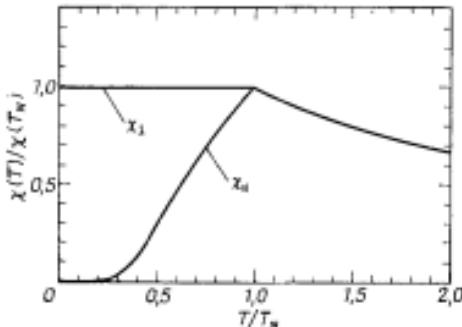
$$\chi_{||} \rightarrow \frac{C}{T_N + \frac{1}{2}(q_1 + q_2)C} = \frac{C}{\frac{1}{2}(q_1 - q_2)C + \frac{1}{2}(q_1 + q_2)C} = \frac{1}{q_1}.$$

Полученное выражение совпадает с (3).

Замечание. При $T > T_N$ восприимчивость χ определяется соотношениями (5) в решении задачи 3, т. е.

$$\chi = \frac{C}{\left\{ T + \frac{1}{2}(q_1 + q_2)C \right\}}.$$

При $T = T_N$ это выражение совпадает с выражениями для $\chi_{||}$ и χ_{\perp} . Отсюда следует, что зависимость восприимчивости от тем-



Фиг. 128

пературы должна изображаться кривой типа приведенной на фиг. 128. Экспериментальные значения восприимчивости антиферромагнитных веществ (например, MnF_2) в общих чертах соответствуют этому результату.

15. Можно ввести следующую классификацию атомов в бинарном сплаве: будем называть правильными (right) атомами (r -атомами) атомы A , расположенные в подрешетке a , и атомы B в подрешетке b , а атомы A в подрешетке b и атомы B в подрешетке a назовем неправильными (wrong) (w -атомы). Тогда взаимодействие между двумя соседними r - (или w -) атомами равно J , а взаимодействие между r -атомом и w -атомом равно $-J$. Следовательно, если r соответствует спину $\sigma = 1$ в модели Изинга, а w — спину $\sigma = -1$, то энергия взаимодействия для сплава может быть

записана в виде

$$\mathcal{H}_{\text{спл}} = -J \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j. \quad (1)$$

Определение степени дальнего порядка X в системе можно записать в виде

$$X = \frac{\left(\left[\begin{array}{c} A \\ a \end{array}\right] + \left[\begin{array}{c} B \\ b \end{array}\right] - \left[\begin{array}{c} B \\ a \end{array}\right] - \left[\begin{array}{c} A \\ b \end{array}\right]\right)}{N} = \frac{N_r - N_w}{N} \equiv \frac{N_+ - N_-}{N}. \quad (2)$$

Из соотношений (1) и (2) можно получить статистическую сумму для сплава:

$$Z_A(X, T) = \sum_{N_- - N_+ = NX} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{спл}}/kT},$$

где суммирование производится по значениям ± 1 величин σ_i ($i = 1, \dots, N$). При этом должно выполняться условие, что величина

$$N_+ - N_- = \sum_j \sigma_j \quad (3)$$

равна заданному значению NX .

С другой стороны, статистическую сумму для спиновой модели Изинга можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} Z_I &= \sum \exp \left\{ -\frac{g\mu_B H}{kT} \sum \sigma_j - \frac{J}{kT} \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j \right\} = \\ &= \sum_{N'=0}^N e^{-\frac{1}{2}N'} \sum_{N_+ - N_- = N'} \exp \left\{ -\frac{J}{kT} \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j \right\} = \\ &= \sum_{N'=0}^N \lambda^{N'} Z_A(X, T) \quad \left(X = \frac{N'}{N} \right), \end{aligned}$$

где введено обозначение

$$\lambda = e^{-\frac{J}{kT}} = e^{-g\mu_B H/kT}.$$

Поэтому, если известен вид Z_I как функции от H и T , а следовательно, и как функции от λ и T , то можно получить выражение для $Z_A(X, T)$ как коэффициента при λ^{NX} в разложении $Z_I(\lambda, T)$ по степеням λ , т. е.

$$Z_A(X, T) = \frac{1}{2\pi i} \oint Z_I(\lambda, T) \frac{d\lambda}{\lambda^{NX+1}}.$$

Интегрирование в этом интеграле Коши должно проводиться по замкнутому контуру, охватывающему начало координат.

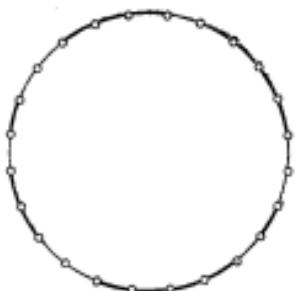
16. Полагая $J/kT = \beta$, статистическую сумму можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{\beta} \sum_{\sigma_j \sigma_{j+1}} = \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod (\operatorname{ch} \beta + \sigma_j \sigma_{j+1} \operatorname{sh} \beta); \end{aligned} \quad (1)$$

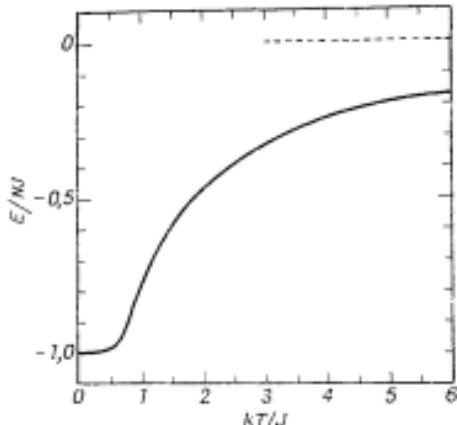
здесь использовано соотношение

$$e^{(\sigma \sigma')} = \begin{cases} e^a & (\sigma \sigma' = 1) \\ e^{-a} & (\sigma \sigma' = -1) \end{cases} = \operatorname{ch} a + \sigma \sigma' \operatorname{sh} a,$$

которое справедливо в силу того, что произведение $\sigma \sigma'$ может принимать только одно из двух значений: $+1$ или -1 . Если произвести перемножение всех членов, стоящих под знаком произведения в соотношении (1), то получим сумму членов, каждый из которых представляет собой произве-



Фиг. 129



Фиг. 130

дение типа $(\operatorname{ch} \beta)^{N-p} (\operatorname{sh} \beta)^p (\sigma_1 \sigma_{i+1}) \dots (\sigma_i \sigma_{i+1})$. Эти члены можно изобразить в виде толстых и тонких линий, образующих кольцо, причем первые соответствуют, скажем, множителю $\sigma \sigma' \operatorname{sh} \beta$, вторые — множителю $\operatorname{ch} \beta$ (фиг. 129). Если в точке, где соединяются толстая и тонкая линии, расположен спин, то он входит в произведение только в первой степени и при суммировании по двум его возможным значениям (± 1) произведение обратится в нуль. Если же спин расположен в точке соединения двух толстых линий, то он входит в произведение квадратично и его можно заменить на 1, так как $\sigma^2 = 1$. Отсюда ясно, что для того, чтобы произведение давало отличный от нуля вклад, цепочка толстых линий,

если она существует, не должна иметь концов. Следовательно, единственными членами, дающими отличный от нуля вклад в Z , являются первый член $(\text{ch } \beta)^N$ и последний $(\text{sh } \beta)^N$; следовательно,

$$Z = 2^N \{ (\text{ch } \beta)^N + (\text{sh } \beta)^N \}. \quad (2)$$

При $\beta \neq \infty$ ($T \neq 0$) имеем $\text{ch } \beta > \text{sh } \beta$. Таким образом, при $N \gg 1$ получаем $(\text{ch } \beta)^N \gg (\text{sh } \beta)^N$, поэтому можно положить

$$Z = 2^N (\text{ch } \beta)^N. \quad (3)$$

Для свободной энергии находим отсюда

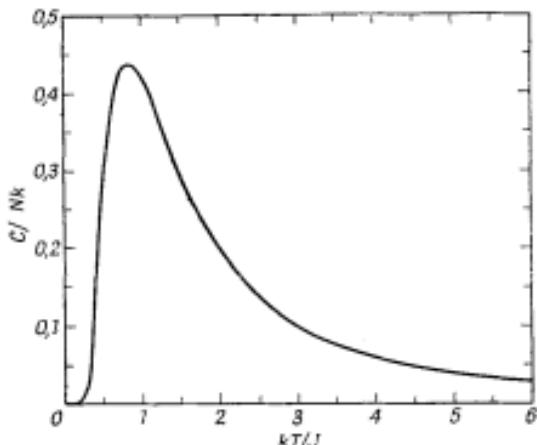
$$F = -NkT \ln \left\{ 2 \text{ch} \frac{J}{kT} \right\}. \quad (4)$$

Теперь можно определить энергию и теплоемкость системы:

$$E = \frac{\partial F}{\partial T} = -N J \text{th} \frac{J}{kT},$$

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{NJ^2/kT^2}{\text{ch}^2(J/kT)}.$$

Кривые зависимости этих величин от температуры приведены на фиг. 130 и 131.



Фиг. 131

17. Предположим, что полимерные молекулы пронумерованы и расположены в узлах в соответствии со своими номерами. Обозначим через v_l число способов размещения l -й молекулы в растворе, в котором уже размещено $l-1$ молекул; тогда число способов размещения всех полимерных молекул в решетке равно $v_1 v_2 \dots v_{N_2}$.

Однако в действительности все полимерные молекулы имеют одинаковую структуру, так что конфигурации, получающиеся путем перестановки полимерных молекул, невозможно отличить друг от друга. Поэтому, чтобы найти точное число возможных конфигураций, необходимо предыдущее число разделить на полное число перестановок

$$W = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} v_i. \quad (1)$$

Для вычисления v_i предположим, что структурные единицы (элементы) в каждой макромолекуле пронумерованы вдоль цепочки числами 1, 2, ..., r и расположены соответственно своим порядковым номерам. Первый элемент можно поместить в любой вакантный узел. Число способов такого размещения равно $N - r(l - 1)$. Второй элемент нужно поместить в один из z вакантных узлов, расположенных в непосредственной близости к первому элементу. Для вычисления числа способов размещения второго элемента l -й молекулы предположим, что вероятность того, что соседний узел окажется занятым какой-либо из $l - 1$ полимерных молекул, уже находящихся в растворе, может быть заменена ее значением при случайному распределении в решетке всех структурных единиц $l - 1$ полимерных молекул. Тогда число способов размещения второго элемента l -й молекулы равно $z[1 - r(l - 1)/N]$. Третий элемент должен быть помещен в какой-либо из вакантных узлов, лежащих вблизи второго элемента, причем один из них уже занят первым элементом. Учитывая это и поступая так же, как в предыдущем случае, получаем, что число способов размещения третьего элемента равно $(z - 1) \times [1 - r(l - 1)/N]$. Четвертый элемент может оказаться ближайшим соседом первого, но мы будем пренебрегать такой возможностью. В таком случае можно полностью повторить рассмотрение размещения третьего элемента. Следовательно, для v_i окончательно получаем

$$v_i = \frac{N}{\sigma} z (z - 1)^{r-2} \left[1 - \frac{r(l - 1)}{N} \right]^r. \quad (2)$$

В это выражение мы ввели множитель σ^{-1} . Его появление связано с тем, что описанную выше процедуру можно начать как с одного, так и с другого конца полимерной молекулы. Подставляя (2) в (1), находим

$$\begin{aligned} W &= \frac{z^{N_2} (z - 1)^{N_2(r - 2)}}{N_2! \sigma^{N_2}} N^{N_2} \prod_{i=1}^{N_2} \left[1 - \frac{r(l - 1)}{N} \right]^r = \\ &= \frac{z^{N_2} (z - 1)^{N_2(r - 2)}}{N_2! \sigma^{N_2}} N^{-(r-1)N_2} \left\{ r^{N_2} \frac{(N/r)!}{(N_1/r)!} \right\}^r. \end{aligned}$$

Это выражение совпадает с приведенным в условии задачи. Мы здесь воспользовались соотношением $N = N_1 + rN_2$.

После того как описанным выше способом все полимерные молекулы размещены по узлам, остается заполнить вакантные узлы молекулами растворителя. Следовательно, конфигурация всего раствора определяется только конфигурацией полимеров; при этом энтропия раствора равна $S = k \ln W$. Подставляя сюда выражение для W , с помощью формулы Стирлинга получаем

$$S(N_1, N_2) = N_2 k \ln \frac{z(z-1)^{r-2}}{\sigma e^{r-1}} - k \left\{ N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} \right\}. \quad (3)$$

До смешения энтропия была равна сумме $S(0, N_2) + S(N_1, 0)$; вычислим ее с помощью выражения (3):

$$\begin{aligned} S(0, N_2) + S(N_1, 0) &= S(0, N_2) = \\ &= N_2 k \ln \frac{z(z-1)^{r-2}}{\sigma e^{r-1}} + k N_2 \ln r. \end{aligned}$$

Следовательно, энтропия смешения, представляющая собой увеличение энтропии при смешении, равна

$$\begin{aligned} \Delta S &= -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} \right) = \\ &= -k (N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2). \end{aligned} \quad (4)$$

З а м е ч а н и е. Термодинамические свойства полимерных растворов можно рассматривать на основе полученного здесь выражения для энтропии смешения.

18. Очевидно, что распределение электронов и электростатический потенциал обладают сферической симметрией относительно точечного заряда. Отметим, что $\varphi(r)$ всюду, кроме начала координат, удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi e(n - n_0) \quad (1)$$

и граничным условиям

$$\varphi(r) \sim \frac{ze}{r} \quad \text{при } r \rightarrow 0 \quad (2)$$

и

$$\varphi(r) \rightarrow 0 \quad \text{при } r \rightarrow \infty. \quad (2')$$

1. В соответствии с распределением Больцмана имеем

$$n = n_0 e^{e\varphi/kT}, \quad (3)$$

где n_0 — постоянная; следовательно, $n(r)$ при $r \rightarrow \infty$ стремится к n_0 . Подставляя это распределение в уравнение (1), получаем

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi e n_0 (e^{e\varphi/kT} - 1).$$

Будем искать решение для области, достаточно удаленной от точечного заряда. Так как в этой области $e\varphi/kT \ll 1$, мы можем разложить экспоненту и ограничиться членом первого порядка. Тогда

$$\nabla^2\varphi = \chi^2\varphi, \quad \chi^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{kT}. \quad (4)$$

Сферически симметричное решение этого уравнения, удовлетворяющее граничному условию (2'), имеет вид

$$\varphi(r) = A \frac{e^{-\chi r}}{r}. \quad (5)$$

Из условия (2) следует, что $A = ze$, откуда окончательно получаем

$$\varphi(r) = \frac{ze}{r} e^{-\chi r}. \quad (5')$$

Распределение электронов можно найти следующим образом. Из (1) и (4) имеем $4\pi e(n - n_0) = \chi^2\varphi$. Подставляя сюда найденное выражение (5') для φ , получаем

$$n = n_0 + z\chi^2 \frac{e^{-\chi r}}{4\pi r}.$$

2. На достаточном удалении от начала координат изменение потенциальной энергии электронов значительно меньше их средней кинетической энергии. При этом число электронных состояний можно положить равным объему фазового пространства (деленному на объем элементарной ячейки \hbar^3). Так как при 0°K электроны заполняют все низколежащие состояния, получаем

$$n(r) = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} \frac{P^3(r)}{\hbar^3}, \quad (6)$$

где множитель 2 введен для учета двух возможных ориентаций спина. Через $P(r)$ обозначен максимальный импульс, который могут иметь электроны в окрестности точки r . Эта величина определяется из условия постоянства во всем объеме (в состоянии равновесия) максимальной энергии электронов (которая при 0°K равна энергии Ферми), т. е.

$$\frac{1}{2m} P^2(r) - e\varphi = \frac{1}{2m} P_\infty^2. \quad (7)$$

С помощью условия $n(\infty) = n_0$ и соотношения (6) получаем

$$n_0 = \frac{8\pi}{3\hbar^3} P_\infty^3. \quad (8)$$

Исключая $P(r)$ из (6) и (7), находим

$$n(r) = \frac{8\pi}{3\hbar^3} [P_\infty^3 + 2me\varphi(r)]^{3/2}, \quad (9)$$

Разложим правую часть соотношения (9) по степеням параметра $2me^2/P_{\infty}^2$, который можно считать малым (много меньшим единицы) во всей области, кроме окрестности начала координат. Ограничиваюсь членами первого порядка по ϕ , получаем с учетом равенства (8)

$$n(r) = n_0 + \frac{me}{\pi h^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/3} \phi. \quad (9')$$

Подстановка этого выражения в (1) приводит к уравнению

$$\nabla^2 \phi = q^2 \phi, \quad q^2 = 4 \frac{me^2}{h^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (10)$$

Его решение совпадает с (5) и (5'), но коэффициент χ следует заменить на q . Распределение электронов можно получить, подставляя найденное выражение для ϕ в соотношение (9').

З а м е ч а н и е. Как показывает выражение (5'), поле точечного заряда ze экранируется электронами системы. Входящая в это выражение обратная длина, характеризующая экранирование, называется *константой экранирования*. Величина χ , определяемая соотношением (4), называется *константой дебаевского экранирования*, а величина q [см. соотношение (10)] — *константой экранирования Томаса — Ферми*, поскольку метод, использованный нами при выводе выражения (10), принадлежит Томасу и Ферми. Правда, фактически выражение (10) впервые было получено Моттом, в связи с чем было бы правильнее называть q *константой экранирования Мотта*. Мотт использовал описанный метод при изучении поведения электрического поля вблизи примесного атома в металле. Если металл одновалентен, как, скажем, Cu, Ag или Au, а примесный атом двухвалентен, как, например, Zn, или трехвалентен, как Al, то следует положить соответственно $z = 1$ или $z = 2$. Численное значение $1/q$ в этих примерах оказывается порядка 0,6 Å (см. книгу Мотта и Джонса [7]). Неоднократно отмечалось, что поведение многих сплавов недостаточно хорошо описывается теорией Томаса — Ферми. По-видимому, это обусловлено тем, что нельзя пренебречь волновой природой электронов в металле.

19. В примере 2 уже было получено выражение для $W(X)$:

$$W(X) = \sum_x 1 = \left[\frac{(N/2)!}{\{(N/4)(1+X)\}! \cdot \{(N/4)(1-X)\}!} \right]^2. \quad (1)$$

Далее, как легко видеть, разложение $\langle \exp(\beta A) \rangle$ должно иметь вид

$$\begin{aligned} \langle \exp(\beta A) \rangle = 1 + \beta \sum_{(ij)} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle + \\ + \frac{1}{2} \beta^2 N \sum_{(ij)(kl)} \langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l \rangle + \dots \quad (2) \end{aligned}$$

Для вычисления средних удобно предположить, что i, k, \dots принадлежат подрешетке a , а j, l, \dots — подрешетке b ; такое предположение не ограничивает общности. В этом случае σ_i и σ_j могут рассматриваться как независимые величины

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = X^2.$$

При рассмотрении третьего члена можно выделить три случая, которым соответствует фиг. 132: 1) $i = k, j = l$; 2) $i \neq k, j = l$ или $i = k, j \neq l$ и 3) $i \neq k, j \neq l$. Число членов для этих трех случаев соответственно равно: 1) $Q = \frac{1}{2}Nz$; 2) $2Q(z-1)$; 3) $Q^2 - Q - 2(z-1)$. Средние значения в этих случаях таковы: 1) 1, так как $\sigma_i^2 = 1$, 2) для пары спинов i, k , лежащих в одной подрешетке,

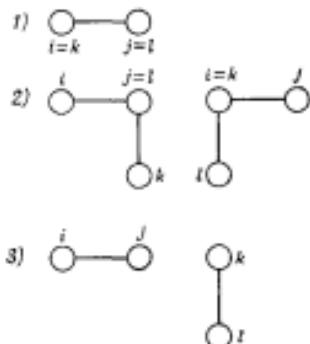
$$\begin{aligned} \langle \sigma_i \sigma_k \rangle &= \frac{\frac{1}{2}N_+ (\frac{1}{2}N_+ - 1)}{\frac{1}{2}N (\frac{1}{2}N - 1)} + \frac{\frac{1}{2}N_- (\frac{1}{2}N_- - 1)}{\frac{1}{2}N (\frac{1}{2}N - 1)} - 2 \frac{\frac{1}{2}N_+ \frac{1}{2}N_-}{\frac{1}{2}N (\frac{1}{2}N - 1)} = \\ &= X^2 - \frac{1-X^2}{(N/2)-1} \approx X^2 - \frac{2}{N}(1-X^2) \equiv X^2 - \delta, \quad (3) \end{aligned}$$

то же самое и для $\langle \sigma_j \sigma_l \rangle$, 3) $\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l \rangle = \langle \sigma_i \sigma_k \rangle \langle \sigma_j \sigma_l \rangle$; здесь также применимо соотношение (3). Таким образом, третий член, вычисленный с точностью до членов порядка $O(N)$, оказывается равным

$$\begin{aligned} \sum_{(ij)(kl)} \langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l \rangle &= Q + 2Q(z-1)(X^2 - \delta) + Q(Q-2z+1)(X^2 - \delta)^2 = \\ &= Q + 2Q(z-1)X^2 + Q^2X^4 - 2Q^2X^2\delta - Q(2z-1)X^4 + O(1) = \\ &= Q^2X^4 + Q\{1 + 2(z-1)X^2 - 2zX^2(1-X^2) - (2z-1)X^4\} + \\ &+ O(1) = Q^2X^4 + Q(1-X^2)^2. \end{aligned}$$

Окончательно получаем

$$\begin{aligned} Z(X) = W(X) \left\{ 1 + \beta \frac{1}{2}NzX^2 + \frac{1}{2}\beta^2 \left(\frac{1}{2}NzX^2 \right)^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2}\beta^2 \frac{1}{2}Nz(1-X^2)^2 + \dots \right\}, \end{aligned}$$



Фиг. 132

откуда следует

$$F = -kT \ln Z = -N \left\{ \frac{z}{4} v X^2 + \frac{zv^2}{16kT} (1-X^2)^2 + \dots \right\} + \\ + NkT \left\{ \frac{1}{2} (1+X) \ln \frac{1}{2} (1+X) + \frac{1}{2} (1-X) \ln \frac{1}{2} (1-X) \right\}.$$

Степень дальнего порядка определяется из уравнения

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

откуда

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+X}{1-X} = X \left\{ \frac{zv}{2kT} - \frac{zv^2}{4(kT)^2} (1-X^2) + \dots \right\}.$$

В пределе $X \rightarrow 0$ имеем следующее уравнение для определения температуры фазового перехода T_C :

$$1 = \frac{zv}{2kT_C} - \frac{zv^2}{4(kT_C)^2} + \dots$$

Решая это как алгебраическое уравнение второго порядка относительно $zv/2kT_C$, получаем

$$T_C = \frac{v}{k} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4}{z}} \right]^{-1}$$

(см. книгу Фаулера и Гуттнайма [2] и работу Кирквуда [8]).

20. Вычислим сначала статистическую сумму Z , соответствующую данному гамильтониану

$$Z(H, H', T) =$$

$$= \sum_{\sigma_0=\pm 1} \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_z=\pm 1} \exp \left\{ \frac{1}{kT} [\mu_0 H \sigma_0 + \mu_0 (H + H') \sum_j \sigma_j + J \sum_i \sigma_i \sigma_j] \right\} = \sum \exp \left[\alpha \sigma_0 + (\alpha + \alpha') \sum_j \sigma_j + \beta \sum_i \sigma_i \sigma_j \right], \quad (1)$$

где введены следующие обозначения:

$$\alpha = \frac{\mu_0 H}{kT}, \quad \alpha' = \frac{\mu_0 H'}{kT}, \quad \beta = \frac{J}{kT}. \quad (2)$$

Статистическую сумму (1) можно разбить на две части, соответствующие $\sigma_0 = 1$ и $\sigma_0 = -1$:

$$Z = Z_+ + Z_-,$$

$$Z_{\pm} = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_z=\pm 1} \exp \{ \pm \alpha + (\alpha + \alpha' \pm \beta) \sum_j \sigma_j \} = \\ = e^{\pm \alpha} [2 \operatorname{ch} (\alpha + \alpha' \pm \beta)]^z. \quad (3)$$

При этом для средних значений спинов имеем

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{(Z_+ - Z_-)}{Z} \quad (4)$$

и

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_j &= \frac{1}{z} \sum_{j=1}^z \bar{\sigma}_j = \frac{1}{z} \frac{\partial Z / \partial \alpha'}{Z} = \\ &= \frac{[Z_+ \operatorname{th}(\alpha + \alpha' + \beta) + Z_- \operatorname{th}(\alpha + \alpha' - \beta)]}{Z}. \end{aligned} \quad (5)$$

Приравнивая (4) и (5), находим

$$Z_+ \{1 - \operatorname{th}(\alpha + \alpha' + \beta)\} = Z_- \{1 + \operatorname{th}(\alpha + \alpha' - \beta)\} \quad (6)$$

и, подставляя сюда (3), получаем окончательно

$$\left[\frac{\operatorname{ch}(\alpha + \alpha' + \beta)}{\operatorname{ch}(\alpha + \alpha' - \beta)} \right]^{z-1} = e^{2\alpha'}. \quad (7)$$

Это условие самосогласованности определяет α' . Чтобы найти температуру Кюри, воспользуемся уравнением (7), положив в нем $\alpha = 0$ ($H = 0$), т. е.

$$\frac{\operatorname{ch}(\alpha' + \beta)}{\operatorname{ch}(\alpha' - \beta)} = e^{2\alpha'/(z-1)}, \quad \frac{\alpha'}{z-1} = \frac{1}{2} \ln \frac{\operatorname{ch}(\beta + \alpha')}{\operatorname{ch}(\beta - \alpha')}. \quad (8)$$

Это уравнение имеет тривиальное решение $\alpha' = 0$. Для отыскания другого решения $\alpha' \neq 0$, имеющего малую величину, разложим правую часть уравнения (8) по степеням α' :

$$\begin{aligned} \frac{\alpha'}{z-1} &= \frac{1}{2} \ln \frac{\operatorname{ch}\beta + \alpha' \operatorname{sh}\beta + (\alpha'^2/2) \operatorname{ch}\beta + \dots}{\operatorname{ch}\beta - \alpha' \operatorname{sh}\beta + (\alpha'^2/2) \operatorname{ch}\beta + \dots} = \\ &= \operatorname{th}\beta \left\{ \alpha' - \frac{\alpha'^3/3}{\operatorname{ch}^3\beta} + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Следовательно, при температурах, меньших величины T_C , определяемой из уравнения

$$\operatorname{th}\beta_C \equiv \operatorname{th} \frac{J}{kT_C} = \frac{1}{z-1}, \quad (9)$$

существует отличное от нуля решение α' , равное

$$\alpha'^2 = 3 \frac{\operatorname{ch}^3\beta}{\operatorname{sh}\beta} \left\{ \operatorname{th}\beta - \frac{1}{z-1} + \dots \right\}. \quad (10)$$

Таким образом, температура T_C , определяемая из уравнения (9), и является приближенным значением температуры Кюри.

З а м е ч а н и е. Если $z \gg 1$, то решение уравнения (9) принимает вид $J/kT_C \approx (z-1)^{-1} \approx z^{-1}$ и совпадает с результатом (5.10), полученным при простейшем рассмотрении в рамках

приближения молекулярного поля. Хотя при $z = 1$ решения для T_C не существует, а при $z = 2$ из (9) получаем, что $T_C = 0$, в общем случае при $z > 2$ значение T_C , найденное с помощью (9), меньше значения, вычисленного по формуле (5.10), и лучше согласуется с опытом. Рассмотрение этого приближения, преимущественно в применении к сплавам, было проведено Фаулером (см. [2, 9, 10]).

21. Если в решении предыдущей задачи при вычислении статистической суммы провести суммирование по значениям ± 1 всех спинов $\sigma_2, \dots, \sigma_z$, кроме σ_0 и σ_1 , то получим

$$Z = \sum_{\sigma_0=\pm 1} \sum_{\sigma_1=\pm 1} \exp \{a\sigma_0 + (\alpha + \alpha')\sigma_1 + \beta\sigma_0\sigma_1\} [2 \operatorname{ch}(\alpha + \alpha' + \beta\sigma_0)]^{z-1}. \quad (1)$$

Разбивая это выражение на три части, соответствующие парам значений σ_0 и σ_1 ,

$$Z = Z_{++} + Z_{+-} + Z_{--}, \quad (2)$$

имеем

$$\bar{N}_{++} : \bar{N}_{+-} : \bar{N}_{--} = Z_{++} : Z_{+-} : Z_{--}. \quad (3)$$

Используя явные выражения и учитывая соотношение (7) в решении задачи 20, находим

$$\bar{N}_{++} \approx e^{2\alpha + \alpha' + \beta} [2 \operatorname{ch}(\alpha + \alpha' + \beta)]^{z-1},$$

$$\begin{aligned} \bar{N}_{+-} &\approx e^{-\alpha' - \beta} [2 \operatorname{ch}(\alpha + \alpha' + \beta)]^{z-1} + e^{\alpha' - \beta} [2 \operatorname{ch}(\alpha + \alpha' - \beta)]^{z-1} = \\ &= 2e^{-\alpha' - \beta} [2 \operatorname{ch}(\alpha + \alpha' + \beta)]^{z-1}, \end{aligned}$$

$$\bar{N}_{--} \approx e^{-2\alpha - 3\alpha' + \beta} [2 \operatorname{ch}(\alpha + \alpha' + \beta)]^{z-1},$$

откуда непосредственно вытекает

$$\frac{\bar{N}_{+-}^2}{\bar{N}_{++}\bar{N}_{--}} = 4e^{-4\beta} = 4e^{-4J/kT}.$$

З а м е ч а н и е. Если поменять местами два атома из разных пар $(++)$ и $(--)$, то получим две пары типа $(+-)$. Такой процесс можно рассматривать как своего рода химическую реакцию. При этом найденное соотношение можно считать приближенным условием равновесия химической реакции (закон действующих масс). С другой стороны, величинам \bar{N}_{++} , \bar{N}_{+-} и \bar{N}_{--} , очевидно, связаны соотношениями

$$2\bar{N}_{++} + \bar{N}_{+-} = z\bar{N}_+, \quad 2\bar{N}_{--} + \bar{N}_{+-} = z\bar{N}_-,$$

с помощью которых можно выразить \bar{N}_{++} и \bar{N}_{--} через \bar{N}_+ , \bar{N}_- и \bar{N}_{+-} и с помощью равенства (4) найти выражение для \bar{N}_{++} через \bar{N}_+ и \bar{N}_- . Такой вариант приближения Бете носит название *квазихимического метода* Фаулера и Гуггенгейма [2, 9, 10].

22. Уравнение, полученное в примере 4, принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_i} g_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) + \beta \frac{\partial U(s)}{\partial r_i} g_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) + \\ + \frac{\beta}{v} \int \frac{\partial \Phi(r_i, r_{s+1})}{\partial r_i} g_{s+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{s+1}) d\mathbf{r}_{s+1} = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Подставим в него разложение g_s по степеням v^{-1} и приравняем нулю коэффициенты при одинаковых степенях v ; это дает

$$\frac{\partial}{\partial r_i} g_s^{(0)} + \beta \frac{\partial U(s)}{\partial r_i} g_s^{(0)} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_i} g_s^{(1)} + \beta \frac{\partial U(s)}{\partial r_i} g_s^{(1)} + \beta \int \frac{\partial \Phi(r_i, r_{s+1})}{\partial r_i} g_{s+1}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{s+1}) d\mathbf{r}_{s+1} = 0 \quad (3)$$

и т. д. Полагая

$$g_s^{(0)} = C_s^{(0)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) e^{-\beta U(s)} \quad (4)$$

и подставляя это выражение в (2), получаем уравнение $\partial C_s^{(0)}/\partial r_i = 0$. Так как коэффициент $C_s^{(0)}$ должен быть симметричен относительно $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s$, то $C_s^{(0)} = \text{const}$. В частности, $C_1^{(0)} = 1$. Приведенное в задаче условие, которому удовлетворяет функция F_s при $|\mathbf{r}_{ij}| \rightarrow \infty$, эквивалентно условию

$$\lim g_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) \rightarrow 1 \quad (|\mathbf{r}_{ij}| \rightarrow \infty). \quad (5)$$

Так как $U(s) \rightarrow 0$, когда все $|\mathbf{r}_{ij}| \rightarrow \infty$, из (5) в свою очередь вытекает требование

$$C_s^{(0)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) \rightarrow 1 \quad \text{при } |\mathbf{r}_{ij}| \rightarrow \infty.$$

Отсюда из условия $C_s^{(0)} = \text{const}$ следует, что все $C_s^{(0)} = 1$. При этом соотношение (4) принимает вид

$$g_s^{(0)} = e^{-\beta U(s)}. \quad (6)$$

Далее, подставляя (6) в (3), находим

$$\frac{\partial g_s^{(1)}}{\partial r_i} + \beta \frac{\partial U(s)}{\partial r_i} g_s^{(1)} + \beta \int \frac{\partial \Phi(r_i, r_{s+1})}{\partial r_i} e^{-\beta U(s+1)} d\mathbf{r}_{s+1} = 0. \quad (7)$$

Подынтегральную функцию в (7) можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} \beta \left(\frac{\partial}{\partial r_i} \varphi(r_{i,s+1}) \right) e^{-\beta U(s+1)} &= \\ &= -e^{-\beta U(s)} \frac{\partial}{\partial r_i} \exp \left\{ -\beta \sum_{j=1}^s \varphi(r_{j,s+1}) \right\} = \\ &= -e^{-\beta U(s)} \frac{\partial}{\partial r_i} \prod_{j=1}^s \{1 + f(r_{j,s+1})\}, \end{aligned}$$

где

$$f(r) = e^{-\beta \varphi(r)} - 1.$$

Следовательно, уравнение (7) принимает вид

$$\frac{\partial g_s^{(1)}}{\partial r_i} + \beta \frac{\partial U(s)}{\partial r_i} g_s^{(1)} = e^{-\beta U(s)} \frac{\partial}{\partial r_i} \int \prod_{j=1}^s \{1 + f(r_{j,s+1})\} d\mathbf{r}_{s+1}. \quad (8)$$

Форма этого уравнения подсказывает, что решение следует искать в виде

$$g_s^{(1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = C_s^{(1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) e^{-\beta U(s)}. \quad (9)$$

При этом получаем из (8) уравнение для $C_s^{(1)}$

$$\frac{\partial C_s^{(1)}}{\partial r_i} = \frac{\partial}{\partial r_i} \int \prod_{1 \leq j \leq s} \{1 + f(r_{j,s+1})\} d\mathbf{r}_{s+1}. \quad (10)$$

Его общее решение имеет вид

$$C_s^{(1)} = \prod_{1 \leq j \leq s} \{1 + f(r_{j,s+1})\} d\mathbf{r}_{s+1} + k_s, \quad (11)$$

где k_s — постоянная. Для ее нахождения поступим следующим образом. Пусть $r_{ij} \rightarrow \infty$ для всех пар i, j ($1 < i < j < s$). Равертывая произведение в правой части (11) и учитывая, что в связи с быстрым убыванием $f(r_{j,s+1})$ при возрастании $|r_{j,s+1}|$ в нем можно ограничиться членами первого порядка по f , находим

$$g_s^{(1)} \rightarrow C_s^{(1)} \rightarrow \int \left\{ 1 + \sum_{j=1}^s f(r_{j,s+1}) \right\} d\mathbf{r}_{s+1} + k_s. \quad (12)$$

Однако из (5) и (6) следует, что

$$g_s^{(1)} \rightarrow 0, \text{ когда все } |r_{ij}| \rightarrow \infty.$$

Это требование позволяет определить постоянную k_s . Окончательно находим (см. [11])

$$g_s^{(1)} = e^{-\beta U(s)} \int \left\{ \prod_{j=1}^s [1 + f(\mathbf{r}_{j,s+1})] - 1 - \sum_{j=1}^s f(\mathbf{r}_{j,s+1}) \right\} d\mathbf{r}_{s+1}. \quad (13)$$

В частности, из (6) и (13) следует

$$g_2 = e^{-\beta \Phi(r_{12})} \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int f(r_{12}) f(r_{23}) d\mathbf{r}_3 + \dots \right\}. \quad (14)$$

Подставляя это выражение в формулу, найденную в задаче 12,

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{v} \left\{ 1 - \frac{\beta}{6v} \int r_{12} \frac{d\Phi}{dr_{12}} g(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} \right\}, \quad (15)$$

приходим к вириальному разложению

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{v} \left\{ 1 - \frac{\beta_1}{2v} - \frac{2\beta_2}{3v^2} - \dots \right\}, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{1}{3} \beta \int r_{12} \frac{d\Phi}{dr_{12}} e^{-\beta \Phi(r_{12})} d\mathbf{r}_{12} = -\frac{1}{3} \int r_{12} \frac{d}{dr_{12}} e^{-\beta \Phi} d\mathbf{r}_{12} = \\ &= -\frac{1}{3} \int r_{12} \frac{d}{dr_{12}} f(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} = \int f(r_{12}) d\mathbf{r}_{12}, \\ \beta_2 &= \frac{1}{4} \beta \int \int r_{12} \frac{d\Phi(r_{12})}{dr_{12}} e^{-\beta \Phi(r_{12})} f(r_{12}) f(r_{23}) d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_3 = \\ &= \frac{1}{2} \int \int f(r_{12}) f(r_{23}) f(r_{31}) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \end{aligned}$$

При получении последней строчки мы интегрировали по частям подобно тому, как это было сделано при вычислении β_1 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, New York, 1956. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1963.)
2. Fowler R. H., Guggenheim E. A., Statistical Thermodynamics, Cambridge, 1939. (Имеется перевод: Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949.)
3. Bragg W., Williams H. J., Proc. Roy. Soc., A145, 699 (1934).
4. Onsager L., Phys. Rev., 65, 117 (1944).
5. Domb C., Adv. Phys., 9, 149, 245 (1960).
6. Kac M., Uhlenbeck G. E., Nemeth P. C., Journ. Math. Phys., 4, 216 (1963); 5, 60 (1964).
7. Mott N. F., Jones H., Theory of Metals and Alloys, New York, 1936.
8. Kirkwood J., Journ. Chem. Phys., 6, 70 (1938).
9. Fowler R. H., Statistical Mechanics, Cambridge, 1936.
10. Beth H. A., Proc. Roy. Soc., A150, 552 (1935).
- 11*. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946.
- 12*. Кач М., Вероятность и смежные вопросы в физике, М., 1965.