



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени Л.Я. Карпова (Москва)

**В.К. Федянин**

**МЕТОД КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ  
В МОДЕЛИ ИЗИНГА**

ТАРТУ 1971

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Кафедра теоретической физики  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени Л.Я.Карпова /Москва/

В.К.Федянин

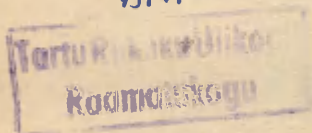
МЕТОД КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ  
В МОДЕЛИ ИЗИНГА

Тарту 1971

Настоящее издание представляет расширенный конспект лекций, прочитанных В.К.Федяниным в рамках курса квантовой статистики студентам, специализирующимся по теоретической физике, в осеннем семестре 1969 г.

Применение методов квантовой теории поля в статистической физике привело ко многим замечательным успехам в объяснении свойств конденсированных систем. В настоящее время соответствующая методика является наиболее мощным аппаратом, находящимся в распоряжении теории твердого тела и связанных с ней дисциплин. Конспект лекций В.К.Федянина знакомит изучающего с этими методами применительно к одной из центральных задач статистической физики - проблеме Изинга. Автор уделяет значительное внимание новейшим результатам теории, в получении которых он сам активно участвовал. Сложность предмета и нелегкий путь к конечному результату, представляющему непосредственную физическую ценность, не позволили автору подробно изложить все промежуточные этапы вычислений в издании данного объема. Чтение предлагаемого конспекта лекций, приближающегося по характеру к монографии, предполагает серьезную самостоятельную работу читателя, согласно указаниям автора. Наряду со студентами-физиками старших курсов, настоящее издание смогут использовать аспиранты, преподаватели и научные сотрудники.

Арх.



Редактор

1997

KUSTUTATUD

Памяти

Сергея Владимировича

Тябликова

## Оглавление

Предисловие редактора .....	2
Введение .....	5
Глава I. О взаимосвязи термодинамических величин в регулярных ансамблях .....	7
Глава II. Функции Грина и корреляционные функции в модели Изинга .....	26
Глава III. Аппроксимация и применения .....	47

## Введение

Одной из простейших моделей квантовой статистики, в рамках которой можно рассматривать ряд конкретных задач, относящихся к регулярным системам с сильным взаимодействием, является модель, в которой предполагается, что взаимодействуют пары ближайших соседей. При этом считается, что частицы размещаются в  $N$  узлах правильной одно-, двух- или трехмерной решетки. Каждый узел имеет  $z$  ближайших соседей. Задача заключается в расчете термодинамических свойств такой системы. Стандартные подходы к решению этой задачи, восходящие к Л.Онсагеру [1], основываются на том или ином способе вычисления статистической суммы, что приводит к довольно тяжелым методам уже в частном случае двумерной ферромагнитной системы в нулевом магнитном поле, методом не допускающим пока обобщений на реальный случай трехмерных решеток. (Обзор различных методов см. в [2 - 4]).

Поскольку модель Изинга с той или иной степенью приближения может быть применена к проблемам ферро- и антиферромагнетизма, теории бинарных сплавов, решеточной теории жидкости, адсорбции и абсорбции (см. ниже гл. I), то, естественно, важным и актуальным является развитие приближенных методов изучения этой модели. Использование с этой целью различных разложений статической суммы приводит к громоздким и плохо сходящимся разложениям [3, 4, 5]. Особый интерес к модели Изинга, выражающийся во все возрастающем числе посвященных ей публикаций, обуславливается, конечно, в первую очередь надеждой построить на ее основе микроскопическую теорию фазовых переходов 2-го рода (см. в особенности [5]). Полагают, что непосредственно в области фазового перехода 2-го рода физическая картина не слишком чувствительна к деталям микроскопической теории сильно взаимодействующих частиц, и может быть в основном понятна в рамках модели Изинга.

С целью найти новый подход к решению модели Изинга и отыскать пути построения лучших аппроксимаций, в 1966 г. С.В.Тяблицовым и автором было предложено использование аппарата квантовостатистических функций Грина и спектральных представлений [6]. Применительно к модели Изинга это дало возможность получить

простую алгебраическую систему уравнений для корреляционных функций и найти все корреляционные функции в одномерном случае [7], построить эффективный метод рассмотрения примесной задачи (8,9), установить ряд нетривиальных неравенств для корреляционных функций [10]. Полученная система уравнений хорошо приспособлена для различного рода аппроксимаций, простейшая из которых [11] дает результаты лучшие, нежели известные аппроксимации Брегга-Вильямса и Бете-Пайерлса (см. о них в [4]). Дальнейшее наше изложение, за вычетом громоздких вычислительных подробностей, и следует, в основном, по работам [7 - 13].

### Литература

1. L. Onsager, Phys. Rev., 62, 17, 1944.
2. G. Newell, E. Montroll, Rev. of Phys., 25 N 2, 1953.
3. C. Domb, Adv. Phys., 9, N 35, N 36, 1960.
4. Г. Хилл, Статистическая механика, ИЛ., 1960.
5. М. Фишер, Природа критического состояния, Мир, 1967.
6. Н.Н. Боголюбов, С.В. Тябликов, ДАН СССР, 126, 53, 1959.
7. С.В. Тябликов, В.К. Фелянин, ФММ, 23, № 2, 1967.
8. С.В. Тябликов, В.К. Фелянин, ФММ, 23, № 6, 1967.
9. С.В. Тябликов, В.К. Фелянин, ФММ, 26, № 4, 1968.
10. V.K. Fedjanin, Phys. Lett., 29A, 40, 1969; В.К. Фелянин, ФММ, 28, 2, 1969.
11. В.К. Фелянин, ФММ, 26, № 6, 1968.
12. В.К. Фелянин, Применение функций Грина и корреляционных функций к изучению модели Изинга. Сборник памяти С.В. Тябликова (в печати).
13. В.К. Фелянин, Физика и химия твердых тел, I выпуск, 1970.

## Глава I

### О ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН В

#### РЕГУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЯХ

В этих лекциях будет рассмотрена простая модель системы взаимодействующих частиц: модель Изинга. В этой модели каждый из  $N$  узлов, составляющих в совокупности одно-, двух- или трехмерную периодическую структуру, может быть "занят" либо по способу 1, либо по способу 2 (подробнее см. ниже). Существенной определяющей особенностью здесь является взаимодействие между частицами, занимающими соседние узлы. Индексы соседних узлов везде ниже мы будем обозначать  $i$  и  $j$ . При этом энергия взаимодействия между ближайшими соседями будет полагаться постоянной. Сумма всех парных энергий взаимодействия определяет полную энергию некоей конфигурации: некоторого фиксированного распределения частиц по узлам решетки:

$$E_{\text{конф}}^{(k)} = \varepsilon_{11} N_{11}(k) + \varepsilon_{22} N_{22}(k) + \varepsilon_{12} N_{12}(k). \quad (1)$$

Здесь  $N_{ij}(k)$  - полное число пар узлов в  $k$ -ой конфигурации, занятых способом 1 и  $j$ , соответственно ( $i, j = 1, 2$ ),  $\varepsilon_{ij}$  - энергия взаимодействия ближайших соседей. Заметим, что если у нас  $N_1$  узлов занято по способу 1, а  $N_2$  узлов по способу 2 ( $N_1 + N_2 = N$ ), то число конфигураций равно  $\Omega$ , где

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2!}, \quad 1 \leq k \leq \Omega. \quad (2)$$

Используя (1) и (2), можно написать статсумму и развить различные способы ее вычисления (см. например, [4])\*.

\* Ссылки на литературу, помещенную в конце введения, первой и второй глав в последующих главах: первой, второй и третьей, соответственно будут оформляться следующим образом [N ссылка], [1, N ссылки] ... Так [4] означает "...четвертая ссылка в литературе к введению", [2, 3] означает "...третья ссылка ко второй главе" и т.д.

Однако, имея в виду использование аппарата корреляционных функций Грина [6], мы сформулируем модель Изинга на языке операторов вторичного квантования и проследим (в рамках модели Изинга) эквивалентность теории магнетизма, решеточного газа (адсорбции, абсорбции, теории жидкого состояния и конденсации), бинарных растворов [2; 4; I.I].

I. Применительно к магнетизму состояние атома в некоем узле  $f$  задается проекцией спина  $+1/2$  или  $-1/2$ . Помимо этого, атом в узле  $f$  может находиться в каком-либо из внутренних  $\xi_i$ , спектр которых вычисляется с помощью оператора  $\hat{h}(i)$  и которые полагаются невзаимодействующими со спиновыми состояниями. Эти внутренние состояния атома в  $f$ -ом узле приводят к "отделимой некофигурационной статистической сумме" (см. [4] и ниже). Считается, что система спинов находится во внешнем магнитном поле  $H$ . Полная Гамильтонова функция в модели Изинга запишется следующим образом:

$$\hat{H} = N\hat{h}(i) - \mu H \sum_f S_f^z - \frac{J}{2} \sum_{\langle f, f' \rangle} S_{f_1}^z S_{f_2}^z, \quad (3)$$

где  $\mu$  - магнитный момент атома,  $S_f^z$  - оператор состояния атома в узле  $f$  с собственными значениями  $\pm 1/2$ ,  $J$  - взаимодействие между ближайшими соседями, суммирование во втором слагаемом ведется по ближайшим соседям. Выбор гамильтона в форме (3) полагает, что взаимодействие пар в состояниях (II) или (22) одинаково и противоположно по знаку взаимодействию в состоянии (I2). Выбор  $J > 0$  отвечает ферромагнитному упорядочению при  $T \rightarrow 0$ ,  $J < 0$  - антиферромагнитному [3; 4]. Гамильтониан (3) можно получить из изотропного гамильтониана Гейзенберга, в котором опущены  $x$  и  $y$  компоненты вектора спина [I.2]. Перейдем в (3) от операторов  $S_f^z$  к операторам спиновых отклонений по формулам:

$$S_f^z = \frac{1}{2} - \hat{n}_f, \quad \hat{n}_f = \frac{1}{2} - S_f^z, \quad \hat{n}_f^2 = \hat{n}_f \quad (n_f = 0, 1); \quad (4)$$

это сразу приводит к следующему гамильтониану:

$$\hat{H} = N\left(\hat{h}(i) - \frac{\mu H}{2} - \frac{zJ}{8}\right) + L \sum_f \hat{n}_f - \frac{J}{2} \sum_{\langle f, f' \rangle} \hat{n}_{f_1} \hat{n}_{f_2}, \quad L = \mu H + \frac{zJ}{2}, \quad (5)$$

$z$  - число ближайших соседей узла  $f$ ,  $\sum_f 1 = N$ ,  $\sum_{\langle f_1, f_2 \rangle} = zN$ .  
 "Операторная" часть гамильтониана (5):

$$H = L \sum_f \hat{n}_f - \frac{J}{2} \sum_{\langle f_1, f_2 \rangle} \hat{n}_{f_1} \hat{n}_{f_2} = L \hat{N}_\downarrow - J \hat{N}_{\downarrow\downarrow} \quad (6)$$

и использовалась в [7] для получения уравнений для корреляционных функций. Везде, где это не вызовет недоразумений, мы под гамильтонианом Изинга будем подразумевать гамильтониан (6).  
 Естественными операторами здесь являются следующие:

$$\begin{aligned} \hat{N}_\downarrow &= \sum_f \hat{n}_f, & \hat{N}_\uparrow &= \sum_f (1 - \hat{n}_f), & \hat{N}_{\downarrow\downarrow} &= \frac{1}{2} \sum_{\langle f_1, f_2 \rangle} \hat{n}_{f_1} \hat{n}_{f_2}, \\ \hat{N}_{\uparrow\uparrow} &= \sum_{\langle f_1, f_2 \rangle} \hat{n}_{f_1} (1 - \hat{n}_{f_2}), & \hat{N}_{\uparrow\downarrow} &= \frac{1}{2} \sum_{\langle f_1, f_2 \rangle} (1 - \hat{n}_{f_1}) (1 - \hat{n}_{f_2}), \end{aligned} \quad (7)$$

"считающие", соответственно, число спинов вниз и вверх, а также число соседних пар с одинаково направленными спинами  $N_{\downarrow\downarrow}$ ,  $N_{\uparrow\uparrow}$  и противоположно направленными спинами. Оператор намагниченности определяется с помощью (5) следующим образом:

$$\hat{M} = - \frac{\partial \hat{H}}{\partial H} = \frac{\mu N}{2} - \mu \sum_f \hat{n}_f = \frac{\mu}{2} \sum_f (1 - 2\hat{n}_f) = \mu \sum_f S_f^z. \quad (8)$$

Равновесные средние различных физических величин получаются с помощью оператора плотности  $\hat{\rho}$ , который связан с (5) известным соотношением:

$$\hat{\rho} = \exp \beta (F_m - \hat{H}), \quad \ln \hat{\rho} = \beta (F_m - \hat{H}), \quad (9)$$

здесь  $F_m$  - изотермически-изобарическая статсумма [4] (за переменные выбираются  $N$ ,  $T = (k\beta)^{-1}$ ,  $H$  - магнитное поле), определяемая, как обычно, нормировкой оператора  $\hat{\rho}$ :

$$Sp_{(n_f, i)} \hat{\rho} = 1, \quad -\beta F_m = \ln Sp_{(n_f, i)} \exp(-\beta \hat{H}) = \beta N \left( \frac{\mu H}{2} + \frac{zJ}{\sigma} \right) + \ln Q + \ln Sp_{(n_f, i)} e^{\beta N \hat{h}(i)} \quad (10)$$

Индексы у символа  $Sp$  в (10) означают, что след оператора  $\hat{\rho}$  необходимо вычислять и по переменным  $\{n_f\}$  и по внутренним переменным  $\{i\}$ . Из-за постулированного выше отсутствия взаимодействия между спиновым состоянием в узле  $f$  и внутренними состояниями атома:

$$Sp_{(n_f, i)} (\hat{A}(f) \hat{B}(i)) = Sp_{\{n_f\}} \hat{A}(f) Sp_{(i)} \hat{B}(i); \quad (11)$$

что и использовано в (10), где

$$Q = Sp_{(n_f)} \exp \beta (-L\hat{N}_i + J\hat{N}_{ii}). \quad (12)$$

Далее индексы у шпура, как правило, не будут выписываться, поскольку все усреднения ниже проводятся для операторов, "построенных" на операторах  $n_f$ . Аддитивный вклад в  $F_m$  от внутренних степеней свободы можно записать следующим образом [4]:

$$Sp_{(i)} \exp(-N\beta \hat{h}(i)) = f_m^N(\beta), \quad \ln Sp_{(i)} e^{-\beta N \hat{h}(i)} = N \ln f_m(\beta). \quad (13)$$

$f_m(\beta)$  иногда полагается равной I [2;3;7;I.I]. Равновесное среднее для какой-либо величины, которой соответствует оператор  $\hat{A}$ , вычисляется известным образом:

$$\bar{A} = Sp \hat{A} \rho = Sp (\hat{A} e^{-\beta \hat{H}}) / Sp e^{-\beta \hat{H}} = \langle \hat{A} \rangle. \quad (14)$$

Мы видим, что при фактическом вычислении можно пользоваться оператором (6):  $\bar{A} = \bar{A}(\beta, L, J, z)$ , хотя для некоторых термодинамических величин (средней энергии, теплоемкости и т.п.), определяемых с помощью  $F_m$ , постоянный аддитивный вклад  $N(\frac{\mu H}{2} + \frac{zJ}{8} + \frac{1}{2} \ln f_m)$  нужно учитывать. Пользуясь выписанными выше формулами, приведем выражения для различных термодинамических величин:

средняя энергия, определяемая с помощью (5) и (14)

$$\begin{aligned} E = \langle \hat{H} \rangle &= N(\langle \hat{h}(i) \rangle_i - \frac{\mu H}{2} - \frac{zJ}{8}) + NL \langle \hat{n}_+ \rangle - N \frac{zJ}{2} \langle \hat{n}_+ \hat{n}_s \rangle = \\ &= N \left[ -\frac{\partial \ln f_m}{\partial \beta} - \frac{\mu H}{2} - \frac{zJ}{8} + L f_1 - \frac{zJ}{2} f_2 \right]; \quad f_1 = \langle \hat{n}_+ \rangle, \quad f_2 = \langle \hat{n}_+ \hat{n}_s \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь  $\langle \hat{h}(i) \rangle_i = -\frac{\partial \ln f_m}{\partial \beta}$  по соотношению Гиббса-Гельмгольца,  $f_1$  и  $f_2$  - первая и вторая корреляционные функции, соответственно;  $M$  - средняя намагниченность, определяемая с помощью (8):

$$\bar{M} = \langle \hat{M} \rangle = \frac{\mu N}{2} (1 - 2f_2) = \frac{\mu N}{2} \sigma, \quad \sigma = 1 - 2f_2, \quad (16)$$

то есть намагниченность на спин  $\sigma$  определяется первой корреляционной функцией  $f_1$ .

Среднее число спинов и спиновых пар согласно (7) даются формулами:

$$\bar{N}_\downarrow = N f_1, \quad \bar{N}_\uparrow = N(1 - f_1), \quad \bar{N}_{\downarrow\downarrow} = \frac{zN}{2} f_1^2, \quad \bar{N}_{\uparrow\uparrow} = \frac{zN}{2} (1 - f_1)^2, \quad \bar{N}_{\uparrow\downarrow} = \frac{zN}{2} (1 - 2f_1). \quad (17)$$

Заметим, что величины в (17) связаны естественными соотношениями

$$2\bar{N}_{\downarrow\downarrow} + \bar{N}_{\uparrow\downarrow} = z\bar{N}_\downarrow, \quad 2\bar{N}_{\uparrow\uparrow} + \bar{N}_{\uparrow\downarrow} = z(N - \bar{N}_\downarrow) = z\bar{N}_\uparrow, \quad (18)$$

которые просто получаются при подсчете полного числа соседей у спина ( $\downarrow$ ) и у спина ( $\uparrow$ ). "Собственно" конфигурационная энергия спиновой системы, определяемая как средняя энергия спиновой системы взаимодействующих спинов, получается из (15) и того, что:

$$E = E_{\text{конф}} - H\bar{M}, \quad E_{\text{конф}} = E + H\bar{M} = \frac{zJN}{2} (f_1 - f_2 - \frac{1}{2}) - N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (19)$$

Энтропия спиновой системы дается формулой:

$$S_m T = -\frac{1}{\beta} \langle \ln \hat{\rho} \rangle = E - F_m, \quad \mu_m N = F_m, \quad (20)$$

где  $\mu_m$  - химический потенциал спиновой системы. Соотношение между  $F_m$  и  $\mu_m$  получается, если учесть, что по известному термодинамическому тождеству [4]

$$E_{\text{конф}} - H\bar{M} - S_m T = \mu_m N. \quad (21)$$

Непосредственный физический интерес представляет также восприимчивость  $\chi$ :

$$\chi = \left( \frac{\partial E}{\partial H} \right)_{\beta, N} = -\mu N \frac{\partial f_1}{\partial H} = \mu^2 \beta N \left[ \langle \hat{n}_\uparrow \sum_f \hat{n}_\uparrow \rangle - N f_1^2 \right]. \quad (22)$$

Дифференцирование выполняется с помощью (14) и (15);  $f_1 = \langle n_\uparrow \rangle$ . Мы видим, что уже вычисление восприимчивости требует знания всех парных корреляционных функций  $\langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\uparrow \rangle$ . Теплоемкость при постоянном магнитном поле определяется через естественную тепловую функцию в этом ансамбле  $E$  из (15)

$$C_H = \left( \frac{\partial E}{\partial T_H} \right) = -k\beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta} = Nk\beta^2 \left[ \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} - L \frac{\partial f_1}{\partial \beta} + \frac{z}{2} \frac{\partial f_2}{\partial \beta} \right]. \quad (23)$$

Производные от  $f_1$  и  $f_2$  по  $\beta$  можно представить через суммы различных двойных, тройных и четвертных корреляционных функций, если при дифференцировании воспользоваться формулами (I4) и (I5)

$$\frac{\partial f_1}{\partial \beta} = -\langle \hat{n}_f \hat{\mathcal{K}} \rangle + N f_1 (L f_1 - \frac{z}{2} f_2) = N f_1 (L f_1 - \frac{z}{2} f_2) - L \langle \hat{n}_f \sum_{f'} \hat{n}_{f'} \rangle + \frac{J}{2} \langle \hat{n}_f \sum_{\langle f_1 f_2 \rangle} \hat{n}_{f_1} \hat{n}_{f_2} \rangle ; \quad (24)$$

$$z \frac{\partial f_2}{\partial \beta} = -\langle n_f \sum_{g:cf} n_g \hat{\mathcal{K}} \rangle + z N f_2 (L f_1 - \frac{z}{2} f_2) = z N f_2 (L f_1 - \frac{z}{2} f_2) - [ \langle \hat{n}_f \sum_{g:cf} \hat{n}_g \cdot \sum_{f'} \hat{n}_{f'} \rangle + \frac{J}{2} \langle \hat{n}_f \sum_{g:cf} \hat{n}_g \cdot \sum_{f'} \hat{n}_{f'} \cdot \sum_{g':cf'} \hat{n}_{g'} \rangle ]$$

Здесь  $g:cf$  означает, что берется узел  $g$ , ближайший узлу  $f$  и использовано очевидное преобразование:

$$z \langle n_f n_{g'} \rangle = \langle \hat{n}_f \sum_{g:cf} \hat{n}_g \rangle, \quad \sum_{\langle f_1 f_2 \rangle} \hat{n}_{f_1} \hat{n}_{f_2} = \sum_f \hat{n}_f \sum_{g:cf} \hat{n}_g. \quad (25)$$

В формулах (24) можно было бы продвинуть несколько дальше, выделяя в суммировании по  $f'$  узлы  $f' = f$ ,  $g: f' \in f, g$  и т.п., но, имея в виду использование формул (24) при каком-либо конкретном предположении о корреляционных функциях (типа "расщепления корреляций"), мы оставим выражение (24) в таком виде. Ниже будет проиллюстрировано применение формул (23), (24). Определенный интерес представляет теплоемкость при постоянной намагниченности

$$C_M = \left( \frac{\partial E_{конф}}{\partial T} \right)_M = N k \beta^2 \left[ \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} + \frac{z}{2} \frac{\partial f_2}{\partial \beta} \Big|_{f_1} \right] \quad (26)$$

- постоянной намагниченности соответствует по (I6)  $f_1 = \text{Const}$ .

Заметим, что формулы типа (22), (24) удобны при различных общих обсуждениях и расчетах, в которых удастся рассматривать все корреляционные функции. При простейших аппроксимациях (типа молекулярного поля, см. ниже) удобнее пользоваться конкретным выражением для  $f_1, f_2$  и т.п.

Особый интерес к простому варианту теории магнетизма, в основу которого кладется гамильтониан (5), объясняется, в первую очередь, конечно тем, что в его рамках оказывается возможным описать фазовый переход к ферромагнетизму: исчезновение спонтанной намагниченности при  $T_K$ .

Это означает, что при  $H \rightarrow 0_+$

$$\phi(T \geq T_c), H = 0_+ = 1 - 2f_1(T \geq T_c, H = 0_+) = 0; \quad f_1(T \geq T_c) = \frac{1}{2}. \quad (27)$$

Заметим, в этой связи, что фиксированное магнитное поле  $H \neq 0$  обуславливает наличие некоей намагниченности  $\bar{N}_r > \bar{N}_c$ . При увеличении  $H$  ( $H \rightarrow \infty$ ) намагниченность монотонно стремится к 1 ( $f_1 \rightarrow 0$ ), при этом условие  $m/g$  устойчивости в изобарически-изотермическом ансамбле

$$\left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial H}\right)_\beta > 0, \quad \left(\frac{\partial f_1}{\partial H}\right)_\beta < 0 \quad (28)$$

фиксирует нам поведение  $f_1$  в функции  $H$  как монотонно убывающей функции. Получение точных аналитических формул для статистической суммы  $f_1$ ,  $f_2$  и т.п. в модели Изинга пока ограничено одномерным случаем (см. ниже) и двумерным случаем в нулевом магнитном поле для различного типа решеток  $z = 3, 4, 6$  [I; 2; 3; I.2]. Впервые формулу для  $\ln Q(H=0, z=4)$  удалось получить Л.Онсагеру [I] с помощью далеко не простых математических методов. Результат Онсагера гласит:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln Q}{N} = \ln 2 + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \ln \left[ \cosh^2 \frac{\beta J}{2} - \sinh \frac{\beta J}{2} (\cos x + \cos y) \right] dx dy. \quad (29)$$

С помощью этого выражения можно определить различные термодинамические величины по вышеприведенным формулам. Л.Онсагер привел впервые (без вывода) и выражение для спонтанной намагниченности, которое позднее его методом вычислил Янг [I.4] :

$$\phi(0_+, T < T_c) = \left[ \frac{1+t^2}{(1-t^2)^2} (1-6t^2+t^4)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{4}}, \quad \phi(0_+, T \geq T_c) = 0, \quad t = \exp\left(-\frac{\beta J}{2}\right). \quad (30)$$

Критическая температура определяется из равенства

$$t_c = \exp\left(-\frac{\beta_c J}{2}\right) = \sqrt{2} - 1, \quad J\beta_c = 1,764. \quad (31)$$

Для значений  $\beta \geq \beta_c$  имеем для намагниченности:

$$\phi(0_+, T = T_c) = \left[ 4(2 + \sqrt{2})(t_c - t) \right]^{\frac{1}{8}}, \quad (32)$$

то есть точку ветвления.

2. Перейдем теперь к другой модели взаимодействующих час-

тиц: к модели решеточного газа. В этой модели полагается, что узлы периодической структуры могут быть либо заняты молекулой, либо вакантны. При этом каждый узел может быть занят только одной молекулой и учитывается взаимодействие только ближайших соседей. Эта простая модель может быть применена для описания адсорбции и абсорбции, решеточной теории жидкости, теории конденсации [2; 3; 4; 13]. Полагая, что молекула может находиться в некотором внутреннем состоянии, спектр которого дается собственными значениями  $\hat{h}(+)$  и относительно которого справедливы все замечания, сделанные выше по поводу внутренних состояний в спиновой системе, можно записать гамильтонову функцию в виде:

$$\hat{H} = \hat{N}_+ \hat{h}(+) - \epsilon \hat{N}_{++}, \quad \hat{N}_+ = \sum_f \hat{n}_f, \quad \hat{N}_{++} = \frac{1}{2} \sum_{\langle f_1, f_2 \rangle} \sigma_{f_1} \sigma_{f_2}. \quad (33)$$

Здесь  $\hat{N}_+$  оператор, считающий полное число частиц (вакантные места считаются оператором  $\hat{N}_- = N - \hat{N}_+$ ),  $N_{++}$  - считает полное число ближайших пар, взаимодействующих с интенсивностью  $\epsilon$  ( $\epsilon = \text{const}$ ). Если  $\epsilon > 0$ , то частицы притягиваются друг к другу,  $\epsilon < 0$  отвечает отталкиванию. Представляющим ансамблем в данном случае будет большой канонический ансамбль и статистический оператор дается выражением:

$$\hat{\rho} = \exp \beta [F_0 + \lambda \hat{N}_+ - \hat{H}], \quad \text{Sp}_{(n_f, +)} \hat{\rho} = 1. \quad (34)$$

Согласно (34) и (II) (значок  $(n_f, +)$  в (34) означает, что след берется по внутренним переменным и по собственным значениям  $n_f = 0, 1$ ) получаем для  $F_0$

$$-\beta F_0 = \ln \text{Sp} \exp \beta \left[ \lambda \hat{N}_+ + \frac{\hat{N}_+}{\beta} \ln j_a(\beta) + \epsilon \hat{N}_{++} \right] - \ln \text{Sp} e^{\beta(\lambda \hat{N}_+ + \epsilon \hat{N}_{++})} \quad (35)$$

Мы ввели обозначения

$$\text{Sp}_{(n_f)} \exp \beta (\lambda \hat{N}_+ \hat{h}(+)) = j_a^{\hat{N}_+}, \quad \nu = \lambda + \frac{1}{\beta} \ln j_a(\beta). \quad (36)$$

Химический потенциал  $\lambda$  определяется из соотношения, фиксирующего состав

$$\bar{N}_+ = \langle \hat{N}_+ \rangle = \text{Sp} (\hat{N}_+ \hat{\rho}) = N \langle \hat{n}_+ \rangle = N \nu. \quad (37)$$

Заметим, что любые средние, вычисляемые с помощью матрицы плотности (34), являются функциями  $\mathcal{E}, \beta, \nu = \lambda + \frac{\ln j_0}{\beta}$ : имеет место своеобразная перенормировка химического потенциала  $\lambda \rightarrow \nu$ .

Однако, во всех термодинамических соотношениях нужно брать, конечно,  $\lambda$  [см. ниже формулы (39), (43), (44)].

Средняя энергия дается формулой:

$$E = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \langle \hat{N}_+ \rangle \langle \hat{h}(+) \rangle_+ - \frac{zNE}{2} t_2 = -Nf_2 \frac{\partial \ln j_0}{\partial \beta} - \frac{zNE}{2} t_2 \quad (38)$$

[см. замечание к формуле (15)]; энтропия определяется как

$$S_\alpha T = -\beta^{-1} \langle \ln \hat{\rho} \rangle = -[F_0 + \lambda \langle \hat{N}_+ \rangle - \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle] = E - F_0 - \lambda N f_2. \quad (39)$$

Основное термодинамическое тождество в данном случае:

$$E - S_\alpha T + \bar{p}_\alpha V - \lambda \bar{N}_+ = 0, \quad V = \nu N \quad (40)$$

позволяет сразу сделать вывод, что

$$-F_0 = \bar{p}_\alpha V = pN, \quad p = \bar{p}_\alpha \nu, \quad (41)$$

где  $p$  имеет размерность энергии и определяется как "давление расширения" решеточного газа (оно получается как произведение среднего давления на объем элементарной ячейки, который можно выбрать равным единице:  $\nu = 1, \bar{p}_\alpha = p$ ). Мы видим, что средняя плотность решеточного газа  $\rho$  дается первой корреляционной функцией  $f_1$ :

$$\rho = \bar{N}_+ / N = f_1. \quad (42)$$

В данном случае представляют интерес как теплоемкость при постоянном объеме системы ( $V = \nu N = N, \nu = 1$ )

$$C_{\lambda, N} = \frac{\partial (E - \lambda \bar{N}_+)}{\partial T} = k\beta^2 N \left[ t_2 \frac{\partial^2 \ln j_0}{\partial \beta^2} + \left( \lambda + \frac{\partial \ln j_0}{\partial \beta} \right) \left( \frac{\partial t_2}{\partial \beta} \right) + \frac{zE}{2} \left( \frac{\partial t_2}{\partial \beta} \right) \right], \quad (43)$$

так и теплоемкость при фиксированном числе атомов:

$$C_{\bar{N}_+, N} = k\beta^2 N \left[ t_2 \frac{\partial^2 \ln j_0}{\partial \beta^2} + \frac{zE}{2} \left( \frac{\partial t_2}{\partial \beta} \right)_{t_2} \right]. \quad (44)$$

Естественной тепловой функцией здесь будет  $E - \lambda \bar{N}_+$ . Если решеточный газ находится в равновесии с другой фазой (скажем,

равновесие обычной газовой фазы и адсорбированных молекул, состояние которых моделируется решеточным газом), то  $\lambda$  должно равняться химическому потенциалу этой фазы. Для решеточного газа представляет интерес зависимость от удельного объема  $1/\rho$  (уравнение состояния). Оно может быть получено интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема:

$$Ndp = \bar{N} + dL, \quad T = \text{const}, \quad p = p_0 + \int_{v_0}^v Nf_1 dv, \quad p_0 = p(v_0, T), \quad (45)$$

применение которого будет проиллюстрировано ниже.

Сравнение двух моделей (магнетизма и решеточного газа) в рамках учета взаимодействий только ближайших соседей позволит провести полную их аналогию. Если сопоставить спином, направленным вниз, состояния занятого узла, выбрав

$$\varepsilon = J, \quad v = -L, \quad L + \frac{\ln j_0}{\beta} + \frac{\varepsilon Z}{2} = -\mu + 1, \quad (46)$$

что позволяет сопоставить  $F_a$  и  $F_m + N \left( \frac{\mu H}{2} + \frac{ZJ}{8} + \frac{\ln j_0 m}{\beta} \right)$

$$p = -\mu m - \left( \frac{\mu H}{2} + \frac{ZJ}{8} + \frac{\ln j_0 m}{\beta} \right), \quad (47)$$

то мы приходим к полной эквивалентности задач теории магнетизма и теории решеточного газа. Так, зная среднюю намагниченность на узел  $\phi = 1 - 2f_1$ , мы получаем для плотности

$$\rho = f_1 = \frac{1-\phi}{2} \left( J \rightarrow \varepsilon, \quad \mu H \rightarrow -L - \frac{\ln j_0}{\beta} - \frac{\varepsilon Z}{2} \right). \quad (48)$$

Одной из существенных характеристик газа является изотермическая сжимаемость, определяемая следующим образом:

$$\frac{\chi}{\beta} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial v^2}{\partial p}, \quad v^2 = \frac{1}{\rho^2}, \quad \chi_{1/3} = \frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial p} = \frac{\partial f_1}{\partial p} \cdot \left( v = \frac{1}{\rho} \right). \quad (49)$$

Сжимаемость может быть соотнесена восприимчивости. Действительно, имеем по (22) и (46)

$$\chi = \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial H} \right)_{\beta} = -\mu N \left( \frac{\partial f_1}{\partial H} \right)_{\beta} = -\mu^2 N \left( \frac{\partial f_1}{\partial (\mu H)} \right)_{\beta} = \mu^2 N \left( \frac{\partial f_1}{\partial L} \right)_{\beta}, \quad (50)$$

но согласно (45)

$$\left( \frac{\partial f_1}{\partial L} \right)_{\beta} = f_1 \left( \frac{\partial f_1}{\partial p} \right)_{\beta} = \frac{\chi}{\mu^2 N}, \quad \chi = \mu^2 N f_1 \left( \frac{\partial f_1}{\partial p} \right)_{\beta}, \quad (51)$$

и окончательно

$$\chi = \mu^2 N f_2^2 \zeta_\beta, \quad \zeta_\beta = \frac{\beta}{f_2^2} \left[ \langle n_i \sum_i' n_i' \rangle - N f_2^2 \right]. \quad (52)$$

Последнее выражение для  $\zeta_\beta$  можно сразу получить по формуле, выражающей флуктуации числа частиц в большом каноническом ансамбле через сжимаемость [4]:

$$\langle (\hat{N}_+ - \bar{N}_+)^2 \rangle = \frac{f_2}{\beta} \bar{N}_+ \zeta_\beta. \quad (53)$$

Теплоемкости при фиксированном числе атомов  $\bar{N}_+$  отвечает теплоемкость при постоянной намагниченности и т.д. Аналогия эта была впервые помечена Ли и Янгом, использовавшими ее в своей количественной теории фазовых переходов [I. I]. В теории адсорбции [4; I3; I.5] первая корреляционная функция  $f_I$  с учетом (46), где в качестве  $\lambda$  можно брать химический потенциал идеального газа:

$$\lambda = \lambda_0 = \varepsilon_0 + \frac{1}{\beta} \ln \frac{\rho \rho_0}{j_0(\beta)} \quad (54)$$

дает уравнение для изотермы адсорбции ( $\varepsilon_0$  - теплота адсорбции при абсолютном нуле,  $\rho_0$  - равновесное давление идеального газа,  $j_0(\beta)$  - статистическая сумма от внутренних степеней свободы молекулы идеального газа). В том случае, если при адсорбции происходит диссоциация (важным примером здесь является диссоциация молекулы водорода на два хемадсорбированных атома:  $H_2 \rightarrow 2H$ ), мы должны полагать, что при равновесии

$$2\lambda = \lambda_0, \quad \lambda = \frac{\varepsilon_0}{2} + \frac{1}{2\beta} \ln \beta \rho_0 / j_0(\beta). \quad (55)$$

3. Остановимся кратко на еще одной очень важной физической системе, которая хорошо моделируется учетом взаимодействия только ближайших соседей. Речь идет о бинарном (двухкомпонентном) растворе. Мы полагаем, что узлы регулярной структуры могут быть заняты либо молекулой одного типа (I), либо молекулой другого типа (2) и учитываем лишь взаимодействия между ближайшими соседями. Изменением объема будем пренебрегать, полагая, что для конденсированной системы это допустимо. Это дает для гамиль-

$$\hat{H} = \hat{h}_1 \hat{N}_1 + \hat{h}_2 \hat{N}_2 + \varepsilon_{11} \hat{N}_{11} + \varepsilon_2 \hat{N}_{22} + \varepsilon_{12} \hat{N}_{12}, \quad \hat{N}_1 + \hat{N}_2 = N, \quad (56)$$

где операторы  $\hat{N}_i$ ,  $i = 1, 2$ ,  $\hat{N}_{ij}$ ,  $i, j = 1, 2$  считают частицы сорта 1 и 2, соответственно, и пары  $i, j$ . Для них имеет место формулы вида (7), где  $\downarrow$  заменяется (1), а  $\uparrow$  заменяется (2), то есть  $\sum_i n_i$  "считает" частицы I-го сорта а  $\sum (I - n_i)$  - второго. Операторы  $\hat{h}_1$  и  $\hat{h}_2$  описывают внутренние степени свободы атомов I-го и 2-го сорта, которые учитываются независимо от конфигурационного вклада. В данном случае представляющим ансамблем является большой канонический ансамбль и равновесные усреднения проводятся со статистическим оператором:

$$\hat{\rho} = \exp \beta [F_5 + \mu_1 \hat{N}_1 + \mu_2 \hat{N}_2 - \hat{H}], \quad \text{Sp} \hat{\rho} = 1, \quad \ln \hat{\rho} = \beta [F_5 + \mu_1 \hat{N}_1 + \mu_2 \hat{N}_2 - \hat{H}]. \quad (57)$$

Термодинамический потенциал  $F_5$  получается из условия нормировки

$$-\beta F_5 = \ln \text{Sp} \exp \beta [\mu_1 \hat{N}_1 + \mu_2 \hat{N}_2 - \hat{H}] = \ln \text{Sp} \exp \beta [\nu_1 \hat{N}_1 + \nu_2 \hat{N}_2 - \varepsilon_{11} \hat{N}_{11} - \varepsilon_2 \hat{N}_{22} - \varepsilon_{12} \hat{N}_{12}], \quad \nu_1 = \mu_1 + \frac{\ln j_1}{\beta}, \quad \nu_2 = \mu_2 + \frac{\ln j_2}{\beta}, \quad (58)$$

а химические потенциалы  $\mu_1$  и  $\mu_2$  определяются из условия

$$\bar{N}_1 = \langle \hat{N}_1 \rangle, \quad \bar{N}_2 = \langle \hat{N}_2 \rangle, \quad \bar{N}_{11} = N f_{11}, \quad \bar{N}_{22} = N (1 - f_{11}). \quad (59)$$

Как и в случае решеточного газа, здесь мы также имеем своеобразную перенормировку химических потенциалов:  $\mu_i \rightarrow \nu_i = \mu_i + \frac{\ln j_i}{\beta}$ ,  $i = 1, 2$ , однако, во всех термодинамических соотношениях [см. ниже формулы (62) - (67)], берутся, конечно,  $\mu_i$ . Средняя энергия дается очевидным выражением:

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \bar{N}_1 \langle \hat{h}_1 \rangle + \bar{N}_2 \langle \hat{h}_2 \rangle + \varepsilon_{11} \frac{zN}{2} f_{11} + \varepsilon_2 \frac{zN}{2} (1 - 2f_{11} + f_{12}) + zN \varepsilon_{12} (f_{11} - f_{12}) = N \left[ f_{11} (z \varepsilon_{11} - z \varepsilon_2 + \frac{\partial \ln j_1}{\partial \beta} - \frac{\partial \ln j_2}{\partial \beta}) + f_{12} \frac{z(\varepsilon_{11} + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_{12})}{2} + \frac{z \varepsilon_2}{2} - \frac{\partial \ln j_2}{\partial \beta} \right]. \quad (60)$$

Основное термодинамическое тождество здесь

$$E - ST = \mu_1 \bar{N}_1 + \mu_2 \bar{N}_2, \quad (61)$$

наряду с выражением для энтропии

$$ST = -\beta^{-1} \langle \ln \hat{\rho} \rangle = E - \mu_1 \bar{N}_1 - \mu_2 \bar{N}_2 - F_S, \quad (62)$$

позволяет сделать вывод, что  $F_S$  в данном случае есть просто

$$F_S = -\mu_1 \bar{N}_1 - \mu_2 \bar{N}_2. \quad (63)$$

Химические потенциалы  $\mu_i$  суть функции температуры и относительного состава  $x_1 = \bar{N}_1/N$ ,  $x_2 = \bar{N}_2/N$ ,  $x_1 + x_2 = 1$ . Заметим, что отсюда следует возможность определения одного из химических потенциалов, если другой известен как функция состава. Действительно, из уравнения Гиббса-Дюгема имеем

$$\sum N_i d\mu_i = -SdT + Vdp = 0 \quad (T = \text{const}, p = \text{const}), \quad -x_1 d\mu_1 = x_2 d\mu_2 \quad (64)$$

Отсюда, полагая известным  $\mu_2 = \mu_2(x_2, p, \beta)$ , получаем:

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1 = -\frac{x_1}{1-x_1} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} dx_1, \quad \mu_2 = \mu_2(x_2=0) - \int_0^{x_2} \frac{x_1}{1-x_1} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} dx_1, \quad (65)$$

где  $\mu_2(x_2=0) \equiv \mu_2(x_2=1)$  химический потенциал чистого компонента типа 2. Ниже будет проиллюстрировано применение уравнения (65) (уравнения Маргулеса). Теплоемкость при постоянных химических потенциалах первой и второй компонент раствора дается, если воспользоваться (60) очевидной формулой:

$$C_{\mu_1, \mu_2} = \left[ \frac{\partial (E - \mu_1 \bar{N}_1 - \mu_2 \bar{N}_2)}{\partial T} \right]_{\mu_1, \mu_2} = k\beta^2 N \left[ f_1 \frac{\partial^2 \ln j_1}{\partial \beta^2} + (1-f_1) \frac{\partial^2 \ln j_2}{\partial \beta^2} + \right. \\ \left. + (z\varepsilon_2 - z\varepsilon_1 + \mu_1 + \frac{\partial \mu_1}{\partial \beta} - \mu_2 - \frac{\partial \mu_2}{\partial \beta}) \left( \frac{\partial f_2}{\partial \beta} \right)_{\mu_1, \mu_2} + \frac{zW}{2} \left( \frac{\partial f_2}{\partial \beta} \right)_{\mu_1, \mu_2} \right], \quad W = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

- здесь естественной тепловой функцией будет  $E - \mu_1 \bar{N}_1 - \mu_2 \bar{N}_2$ . Теплоемкость же при фиксированном составе раствора ( $f_2 = \text{const}$ ) дается формулой

$$C_{f_1} = k\beta^2 N \left[ f_1 \frac{\partial^2 \ln j_1}{\partial \beta^2} + (1-f_1) \frac{\partial^2 \ln j_2}{\partial \beta^2} + \frac{zW}{2} \left( \frac{\partial f_2}{\partial \beta} \right)_{f_1} \right]. \quad (67)$$

Несложно проследить аналогию между вышеочерченными подходами к описанию регулярного раствора и задачами теории магнетизма и решеточного газа. Если сопоставить частицам сорта I направление спина вниз  $\downarrow$  (занятого места (+) в решеточном газе) и воспользоваться представлением операторов  $\hat{N}_i$  и  $\hat{N}_{ij}$  по формулам (7), получаем для  $F_s$ :

$$-\beta F_s = \beta N \left[ \mu_2 + \frac{\ln v_2}{\beta} - \frac{z \varepsilon_2}{2} \right] + \ln \text{Sp} \exp \beta [-L_s \hat{N}_1 + w \hat{N}_{12}], \quad (68)$$

$$L_s = \mu_2 - \mu_1 + \frac{1}{2} \beta \ln^2 v_1 + z(\varepsilon_{12} - \varepsilon_2), \quad w = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2.$$

Сравнивая (68) и (10), видим, что если потребовать, чтобы

$$w = J, \quad L_s = L, \quad - \mu H = L_s - \frac{z w}{2} = v_2 - v_1 + z \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2}, \quad (69)$$

то между константой нормировки  $F_m$  для задач магнетизма и  $F_s$  имеет место соответствие:

$$F_m + N \left( \frac{\mu H}{z} + \frac{z J}{\beta} + \frac{\ln v_1}{\beta} \right) = F_s + N \left[ \mu_2 + \frac{\ln v_2}{\beta} - \frac{z \varepsilon_2}{2} \right],$$

$$F_m + N \frac{\ln v_1}{\beta} = F_s + N \left[ \frac{v_2 + v_1}{2} - \frac{z(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\varepsilon_{12})}{2} \right]. \quad (70)$$

Таким образом, если учесть (69) и (70), то все результаты по магнитному варианту модели Изинга имеют место и для регулярных растворов. В частности, если мы располагаем выражением для  $f_2$  в функции  $\mu H, \beta, J$ , то, производя в нем замену (69), получаем уравнение, связывающее  $X_T, \mu_1, \mu_2, \beta$ . Теплоемкость при постоянном покрытии в теории решеточного газа после соответствующих очередных преобразований переменных [см. (69) и (46)] переходит в теплоемкость при постоянном составе (67) и т.п. В связи с указанной полной эквивалентностью этих моделей обычно пользуются одной из них. Мы, как правило, будем пользоваться магнитным вариантом модели Изинга.

4. Остановимся кратко на некоторых свойствах симметрии выражения (10), позволяющим сделать заключения о поведении  $f_2(H)$ , и наметить еще одну область применимости результатов, полученных в антиферромагнитном варианте модели Изинга. Первое свойство симметрии  $f_2(\beta, H, J)$  формулируется следующим образом:

$$f_2(H, \beta, J) + f_2(-H, \beta, J) = 1 : \delta(H, \beta, J) = -\delta(-H, \beta, J). \quad (71)$$

Оно является следствием инвариантности гамильтониана (5) по отношению к преобразованию:

$$\mu H \rightarrow -\mu H, \hat{n}_\mu \rightarrow 1 - \hat{v}_\mu, \quad (\nu_\mu = 1, 0). \quad (72)$$

Преобразование (72), примененное к  $f_2(N, \beta, J) = \langle \hat{n}_\mu \rangle$ , дает

$$f_2(-N, \beta, J) = \text{Sp} [\hat{n}_\mu \hat{\rho}(-\mu H)] = \text{Sp} [(1 - \hat{v}_\mu) \hat{\rho}(\mu H)] = 1 - f_2(N, \beta, J) \quad (73)$$

что вытекает из (72) (операторы  $\hat{n}_\mu$  и  $\hat{v}_\mu$  имеют одни и те же собственные значения 0, 1). В (73) указываем зависимость оператора плотности от магнитного поля  $H$ :  $\hat{\rho}(\mu H)$ . Свойство (71) позволяет сделать вывод о том, что  $\delta(H) = 1 - 2f_2$  является нечетной функцией магнитного поля  $H$  (либо, по (69), что  $I - 2X_I$  является нечетной функцией  $\nu_2 - \nu_1 + \frac{\pi(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2}$ ). Ферромагнитный случай ( $J > 0$ ) и антиферромагнитный случай ( $J < 0$ ) различаются характером поведения  $\delta(H)$  при  $H \rightarrow 0$ : во втором случае

$$\lim_{H \rightarrow 0_+} \delta(H) = \lim_{H \rightarrow 0_-} \delta(H) = 0 \quad (74)$$

для любых температур, и система в целом не обнаруживает остаточной намагниченности. Для ферромагнетика ( $J > 0$ ) соотношение (74) выполняется для  $T > T_K$  ( $\beta < \beta_K$ ), а для  $\beta > \beta_K$  имеем

$$\lim_{H \rightarrow 0_+} \delta(H) = -\lim_{H \rightarrow 0_-} \delta(H) = \delta_0(\beta) \neq 0. \quad (75)$$

Заметим, что и в (74) и в (75) предельные переходы выполняются после предельного перехода  $N \rightarrow \infty$ : в термодинамическом пределе. Для конечных систем ( $N < \infty$ ) соответствующие величины не обнаруживают особенностей, как функции температуры  $[I, I]$ . Согласно (37) и (46)  $f_2(N)$ , где  $-\infty < N < \infty$  дает нам для каждого значения  $N$  и фиксированной  $\beta$  значения величины равновесной плотности решеточного газа. В двухфазной области  $f(\beta) = \rho_2 - \rho_{жк}$  определяет кривую сосуществования системы газ - жидкость, удельные объемы которых в области фазового перехода даются выражениями:

$$U_2 = \frac{1}{\rho_2} = \frac{2}{(1 - \delta_0(\beta))} , \quad U_{nc} = \frac{1}{\rho_{nc}} = \frac{2}{(1 + \delta_0(\beta))} . \quad (76)$$

Температура, при которой  $\delta_0(\beta = \beta_c) = 0$  — критическая температура перехода ферромагнетик — парамагнетик, является одновременно и критической температурой фазового перехода газ — жидкость и т.п. Заметим здесь же, что резко возросший в последние годы интерес к модели Изинга обусловлен в первую очередь надеждой построить на базе ее микроскопическую теорию фазовых переходов в кооперативных явлениях: полагают, что в области фазового перехода  $|\beta - \beta_c| \leq \beta_c/2$ , хорошо работает именно модель Изинга (5). Для этого есть и определенные экспериментальные основания.

Два последующих свойства симметрии ограничены случаем  $H = 0$  [2; 4]. Помимо этого рассматриваются периодические структуры, для которых все узлы разбиваются на два подкласса:  $\alpha$  — узлы и  $\beta$  — узлы. При этом мы полагаем, что все ближайшие соседи  $\alpha$  — узлов, суть  $\beta$  — узлы и наоборот. Для  $H = 0$  оператор Гамильтона (5) запишется в виде

$$\hat{H} = N \left( \hat{\lambda}(\hat{v}) - \frac{zJ}{2} \right) + \frac{z}{2} \hat{N}_{II} = N \left[ \hat{\lambda}(\hat{v}) - \frac{zJ}{2} \right] + \frac{J}{2} \left[ \sum_{\beta \in \alpha} (1 - \hat{n}_\alpha) \sum_{\alpha \in \beta} \hat{n}_\beta + \sum_{\alpha \in \beta} (1 - \hat{n}_\beta) \sum_{\beta \in \alpha} \hat{n}_\alpha \right] \quad (77)$$

Мы разделили в операторе  $\hat{N}_{II}$  суммирование по  $\alpha$  — узлам и  $\beta$  — узлам; заметим, что  $\beta_i \in \alpha$  суть  $\beta$  — узлы, а  $\alpha_i \in \beta$  — узлы. Поскольку, гамильтониан (77) инвариантен относительно преобразования

$$J \rightarrow -J, \quad 1 - \hat{n}_\alpha \rightarrow \hat{v}_\alpha \quad (78)$$

— состояние 1 в  $\alpha$  — узле заменяется состоянием 2 в  $\alpha$  — узле и наоборот — здесь надо использовать (77) и определения (7), а также тот факт, что —

$$\hat{N}_{II} + \hat{N}_{II} + \hat{N}_{II} = \frac{zN}{2} . \quad (79)$$

Тогда при  $H = 0$

$$F_s(-J) = F_s(J) \quad (80)$$

что, в свою очередь, означает, что все особенности в теплоемкости  $C_{H=0} = C_{\xi=0}$  при  $T=T_K$  для ферромагнитного случая ( $J>0$ ) будут иметь место и для антиферромагнитного случая ( $J<0$ ). При этом, сама температура  $T_K$  является той температурой, при которой в антиферромагнетике пропадает дальний порядок. Параметр порядка здесь дается просто зависимостью  $\phi(H \rightarrow 0, J, \beta)$ . Это можно пояснить следующим рассуждением. В антиферромагнетике при  $T=0$  осуществляется идеально упорядоченное состояние (двукратно вырожденное), в котором все  $\alpha$ -узлы заняты первыми состояниями ( $\downarrow$ ), а  $\beta$ -узлы - вторыми состояниями ( $\uparrow$ ): энергия основного состояния минимизируется при  $\bar{N}_{\uparrow\downarrow} = \frac{\sum N}{2}$  (имеется  $\sum N/2$  произвольных пар). При  $T \neq 0$ , однако, всегда имеется отличная от нуля вероятность обнаружить состояние  $\uparrow$  на  $\alpha$ -месте и состояние  $\downarrow$  на  $\beta$ -месте рядом, то есть имеем

$$\bar{N}_{\uparrow\uparrow} + \bar{N}_{\downarrow\downarrow} = \frac{\sum N}{2} - \bar{N}_{\uparrow\downarrow} \quad (8I)$$

неправильных пар ( $(\alpha\uparrow, \beta\downarrow)$ -пара:  $\uparrow\uparrow$  в  $(\alpha, \beta)$ -соседних узлах, например). Воспользовавшись (79), мы видим, что задача вычисления  $F_2(J>0)$ , как задача вычисления шпура по состояниям с фиксированным числом пар  $\bar{N}_{\uparrow\downarrow}$  при различном числе  $\bar{N}_{\downarrow}$ , эквивалентна задаче вычисления  $F_2(J<0)$  с фиксированным числом неправильных пар при различном числе  $\bar{N}_{\downarrow}$  на неправильных местах. Поскольку вероятность обнаружить  $\bar{N}_{\downarrow} = N f_2(H=0, J>0, \beta > \beta_c)$  имеет два резких пика при  $f_2 = \frac{1 \pm \delta_0(\beta)}{2}$  (при  $\beta < \beta_c$  имеем пик при  $f_2 = 1/2$ ), то и вероятность обнаружить  $\bar{N}_{\downarrow} = N f_2$  на  $\beta$ -местах дается  $f_2(\beta > \beta_c, H=0, J<0)$ . В антиферромагнетике имеем, конечно,  $\phi(H=0, J<0, \beta) = 0$ , однако, имеет место разделение на две области, различающиеся вероятностью обнаружить состояния  $\downarrow$  на  $\beta$ -местах, но с одинаковой степенью дальнего порядка. Согласно (64) случай  $J>0$  отвечает тому, что  $2\varepsilon_{1,2} > \varepsilon_1 + \varepsilon_2$  и регулярный раствор ниже  $T_K$  распадается на две фазы, находящиеся в равновесии, содержащие разный процент 1-ой и 2-ой компоненты. Следовательно, результаты по ферромагнитному варианту модели Изинга с учетом (64) позволяют нам рассмотреть как различные сплавы типа замещения, так и регулярные растворы (бинарные смеси). Некоторые результаты будут приведены ниже. Особенно полно жидкие растворы при различных концентрациях  $x_1$  и  $x_2$

для целого набора веществ рассмотрены в [I.6]. Отклонение свободной энергии Гиббса ( $G = -F_s$ ) от значения ее для идеальных растворов  $G_0$  изучалось в рамках квазикимического приближения модели Изинга [3; 4; I.6]. Согласие с экспериментальными значениями, полученными из равновесных давлений паров смеси, очень хорошее. Антиферромагнитный вариант модели Изинга  $J < 0$  отвечает согласно (69) случаю  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 > 2\varepsilon_{12}$ : бинарной системе энергетически выгоднее образовывать сверхструктуру (упорядоченный сплав, в котором компоненты 1 и 2 занимают, в основном, чередующиеся положения в узлах решетки). Критическая температура  $T_K$  здесь отвечает переходу порядок-беспорядок и состояние системы при  $T < T_K$  характеризуется параметром порядка

$$\eta = \delta(n = 0, J > 0, \beta > \beta_c) = 1 - 2f_2 \quad (77)$$

На основе этих соображений и с помощью различных приближений в модели Изинга, важнейшие из них - приближение Брэгга-Вильямса (см. ниже) и Бете-Пайерлса-Гуттенгейма [3, 4] развита количественная теория переходов порядок-беспорядок [I.7, I.8]. Поскольку значения  $\eta$  связаны (зачастую довольно тесно) с электрическими, магнитными, механическими свойствами сплавов, очевидна важность улучшений аппроксимаций в модели Изинга. Существенным улучшением количественной теории сплавов было введение Пайерлсом параметра ближнего порядка [I.7], определяемого через относительное число неодинаковых пар  $\bar{N}_{ij}$  в нашей терминологии. Таким образом, если ввести [I.7]

$$\eta = 2 \frac{\bar{N}_{ij}}{2N} = 2(f_1 - f_2), \quad (78)$$

то параметр ближнего порядка  $\eta$  определяется так

$$\eta = \frac{\eta - \eta_{\min}}{\eta_{\max} - \eta_{\min}}, \quad (79)$$

где  $\eta_{\max}$  и  $\eta_{\min}$  значения  $\eta$  в состоянии полного порядка (в простейшем случае стехиометрического состава оно равно 1), и минимальное значение в состоянии полного беспорядка. В [I.8]

обсуждаются различные способы введения  $\chi$ . Заметим также, что модель решеточного газа с минимальными видоизменениями может быть использована применительно к адсорбции газов на поверхности твердых тел [I.3, I.5]. Имеется много работ по применению одномерной модели Изинга к биополимерам; к сожалению, недостаток времени не позволяет нам даже бегло коснуться этого вопроса. Некоторое значение модель взаимодействия между ближайшими молекулами имеет в так называемой решеточной теории твердого и жидкого состояния [4], но даже беглое изложение ее сильно вывело бы нас за рамки этих лекций.

Литература, цитированная в I главе

- I.1 C.N. Yang, T.D. Lee, Phys.Rev., 87, 404, 1952; 87, 410, 1952.
- I.2 C.B. Тябликов, Методы квантовой теории магнетизма, Наука, 1965.
- I.3 H.S.Green, C.A.Hurst, Order-disorder phenomena, John Wiley, 1964.
- I.4 C.N.Yang, Phys.Rev., 85, 5, 1952.
- I.5 Р.Фаулер, Э.Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949.
- I.6 E.A.Guggenheim, Applications of Statistical Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1966.
- I.7 Г.Мута, Ю.Такаги, Теория явлений упорядочения в сплавах, ИЛ, 1959.
- I.8 М.А.Кривоглаз, А.А.Смирнов, Теория упорядочивающихся сплавов, ФМ, 1958.

## Глава II

### ФУНКЦИИ ГРИНА И КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ В МОДЕЛИ ИЗИНГА

I. Гамильтониан Изинга, с помощью которого были выведены различные термодинамические соотношения в I главе, получается из гамильтониана Гейзенберга, если в последнем пренебречь слагаемыми, описывающими взаимодействие между X- и Y-компонентами спина и ограничиться суммированием по парам ближайших соседей [1.2]:

$$\hat{\mathcal{H}} = N\hat{h}(i) - \mu H \sum_f \hat{S}_f^z - \frac{J}{2} \sum_{\langle f_1, f_2 \rangle} \hat{S}_{f_1}^z \hat{S}_{f_2}^z \quad (1)$$

Напомним, что здесь

- $\mu$  - магнитный момент атома в узле решетки,
- $H$  - внешнее постоянное магнитное поле,
- $J$  - константа обменного взаимодействия.

Полагаем, что каждый узел, отмечаемый индексом  $f$ , имеет  $z$  ближайших соседей. Ограничимся случаем спина 1/2. В таком случае преобразуем гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}$ , как это сделано выше, к операторам спиновых отклонений  $\hat{n}_f$ , образуемых, в свою очередь, из операторов порождения и уничтожения  $a_f^+, a_f$ :

$$\hat{S}_f^z = \frac{1}{2} - \hat{n}_f, \quad \hat{n}_f = a_f^+ a_f, \quad a_f a_{f'}^+ + a_{f'}^+ a_f = \delta_{ff'} \quad (2)$$

В этой формуле полагается, что  $a_f$  - операторы Ферми, и, следовательно, собственные значения  $n_f$  равны 0 и 1:  $\hat{n}_f^2 = \hat{n}_f$ . Получаем после несложных преобразований:

$$\hat{\mathcal{H}} = N\left(\hat{h}(i) - \frac{\mu H}{2} - \frac{zJ}{8}\right) + L \sum_f n_f - \frac{J}{2} \sum_{\langle f_1, f_2 \rangle} n_{f_1} n_{f_2} \quad (3)$$

Как подробно пояснено выше, преобразование (2) не затрагивает  $\hat{h}(i)$ . Корреляционные функции в модели Изинга определяются следующим образом: [7; 8]

$$\Phi_{g_1 \dots g_k}^{(k)}(f) = \langle \hat{n}_f \prod_{i=1}^k \hat{n}_{g_i} \rangle, \quad F_{g_1 \dots g_k}^{(k)}(f) = \langle \prod_{i=1}^k n_{g_i} \rangle$$

Индексы  $g_i$  ( $1 \leq i \leq z$ ) здесь и ниже будут всегда нумеровать узлы, ближайшие к некому выделенному узлу  $f$ ,  $h_i$  - любые узлы, не принадлежащие к набору  $(f, g_i)$ , а угловые скобки, как обычно, обозначают среднее по ансамблю от оператора, стоящего в них, с гамильтонианом (3):

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp} (A e^{\beta \hat{H}}) / \text{Sp} e^{\beta \hat{H}}, \quad \beta = (kT)^{-1} \quad (5)$$

Заметим, что первое слагаемое в (33) выпадает при вычислении любых корреляционных функций (5) и для большинства проводимых ниже выкладок важна "операторная часть" гамильтониана (3). Однако, при установлении эквивалентности между различными задачами, когда сравниваются соответствующие термодинамические потенциалы, как это было подробно пояснено в I главе, его нужно, конечно, учитывать. В дальнейшем мы будем его, как правило, опускать, относя термин "гамильтониан Изинга" к его операторной части:

$$\mathcal{H} = L \sum_f n_f - \frac{J}{2} \sum_{\langle h_i, h_j \rangle} n_{h_i} n_{h_j}, \quad (6)$$

что, впрочем, не должно вызывать недоразумений.

При выводе уравнений для корреляционных функций воспользуемся методом двухвременных температурных функций Грина [6] (см. также [1,2]; [2,1]). В данном случае удобно использовать антикоммутирующие функции Грина. Запаздывающая (ret.) и опережающая (adv.) функции Грина определяются формулами [6]:

$$G_{AB}^{ret}(t-t') = \langle \langle A(t) | B(t') \rangle \rangle^2 = \Theta(t-t') \langle A(t)B(t') + B(t')A(t) \rangle \quad (7)$$

$$G_{AB}^{adv}(t-t') = \langle \langle A(t) | B(t') \rangle \rangle^a = -\Theta(t'-t) \langle A(t)B(t') + B(t')A(t) \rangle$$

- то есть  $\eta = -1$ . Если определить их Фурье-компоненты следующим образом:

$$G_{AB}^{(j)}(\epsilon) = \frac{1}{2\pi} \int G_{AB}^{(j)}(t) e^{i\epsilon t} dt, \quad G_{AB}^{(j)}(t-t') = \int_{A\epsilon}^{(j)} G_{AB}^{(j)}(\epsilon) e^{-i\epsilon(t-t')} d\epsilon \quad (8)$$

то, как известно [6], для них имеет место следующая система уравнений:

$$EG_{AB}^{(j)}(E) = \frac{i}{2\pi} \langle [\hat{A}\hat{B}]_+ \rangle + G_{[\hat{A}\hat{B}]_-, B}^{(j)}(E), \quad j = r, a \quad (9)$$

Ниже индексы у функций Грина указывают операторы, с помощью которых они строятся по (7),  $\hat{\mathcal{H}}$  — гамильтониан системы частиц — для задачи Изинга он дается формулой (3), — индексы + и — у квадратных скобок означают антикоммутиатор и коммутиатор, соответственно; операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  в неоднородном члене уравнения (9) берутся в совпадающий момент времени. Заметим здесь же, что временная зависимость операторов всегда полагается следующей:

$$\hat{A}(t) = \exp i\hat{\mathcal{H}}t \hat{A}(0) \exp(-i\hat{\mathcal{H}}t), \quad (\hat{A} = \hat{1}) \quad (10)$$

то есть операторы берутся в гейзенберговском представлении. Мы называем (9) системой уравнений, поскольку  $G_{AB}^{(j)}(E)$  "зацепляется" за  $G_{[AN], B}^{(i)}(E)$ ,  $G_{[AN], B}^{(j)}(E)$  с помощью такого же уравнения за  $G_{[[AN], N], B}^{(i)}$  и т.п. Построим цепочку уравнений для различных функций Грина в нашем случае: гамильтониана (6). Уравнения движения для оператора  $\hat{a}_f$  с гамильтонианом (6) выглядят следующим образом:

$$i \frac{d\hat{a}_f}{dt} = [\hat{a}_f \hat{H}]_- = (L - J\hat{F}_1) \hat{a}_f = \hat{p}_f \hat{a}_f, \quad \hat{F}_1 = \sum_{i=1}^Z n_{g_i} \quad (11)$$

С помощью (9) получаем следующее уравнение для функции Грина  $G_0(E) = \langle\langle a_f | a_f^+ \rangle\rangle$

$$EG_0(E) = \frac{i}{2\pi} \langle [a_f, a_f^+]_+ \rangle + \langle\langle [\hat{a}_f \hat{\mathcal{H}}]_- | a_f^+ \rangle\rangle, \quad (12)$$

Поскольку по (2) и (II) имеем

$$[a_f a_f^+]_+ = 1, \quad [a_f \hat{\mathcal{H}}]_- = (L - J\hat{F}_1) a_f, \quad (13)$$

то уравнение (12) запишется так:

$$EG_0(E) = \frac{i}{2\pi} + L \langle\langle a_f | a_f^+ \rangle\rangle - J \langle\langle a_f \sum_{i=1}^Z n_{g_i} | a_f^+ \rangle\rangle, \quad (14)$$

то есть функция Грина  $G_0(E)$  "зацепляется" за первые функции Грина  $G_{g_i} = \langle\langle a_f \hat{n}_{g_i} | a_f^+ \rangle\rangle$ , которые войдут в комбинации:

$$G_1(E) = \sum_{i=1}^z G_{g_i}(E) = \sum_{g_i \in L} \langle\langle a_f \hat{n}_{g_i} | a_f^+ \rangle\rangle, \quad (15)$$

Переносим функции Грина  $G_0(E)$  и  $G_1(E)$  в уравнении (14) в левую часть и определяя "нулевую" корреляционную функцию  $F_0$ :

$$F_0 = \langle 1 \rangle \equiv 1, \quad (16)$$

Получаем первое уравнение цепочки:

$$(E - L)G_0(E) + J \sum G_{g_i}(E) = \frac{i}{2\pi} F_0. \quad (17)$$

По такой же схеме можно получить уравнение для функции Грина  $G_{g_i}(E)$ ,  $g_i$  - какой-либо из  $z$  узлов, соседних с узлом  $f$

$$E \langle\langle a_f \hat{n}_{g_i} | a_f^+ \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \langle [a_f \hat{n}_{g_i}, a_f^+] \rangle + \langle\langle [a_f \hat{n}_{g_i}, \hat{K}] | a_f^+ \rangle\rangle, \quad (18)$$

которое после несложных преобразований запишется в виде:

$$(E - L + J)G_{g_i} + J \sum_{k \neq i} G_{g_i g_k} = \frac{i}{2\pi} F_{g_i}, \quad F_{g_i} = \langle \hat{n}_{g_i} \rangle. \quad (19)$$

Продолжая процесс получения уравнений по очерченной схеме для  $G_{g_i g_k}(E)$ ,  $G_{g_i g_k g_l}(E)$  и т.п., мы приходим к цепочке уравнений для гриновских функций [7]

$$(E - L)G_0 + JG_1 = \frac{i}{2\pi} F_0$$

$$(E - L + J)G_{g_i} + J \sum_{k \neq i} G_{g_i g_k} = \frac{i}{2\pi} F_1$$

$$\text{-----}$$

$$(E - L + (z-1)J)G_{g_1 \dots g_{z-1}} + JG_{g_1 \dots g_z} = \frac{i}{2\pi} F_{g_1 \dots g_{z-1}} \quad (20)$$

$$(E - L + zJ)G_{g_1 \dots g_z} = \frac{i}{2\pi} F_{g_1 \dots g_z}$$

Здесь  $F_{g_1 \dots g_z}$  определены формулами (4), а  $G_0$ ,  $G_{g_i}, \dots, G_{g_1 \dots g_z}$  антикоммутирующие гриновские функции в E-представлении:

$$G_0 = \langle\langle a_f | a_f^+ \rangle\rangle, G_{g_i} = \langle\langle a_f \hat{n}_{g_i} | a_f^+ \rangle\rangle, \dots, G_{g_1 \dots g_z} = \langle\langle a_f \hat{\Pi}_{g_i} | a_f^+ \rangle\rangle. \quad (21)$$

Последняя функция Грина  $G_{g_1 \dots g_z} = \langle\langle a_f \hat{n}_{g_1} \dots \hat{n}_{g_z} | a_f^+ \rangle\rangle$  не "зацепилась" за следующую по той причине, что по (II) производная от  $\hat{A}_f(t)$  выражается через  $\hat{A}_f(t)$  и  $\hat{P}_f$ , построен-

ный из операторов  $\hat{n}_{g_i}$ : операторов спиновых отклонений на узлах  $g_i$ , ближайших к  $f$  ( $g_i \in f$ ). Далее

$$i \hat{n}_{g_k} = [\hat{n}_{g_k} \hat{\mathcal{H}}]_- = 0, \quad \hat{n}_{g_k}^2 = \hat{n}_{g_k}, \quad (22)$$

что и дает в итоге

$$i \frac{d}{dt} (a_f n_{g_1} \dots n_{g_z}) = [\hat{a}_f \hat{n}_{g_1} \dots \hat{n}_{g_z} \hat{\mathcal{H}}]_- = (L-z) \hat{a}_f \prod_1^z \hat{n}_{g_i}. \quad (23)$$

Отсюда

$$E G_{g_1 \dots g_z}(E) = \frac{i}{2\pi} \langle \hat{n}_{g_1} \dots \hat{n}_{g_z} \rangle + (L-z) G_{g_1 \dots g_z}(E), \quad (24)$$

то есть последнее уравнение (20). Более компактно уравнения (8) записываются в терминах симметризованных функций Грина и симметризованных корреляторов, которые получаются из выражений (4), (13), (12), если там просуммировать по всем наборам  $g_1 \dots g_k$  при  $g_1 \neq g_2 \neq \dots \neq g_k$  (мы обозначим такую операцию  $\langle g_1 \dots g_k \rangle$  под знаком суммы):

$$(E - L + m) G_m + J G_{m+1} = \frac{i}{2\pi} F_m, \quad m = 0, 1, \dots, z, \quad G_{z+1} = 0, \quad (25)$$

$$G_k = \sum_{\langle g_1 \dots g_k \rangle} \langle a_f \prod_1^k \hat{n}_{g_i} | a_f^+ \rangle, \quad F_k = \langle n_f \sum_{\langle g_1 \dots g_k \rangle} \prod_1^k \hat{n}_{g_i} \rangle$$

$$F_k = \langle 1_f \sum_{\langle g_1 \dots g_k \rangle} \prod_1^k \hat{n}_{g_i} \rangle.$$

Заметим, что, внося операцию  $\langle g_1 \dots g_k \rangle$  под знак соответствующих средних и вводя "симметризованный" оператор проектирования на состояния  $k$  узлов, ближайших к узлу  $f$ :  $F_k = \sum_{\langle g_1 \dots g_k \rangle} \prod_1^k \hat{n}_{g_i}$ , можно переписать  $G_k, F_k, \Phi_k$  еще компактнее:

$$G_k = \langle a_f \hat{F}_k | a_f^+ \rangle, \quad F_k = \langle 1_f \hat{F}_k \rangle, \quad \Phi_k = \langle n_f \hat{F}_k \rangle. \quad (26)$$

Уравнения (10) несложно разрешаются относительно  $G_k$ :

$$G_m = \frac{i}{2\pi} \sum_{n=0}^{z-m} (-1)^n F_{m+n} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k}{k! (n-k)!} \frac{1}{E - E_{k+m}}, \quad m = 0, 1, \dots, z. \quad (27)$$

Учтем теперь, что фурье-компоненты запаздывающей и опережающей функции Грина, которые могут рассматриваться как единая аналитическая функция, имеют место спектральные представления:

$$G_K(E) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\exp \beta \omega + 1)}{E - \omega} J_K(\omega) d\omega. \quad (28)$$

При этом энергетическая переменная полагается комплексной величиной  $E = ReE + iImE$  и для  $G_K(E)$  имеем:

$$G_K(E) = \begin{cases} G_K^>(E) & ImE > 0 \\ G_K^<(E) & ImE < 0, \end{cases} \quad (29)$$

а спектральная плотность  $J_K(\omega)$  определяется как скачок функции Грина на разрезе  $ImE = 0$ :

$$(\exp \beta \omega + 1) J_K(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} [G_K(\omega + i\epsilon) - G_K(\omega - i\epsilon)]. \quad (30)$$

Выражения (27) являются просто суммами энергетических знаменателей  $[E - E_p]^{-1}$  и, если воспользоваться известной формулой

$$\frac{1}{x - y \pm i\epsilon} = P \left( \frac{1}{x - y} \right) \mp i\pi \delta(x - y), \quad (31)$$

то формулы (22) немедленно дают для спектральных интенсивностей

$$J_m(E) = \sum_{n=0}^{z-m} (-1)^n F_{n+m} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k N_{k+m}}{k!(n-k)!} \delta(E - E_{k+m}), \quad N_p = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{p,1}}}. \quad (32)$$

Теперь мы можем воспользоваться спектральными теоремами, позволяющими с помощью спектральных функций  $J_{\hat{A}\hat{B}}(\omega)$  - (индексы  $\hat{A}$   $\hat{B}$  фиксируют те операторы, на которых строится та или иная функция Грина - см. выше - и которые во всех выше выписанных формулах были заменены просто индексом ( $m$ ); так  $J_{a_i a_i^*}(\omega)$  получается из (13) при  $m=0$ ;  $J_{a_i^* \hat{p}_i n_j} a_i^*(\omega)$  при  $m=1$  и т.п.) - получить выражения для временных корреляционных функций от операторов  $A(t)$ ,  $B(t')$  [6, 2.1]:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle &= \int J_{\hat{A}\hat{B}}(\omega) \exp[\beta - i(t-t')] \omega d\omega \\ \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle &= \int J_{\hat{A}\hat{B}}(\omega) \exp[-i(t-t')] \omega d\omega \end{aligned} \quad (33)$$

После интегрирования по  $E$ , которое в нашем случае тривиально, и если положить в формуле (33)  $t = t'$  (равновесной случай), мы

без затруднения приходим к алгебраической системе уравнений относительно корреляционных функций  $\Phi_m$  и  $F_m$  [7]:

$$\Phi_m = \sum_{n=0}^{z-m} (-1)^n F_{n+m} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k}{k!(n-k)!} N_{m+k}, \quad m=0, 1, \dots, z \quad (34)$$

В итоге мы получаем систему, состоящую из  $(z+1)$  - уравнения для  $z(z+1)$  полностью симметризованных корреляционных функций  $\Phi_k, F_n, -k, n=0, 1, z$ , но, поскольку имеют место соотношения

$$F_0 = \langle 1 \rangle \equiv 1, \quad F_1 = \langle \sum_{i=1}^z \hat{n}_{g_i} \rangle = z \langle \hat{n}_{g_1} \rangle = z f_0 = z f_1, \quad (35)$$

то мы располагаем  $(z+1)$  уравнением для  $2z$  неизвестных корреляционных функций, то есть "не хватает"  $(z-1)$  - уравнения. Система (34), альтернативно (20), может быть наполнена, если рассмотреть цепочку уравнений для "расширенных" функций Грина, как несимметризованных (типа /21/), так и "симметризованных" (типа /25/):

$$G_0^{(\lambda)} = \langle a_f | \hat{O}_\lambda a_f^+ \rangle, \quad G_{g_1}^{(\lambda)} = \langle a_f | \hat{n}_{g_1} | \hat{O}_\lambda a_f^+ \rangle, \dots \quad (36)$$

$$G_{g_1 \dots g_z}^{(\lambda)} = \langle a_f | \prod_{i=1}^z \hat{n}_{g_i} | \hat{O}_\lambda a_f^+ \rangle; \quad G_\kappa^{(\lambda)} = \langle a_f | \hat{F}_\kappa | \hat{O}_\lambda a_f^+ \rangle, \quad \kappa=0, 1, z$$

Тот факт, что цепочка уравнений для функций Грина "расширенного" типа (при определенном выборе  $\hat{O}_\lambda$ ) получается без затруднений и алгебраическая ее структура не отличается от структуры системы (I2) обусловлен, конечно, видом гамильтониана Изинга (I), для которого  $[a_f \hat{X}]$  - зависит лишь от узла  $f$  и его ближайших соседей (см. /14/, /15/). Если  $\hat{O}_\lambda$  строится на операторах  $\hat{n}_{\lambda_1}, \hat{n}_{\lambda_2}, \dots, \hat{n}_{\lambda_\kappa}$ , где  $\lambda \in f, g$ , то вся схема получения уравнений для функции Грина "расширенного типа"  $G_\kappa^{(\lambda)}(\varepsilon)$  алгебраически ничем не отличается от той, что приводит к (I2): формулы (II) - (I6). Это дает для соответствующих корреляционных функций  $\Phi_\kappa^{(\lambda)} = \langle \hat{n}_f \hat{F}_\kappa \hat{O}_\lambda \rangle$ ,  $F_\kappa^{(\lambda)} = \langle 1_f \hat{F}_\kappa \hat{Q} \rangle$  систему уравнений по внешнему виду полностью подобную (26):

$$\Phi_{m_2}^{(\lambda)} = \sum_{m=0}^{z-m_1} (-1)^m F_{m_2+m}^{(\lambda)} \sum_{k=0}^m \frac{(-1)^k}{k!(m-k)!} N_{m+k}, \quad m_2=0, 1, z \quad (37)$$

В (36) оператор  $\hat{O}_k$  строится из любого набора операторов  $\hat{h}_{k_1}, \dots, \hat{h}_{k_N}$ , где  $k_n \in f, g_i$ ; в частности, в качестве  $\hat{O}_k$  может браться просто оператор заполнения некоего  $k$ -го узла  $\hat{h}_k$ , причем  $k$  не является ни  $f$ -ым узлом, ни одним из узлов  $g_k$  ( $k=1, \dots, Z$ ), соседних с узлом  $f$ . Таким образом, если мы рассматриваем все корреляционные функции, описывающие корреляцию узла  $f$  с  $N-1$  узлом решетки, мы имеем для них однотипную цепочку алгебраических уравнений очень простой структуры (34), (37). Это связано, конечно, с видом гамильтониана (6), обуславливающим (II), (I4) - (I6) и проекционным свойством фермиевских операторов заполнения  $p$ -го узла;  $\hat{h}_p^2 = \hat{h}_p$ . Однако, несмотря на то, что уравнения для корреляционных функций, описывающих корреляцию состояний в узле  $f$  с состояниями его первых соседей ( $g_i$ )  $\langle n_f n_{g_1} \rangle, \langle n_f n_{g_2} n_{g_3} \rangle$ , и т.п.), вторых соседей ( $h_k$ )  $\langle \hat{n}_f \hat{n}_k \rangle, \langle \hat{n}_f \hat{n}_k \hat{n}_{k_1} \rangle$  и т.п.), ... ,  $K$ -ых соседей  $\langle \hat{n}_f \hat{n}_k \rangle, \langle \hat{n}_f \hat{n}_{k_1} \hat{n}_{k_2} \rangle$ , и т.п.) выписываются с помощью (26) и (29) автоматически (см. например, раздел 3 этой главы), для нахождения корреляционных функций требуется сформулировать эффективный способ "перебора" всей цепочки уравнений (34), (37). Пока это удалось сделать лишь для одномерной цепочки. Существенным здесь оказалось использование симметрии системы. Уравнения для корреляционных функций выглядят компактнее (в смысле обозначений), если их выписывать для симметризованных корреляторов, как это и сделано выше (34) и (37). Однако, при конкретном использовании уравнений цепочки приходится прибегать к уравнениям для несимметризованных корреляторов (см. ниже раздел 3). Они полностью сходны с (34) и (32); но индекс ( $m$ ) у  $\Phi_m^{(A)}$ ,  $\Gamma_m^{(A)}$  описывает совокупность индексов фиксированных ближайших соседей, тогда как суммирование по  $n$  проводится по индексам всех остальных ближайших соседей, то есть мы имеем уравнения для частично симметризованных корреляторов.

2. Прежде чем перейти здесь к нашим результатам относительно одномерного случая, остановимся вкратце на некоторых точных соотношениях для корреляционных функций, получающихся на базе неравенств для спектральных интенсивностей и коммутаторных функций Грина, указанных в свое время Н.Н. Боголюбовым

[2.2]. Им показано, что основное свойство спектральных интенсивностей [5]:

$$J_{\hat{A}\hat{A}^+}(\omega) \geq 0 \quad (38)$$

и тот факт, что мы имеем дело с билинейными функциями операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  позволяет для  $J_{\hat{A}\hat{B}}(\epsilon)$  установить следующее неравенство:

$$J_{\hat{A}\hat{A}^+}(\epsilon) J_{\hat{B}\hat{B}^+}(\epsilon) \geq |J_{\hat{A}\hat{B}}(\epsilon)|^2, \quad J_{\hat{A}\hat{B}}^*(\epsilon) \equiv J_{\hat{B}\hat{A}^+}(\epsilon), \quad (39)$$

а для коммутаторных функций Грина при  $\epsilon = 0$ ,  $K_{\hat{A}\hat{B}}(0)$ , где

$$K_{\hat{A}\hat{B}}(0) = \frac{1}{2\pi i} \int J_{\hat{A}\hat{B}}(\omega) \frac{\exp \beta \hbar \omega - 1}{\omega} d\omega = \frac{g_{\hat{A}\hat{B}}(0)}{2\pi i}, \quad g_{\hat{A}\hat{A}^+} > 0, \quad (40)$$

имеет место следующее неравенство:

$$g_{\hat{A}\hat{A}^+}(0) g_{\hat{B}\hat{B}^+}(0) \geq |g_{\hat{A}\hat{B}}(0)|^2, \quad g_{\hat{A}\hat{B}}^*(0) \equiv g_{\hat{B}\hat{A}^+}(0). \quad (41)$$

Неравенство (41) является по существу распространением неравенства Коши-Шварца на билинейную форму операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , которую представляет собой коммутаторная функция Грина. Положительная определенность аналога скалярного произведения  $g_{\hat{A}\hat{A}^+}(0)$  следует из (38) и того факта, что для любых  $\omega$  имеем

$$\frac{\exp \beta \hbar \omega - 1}{\omega} \gg 0. \quad (42)$$

В последнее время неравенство (41), в слегка модифицированной форме, было применено различными исследователями для доказательства отсутствия специфического упорядочения сверхтекучего, сверхпроводящего, ферро- и антиферромагнитного, кристаллического типов. Все эти очень простые и строгие доказательства так или иначе восходят к известному результату Н.Н.Боголюбова об особенности типа  $q^{-2}$  уварной функции распределения в системах взаимодействующих ферми- и бозе- частиц [2.2]. Модифицированное неравенство получается следующим образом. С помощью (25) несложно показать, что:

$$\omega J_{\hat{A}\hat{B}}(\omega) = J_{i\hat{A}, \hat{B}}(\omega) = J_{\hat{A}, -i\hat{B}}(\omega). \quad (43)$$

Выбирая оператор  $\hat{A}$  в (20) - (21) в виде  $i\hat{p}, \hat{H}$ -гамильтониан системы - имеем

$$A = i\hat{p} = [\hat{p}, \hat{X}] \quad \hat{A}^+ = -i\hat{p}^+, \quad (44)$$

и получаем

$$g_{\hat{A}\hat{A}^+}(0) = \int J_{i\hat{p}, -i\hat{p}^+} \frac{e^{\beta\omega} - 1}{\omega} d\omega = \int J_{i\hat{p}, \hat{p}^+}(\omega) (e^{\beta\omega} - 1) d\omega = \langle [i\hat{p}\hat{p}^+] \rangle \quad (45)$$

- последнее является следствием спектральных теорем (П (25)). Оператор  $\hat{B}$  в (41) остается в широких пределах произвольным. Заметим, что  $g_{\hat{B}^+\hat{B}}(0)$  из (41) допускает следующую оценку:

$$g_{\hat{B}^+\hat{B}} = \int J_{\hat{B}^+\hat{B}} \frac{e^{\beta\omega} - 1}{\omega} \left( \frac{e^{\beta\omega} + 1}{e^{\beta\omega} + 1} \right) d\omega = \frac{\beta}{2} \int J_{\hat{B}^+\hat{B}} (\exp\beta\omega + 1) \frac{1}{\beta\omega} d\omega, \quad (46)$$

$$g_{\hat{B}^+\hat{B}}(0) \leq \frac{\beta}{2} \int J_{\hat{B}^+\hat{B}}(\omega) (\exp\beta\omega + 1) d\omega \leq \frac{\beta}{2} \langle [\hat{B}^+\hat{B}]_+ \rangle,$$

- последнее является следствием спектральных теорем (П.25) и того факта, что для любых  $x$

$$\frac{1 - e^{-x}}{x} \leq 1, \quad -\infty \leq x \leq \infty. \quad (47)$$

С учетом (45) и (46) имеем для (41) окончательно:

$$\frac{\beta}{2} \langle [i\hat{p}, \hat{p}^+] \rangle \langle [\hat{B}^+\hat{B}]_+ \rangle \gg \langle [\hat{P}, \hat{B}] \rangle^2, \quad (48)$$

здесь  $g_{AB}(0)$  в правой части (41) было также преобразовано с помощью (43), (44) и спектральных теорем:

$$g_{AB}(0) = \int \frac{J_{i\hat{p}, \hat{B}}(\omega)}{\omega} (\exp\beta\omega - 1) d\omega = \int J_{\hat{p}, \hat{B}}(\omega) (e^{\beta\omega} - 1) d\omega = \langle [\hat{p}, \hat{B}] \rangle. \quad (49)$$

Во всех доказательствах относительно специфического упорядочения использовалось неравенство (48), а операторы выбирались с учетом специфики задачи (фурье-компоненты оператора спина, фурье-компоненты плотности и т.п., см., например, ссылки на эти работы в [10]).

В модели Изинга исходные неравенства (39) - (41) и выражения (32) для спектральных функций доставляют регулярный и простой прием получения неравенств для различных корреляцион-

ных функций [10]. В частности, переписывая (32) в виде

$$J_m(\omega) = \sum_{k=0}^{z-m} \frac{N_{k+m} A_{k+m}}{k!} \delta(\omega - E_{k+m}) = \sum_{k=0}^{z-m} \frac{N_{k+m} \delta(\omega - E_{k+m})}{k!} \sum_{r=0}^{z-m-k} \frac{(-1)^r F_{m+r}}{r!}, \quad (50)$$

получаем из (30) - с учетом того фактора, что  $N_m \geq 0$  (см./32/) -

$$\sum_{r=0}^{z-m-k} \frac{(-1)^r}{r!} F_{m+k+r} \geq 0, \quad k=0, 1, \dots, z-m, \quad m=0, 1, \dots, z, \quad (51)$$

Для иллюстрации рассмотрим (51) для  $Z = 4$  при  $m = 0$ , что отвечает выбору в (38) в качестве  $J_k(\omega)$  "основной" спектральной функции, с помощью которой получается первое уравнение (34). Выражение (51) дает

$$1 - 4f_1 + 6\varphi_2 - 4\varphi_3 + \varphi_4 \geq 0, \quad f_1 = \langle \hat{n}_f \rangle, \quad \varphi_2 = \frac{1}{12} \sum_{\langle g, g' \rangle} \langle \hat{n}_{g_1} \hat{n}_{g_2} \rangle, \quad (52)$$

$$\varphi_3 = \langle n_{g_1} n_{g_2} n_{g_3} \rangle, \quad \varphi_4 = \langle n_{g_1} n_{g_2} n_{g_3} n_{g_4} \rangle.$$

Также просто выписать соответствующие неравенства для  $m = 1, \dots, z$  и для  $Z = 3, 6, \dots$ . Для получения более тонких неравенств в модели Изинга можно исходить непосредственно из неравенства (41). Выберем

$$A = i\hat{a}_f = [a_f \hat{K}] = \rho_f a_f, \quad \hat{B} = a_f^*, \quad (53)$$

с так выбранными операторами  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  получаем с помощью (43) для сомножителей в (41) следующие выражения:

$$\begin{aligned} J_{AA^*}(0) &= \int J_{i\hat{a}_f a_f^*} (e^{\beta\omega} - 1) d\omega = \langle [i\hat{a}_f a_f^*] \rangle = L(1 - 2f_1) - J(2f_1 - 2\varphi_2) \geq 0, \\ J_{B^*B}(0) &= \int J_0(\omega) \frac{e^{\beta\omega} - 1}{\omega} d\omega = \frac{\beta}{2} \sum_0^z A_k \frac{\text{th } x_k}{x_k}, \quad x_k = \frac{\beta E_k}{2}, \end{aligned} \quad (54)$$

$$J_{AB}(0) = \int J_{a_f a_f^*} (e^{\beta\omega} - 1) d\omega = \langle [a_f a_f^*] \rangle = 1 - 2f_1 = 0.$$

Отсюда приходим к неравенству

$$\left( \frac{\beta}{2} \sum_0^z A_k \frac{\text{th } x_k}{x_k} \right) (L - 2L f_1 + 2J \varphi_2 - J_2 f_1) \geq 0^2. \quad (55)$$

Далее, используя (39) и замечая, что  $\sum_0^z A_m = 1$ , см. (51), преобразуем (55) к виду:

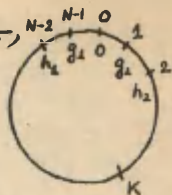
$$1 + \frac{2J}{L} \varphi_2 \geq \left( 2 + \frac{2J}{L} \right) f_1 + \frac{2\varphi^2}{\beta L}, \quad (H > 0, J > 0) \quad (56)$$

Имеем некоторое строгое неравенство для первой и второй корреляционных функций  $f_1 = \langle \hat{n}_1 \rangle$  и  $f_2 = \langle \hat{n}_1 \hat{n}_2 \rangle$  - которое должно с необходимостью сохраняться при всякого рода аппроксимациях. В [10] были разобраны и другие неравенства для  $\Phi_p^{(\lambda)} F_p^{(\lambda)}$ , получаемые из (34) с помощью вышеописанной стандартной процедуры.

Нам представляется, что это простейший способ получения различных строгих оценок для корреляционных функций. (Для сравнения можно обратиться к работам Р.Гриффитса [2.3], где некоторые неравенства были получены прямым рассмотрением изинговской статсуммы с привлечением различных топологических соображений. Одно из его существенных неравенств:  $1 + 4f_2 > 4f_1$  сразу следует, в частности, из первого неравенства (40):  $g_{AA}(0) > 0$ . В этом смысле неравенство (56) уточняет и обобщает неравенство Гриффитса). Заметим также, что неравенства (39) - (41) устанавливаются для любых температур и значений магнитного поля. Было бы интересно попытаться с помощью неравенств получить строгие доказательства (оценки) для критической температуры, различных комбинаций критических индексов и т.п. Конечно, неравенства, как выписанные выше: (44), (48), так и более сложные [10] необходимо бы было комбинировать с равенствами - уравнениями (34), (37). Ясно, что такие оценки были бы весьма нетривиальными: они должны бы были сложным образом зависеть от  $Z$ . Ниже в гл. III мы приведем пример одного простого применения неравенства (48).

3. Остановимся кратко на решении системы уравнений для корреляционных функций одномерной системы (7). При этом будем полагать, что спины располагаются в  $N$  узлах одномерной периодической структуры: - удобнее будет полагать эту одномерную решетку свернутой в кольцо, а  $N$ -ый узел совмещенным с исходным узлом  $1$ . В таком случае  $N-1$  узел идентичен узлу  $g_1$ ,  $N-2$  узел узлу  $h_1$  и т.п. (см. рисунок). Только в этом разделе в целях унификации обозначений, мы будем обозначать корреляторы  $\Phi_0, \Phi_{g_1}, \Phi_{g_1}^{(\lambda_1)}, \Phi_{g_1 g_2}, \Phi_{g_1 g_2}^{(\lambda_1)}$  и т.п. символом  $x_i, i = 1, 2, \dots, 7$ . - см. ниже. Будем пользоваться системой (34) и (37), где в качестве набора узлов ( $\lambda$ ) суть  $\lambda_i$  указанные на рисунке в тексте  $(\lambda_1, \lambda_2) = h_i, i = 1, 2, h_i \in \{g_1\}$ . Из трансляционной инвариантности имеем соотношения между корреляторами, входящими в систему (34), (37):

$$\begin{aligned}
 \Phi_0 &= F_{g_2} = F_{g_2} = F_0^{(h_1)} = F_0^{(h_2)} = F_0^{(h_3)} = f_1 = x_1 \sim \text{---}^* \\
 \Phi_{g_2} &= \Phi_{g_2} = F_{g_2}^{(h_2)} = F_{g_2}^{(h_2)} = f_2 = x_2 \sim \text{---}^* \\
 \Phi_{g_2 g_2} &= \Phi_{g_2}^{(h_2)} = \Phi_{g_2}^{(h_2)} = x_3 \sim \text{---}^* \\
 \Phi_{g_2 g_2} &= \Phi_0^{(h_2)} = \Phi_0^{(h_2)} = x_2 \sim \text{---}^* \\
 F_{g_2 g_2}^{(h_2)} &= F_{g_2 g_2}^{(h_2)} = \Phi_{g_2}^{(h_2)} = \Phi_{g_2}^{(h_2)} = x_5 \sim \text{---}^* \\
 F_{g_2}^{(h_2)} &= F_{g_2}^{(h_2)} = x_7 \sim \text{---}^* \\
 \Phi_{g_2 g_2} &= \Phi_{g_2 g_2}^{(h_2)} = x_6 \sim \text{---}^* \quad (57)
 \end{aligned}$$



(здесь справа от  $\Phi_m, F_n^{(k)}$  ... изображены отвечающие им "одномерные" диаграммы, пользование которыми очень удобно). Уравнения (34), (37) и соотношения (57) позволяют выписать семь уравнений для семи корреляторов:

$$\begin{aligned}
 (1 + 2N_0 - 2N_1)x_1 - (N_0 - 2N_1 + N_2)x_2 &= N_0, \\
 N_1 x_1 - x_2 - (N_1 - N_2)x_4 &= 0, \quad x_3 - N_2 x_4 = 0, \\
 N_0 x_1 - (N_0 - N_1)x_2 - x_4 + (N_0 - 2N_1 + N_2)x_5 - (N_1 - N_2)x_7 &= 0, \\
 x_1 - N_2 x_5 = 0, \quad N_1 x_2 - x_3 - (N_1 - N_2)x_5 &= 0, \\
 (1 + N_1 - N_2)x_5 - N_2 x_7 &= 0, \quad (58)
 \end{aligned}$$

Однако, если учесть, что

$$N_0 N_2 (1 - N_1)^2 = N_1^2 (1 - N_0)(1 - N_2), \quad (59)$$

то легко показать, что одно из уравнений (58) является следствием остальных. Аналогичная ситуация имеет место для формально полной системы уравнений, выписываемых для корреляторов  $(K - 1)$  и  $K$  "координационных" сфер  $\Phi_m^{(k-1)}, F_n^{(k)}, \dots$  ( $K$  - отсчитывается от узла  $f$  - см. рисунок). Недостающее уравнение получаем следующим образом. Выписываем уравнения системы (37) для  $K-1$  и  $K$  узлов  $K \geq 4$ :

$$\begin{aligned}
 \Phi_0^{(K-1)} &= N_0 F_0^{(K-1)} - (N_0 - N_1)(F_{g_2}^{(K-1)} + F_{g_1}^{(K-1)}) + (N_0 - 2N_1 + N_2)F_{g_2 g_2}^{(K-1)}, \\
 \Phi_{g_2}^{(K-1)} &= N_1 F_{g_2}^{(K-1)} - (N_1 - N_2)F_{g_2 g_2}^{(K-1)},
 \end{aligned}$$

$$\Phi_{g_2}^{(\kappa-1)} = N_1 F_{g_2}^{(\kappa-1)} - (N_1 - N_2) F_{g_1 g_2}^{(\kappa-1)}, \quad \Phi_{g_1 g_2}^{(\kappa-1)} = N_2 F_{g_1 g_2}^{(\kappa-1)},$$

(κ)

$$\Phi_0^{(\kappa)} = N_0 F_0^{(\kappa)} - (N_0 - N_1)(F_{g_2}^{(\kappa)} + F_{g_1}^{(\kappa)}) + (N_0 - 2N_1 + N_2) F_{g_1 g_2}^{(\kappa)}, \quad (60)$$

$$\Phi_{g_1}^{(\kappa)} = N_1 F_{g_1}^{(\kappa)} - (N_1 - N_2) F_{g_1 g_2}^{(\kappa)}, \quad \Phi_{g_2}^{(\kappa)} = N_1 F_{g_2}^{(\kappa)} - (N_1 - N_2) F_{g_1 g_2}^{(\kappa)},$$

$$\Phi_{g_1 g_2}^{(\kappa)} = N_2 F_{g_1 g_2}^{(\kappa)}.$$

Здесь верхний индекс у всех корреляторов :  $(\bar{K})$ ,  $(\bar{K}-1)$  означает, что  $K$ -ый, альтернативно  $(\bar{K}-1)$ , узлы заполнены оператором  $\hat{O}_K = \hat{h}_K$ :

$$\Phi_{g_1}^{(\kappa)} = \langle \hat{h}_1 \hat{n}_{g_1} n_\kappa \rangle, \quad \Phi_{g_1 g_2}^{(\kappa-1)} = \langle \hat{n}_{g_2} \hat{n}_1 \hat{n}_{g_1} \hat{n}_{\kappa-1} \rangle, \quad \text{и т.п.}$$

Используем равенство, следующее из трансляционной инвариантности (см. рисунок и диаграммы для  $\Phi_{g_1}^{(\kappa)}$ ,  $\Phi_{g_2}^{(\kappa)}$ ):

$$\Phi_{g_2}^{(\kappa)} = \Phi_{g_1}^{(\kappa-1)}, \quad F_0^{(\kappa)} = \Phi_0 = x_1; \quad \Phi_{g_2}^{(\kappa)} \sim \begin{array}{ccccccc} x & -x & -1 & -1 & \dots & x & - \\ & \uparrow & & & & & \uparrow \\ & & g_2 & & & & \kappa \end{array} \quad (61)$$

$$\Phi_{g_1}^{(\kappa-1)} \sim \begin{array}{ccccccc} x & -x & -1 & -1 & \dots & x & \\ & \uparrow & & & & & \uparrow \\ & & g_1 & & & & \kappa-1 \end{array},$$

и вычитаем отвечающие  $\Phi_{g_2}^{(\kappa)}$ ,  $\Phi_{g_1}^{(\kappa-1)}$  уравнения. Это дает

$$F_{g_1 g_2}^{(\kappa)} = F_{g_1 g_2}^{(\kappa-1)} + \frac{N_1}{N_1 - N_2} (\Phi_0^{(\kappa-1)} - \Phi_0^{(\kappa)}). \quad (62)$$

Из (62) и придавая индексу  $\kappa$  значения 4, 5, 6 ...  $\kappa$  имеем:

$$F_{g_1 g_2}^{(\kappa)} = \frac{N_1^2}{N_1 - N_2} x_1 + (1 - N_1) x_2 - \frac{N_1}{N_1 - N_2} \Phi_0^{(\kappa)}, \quad \kappa \geq 4, \quad (63)$$

где мы использовали систему (50) и оставили лишь  $X_I$ ,  $X_4$ .

Заметим, что  $X_4$  по первому уравнению (58) выражается через  $X_I$ ; так что (63) связывает  $F_{g_1 g_2}^{(\kappa)}$ ,  $\Phi_0^{(\kappa)}$ ,  $X_I$ . Из (63) имеем рекуррентное соотношение для  $\Phi_0^{(\kappa)} = \langle \hat{n}_1 \hat{n}_\kappa \rangle$ :

$$\Phi_0^{(\kappa)} + p \Phi_0^{(\kappa-1)} + \Phi_0^{(\kappa-2)} = f, \quad f = (p+2)x_1 + \frac{N_0(N_2-1)}{N_0 - N_1}, \quad (64)$$

$$p = \frac{1}{N_0 - N_1} \left[ 1 + \frac{N_2(N_0 - 2N_1 + N_2)}{N_1 - N_2} \right].$$

Коэффициенты в (64)  $f$  и  $\rho$  не зависят от индекса узла  $K$ . Соотношение (64) дает возможность, например, получить  $\sum_K \phi_0^{(K)} = S_0$  и точно определить все корреляционные функции, а также определить асимптотику при раздвижении узлов. Чтобы не загромождать изложение, мы проиллюстрируем положение с помощью простого рассуждения. Можно ожидать, что при достаточно больших  $K$

$$\Phi_0^{(K)} = X_1^2 + \epsilon_K, \quad \epsilon_K \rightarrow 0 \quad \text{при } K \rightarrow \infty, \quad (65)$$

что сразу дает нам, если воспользоваться (64), недостающее уравнение для  $X_I$ :

$$X_1^2 - X_1 - \frac{N_0(N_1 - 1)}{(\rho + 2)(N_0 - N_1)} = 0, \quad X_1 = \frac{1 \pm n_2}{2}, \quad z = \left[ \frac{1 - N_0}{n^2 + N_0(3 - 4N_1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (66)$$

Заметим здесь же, что уравнение (66) для  $X_I$ , с помощью (64) можно получить и не обращаясь к асимптотическому условию (65). Это же уравнение (66) может быть получено и из цепочки для симметризованных корреляторов — это даже доставляет некоторое преимущество, но соответствующие выкладки здесь проводить вряд ли целесообразно. Знак в формуле для  $X_I$  из (66) фиксируется требованием, чтобы  $X_I \rightarrow 0$  при  $N \rightarrow \infty$ ;  $X_I = f_I$  связана с намагниченностью на узел  $\sigma$  известным образом:  $f_I = (1 - \delta) / 2$  (см. формулу (16) гл. I). Выражение (66) совместно с (50) доставляет нам аналитические выражения для любых корреляционных функций при любых значениях  $\beta$ ,  $N$ ,  $J$ . Приведем формулы для  $f_I$  и  $f_2$ :

$$f_1 = \frac{1 - n_2}{2}, \quad f_2 = \frac{N_1}{2(N_0 - N_1)} [N_0 - 1 + (N_0 + n_2)z]. \quad (67)$$

В I главе подробно разобрано, как вычислить различные термодинамические величины, если известны  $f_I$  и  $f_2$ . Соответствующие формулы для высших корреляторов выписаны в [7], где также пояснены соотношения с обозначениями других авторов.

4. Аппарат корреляционных функций позволяет достаточно просто и стандартно рассмотреть задачу о примеси в модели Изинга [8]. Под примесью мы ниже всегда будем понимать дефект регулярной системы типа замещения или внедрения, приводящий к тому, что его магнитный момент, спин, число ближайших соседей, взаимодействие с ближайшим окружением модифицируются следующим образом:

$$\mu \rightarrow \mu', \quad S \rightarrow S', \quad z \rightarrow z', \quad J \rightarrow J'. \quad (68)$$

Это приводит к изменению корреляционных функций, а следовательно и термодинамических величин системы. Все эти величины становятся функциями  $\delta\mu = \mu' - \mu$ ,  $\delta S = S' - S$ ,  $\delta J = J' - J$ ,  $\delta z$ , что можно условно обозначить  $f(\varepsilon)$ , где  $\varepsilon$  обозначает набор отклонений  $\delta\mu$ ,  $\delta S$ ,  $\delta J$ ,  $\delta z$ . Внутренние степени свободы примеси описываются гамильтонианом  $\hat{K}'(i) = \hat{K}(i) + \delta\hat{K}(i)$ , о котором справедливо все сказанное в I главе этих лекций. Чтобы не загромождать изложение, приведем все результаты для примесей типа замещения, отсылая читателя интересующего примесями внедрения к нашей статье [8]. Примесь в узле  $f$  означает следующую модификацию гамильтониана (I):

$$\hat{K} = -\mu N \sum_f \hat{S}_f^z - \frac{J}{2} \sum_{\langle f_1 f_2 \rangle} \hat{S}_{f_1}^z \hat{S}_{f_2}^z + N(\mu \hat{S}_f^z - \mu' \hat{S}_f^z) + (J \hat{S}_f^z - J' \hat{S}_f^z) \sum_f \hat{S}_f^z + N \hat{K}(i) + \delta \hat{K}(i). \quad (69)$$

Переходя к операторам спиновых отклонений (операторам заполнения)  $\hat{n}_f, \hat{N}_f$ , то есть, полагая:

$$\hat{S}_f^z = S - \hat{N}_f, \quad S_f^z = S - \hat{n}_f, \quad N_f = 0, 1, \dots, 2S', \quad n_f = 0, 1, \dots, 2S, \quad (70)$$

преобразуем гамильтониан (69) к виду

$$\hat{K} = E_0 + L \sum_f \hat{n}_f - \frac{J}{2} \sum_f \hat{N}_f \hat{N}_{f'} + L \hat{N}_f - L \hat{n}_f + (S'J - SJ) \hat{F}_1 + (J \hat{n}_f - J' \hat{N}_f) \hat{F}_2, \quad (71)$$

где  $E_0$  — энергия основного состояния системы ( $N-1$  спин + примесь в узле  $f$ ):

$$E_0 = N(\mu S - \mu' S') + 2S(SJ - S'J') - NS \left( \mu N + \frac{2JS}{2} \right) - N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \right]. \quad (72)$$

Далее полагаем  $S = I/2$ ,  $\nu_f = 0, I$ , и разбиваем операторную часть гамильтониана (71) на гамильтониан невозмущенной системы и гамильтониан возмущения. Это разбиение проводится по-разному в зависимости от того рассматриваем ли мы случай эквивалентных спинов:  $S = S = \frac{I}{2}$ ,  $\nu_f = n_f$ , или случай неэквивалентных спинов:  $S > S = \frac{I}{2}$ . В первом случае, естественно, за невозмущенный гамильтониан  $\hat{K}_0$  (операторная часть) выбрать гамильтониан идеальной решетки (6), тогда гамильтониан возмущения  $\hat{K}_1$  (операторная

часть) имеет следующий вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = (L' - L)\hat{n}_1 + \delta J(-\hat{\Phi}_1 + \frac{1}{2}\hat{F}_1); \quad \delta E_0 = -\frac{H\delta\mu}{2} - \frac{z\delta J}{4} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{Z_m}{J_m}. \quad (73)$$

Так как  $\hat{\mathcal{H}}_0$  и  $\hat{\mathcal{H}}_1$  коммутируют, то статистический оператор записывается следующим образом:

$$\hat{\rho} = \exp \beta (F_m' - \hat{\mathcal{H}}) = \exp \beta (F_m' - F_m - \delta E) \hat{\rho}_0 \hat{U}_\dagger, \quad \hat{U}_\dagger = e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_1}, \quad \text{Sp} \hat{\rho} = 1, \quad (74)$$

где  $\hat{\rho}_0$  статистический оператор идеальной решетки (см. формулу (I.9)). Поскольку для любого  $\hat{q}$ , коммутирующего с  $\hat{n}_p$  ( $\hat{n}_p^2 = \hat{n}_p$ ), имеем равенство

$$\exp \hat{q} \hat{n}_p = 1 + \hat{n}_p (\exp \hat{q} - 1), \quad (75)$$

оно доказывается просто разложением в ряд  $\exp \hat{q} \hat{n}_p$  и использованием проекционного свойства  $\hat{n}_p - \hat{n}_p^2 = \hat{n}_p$ :

$$\exp \hat{q} \hat{n}_p = \sum_0^{\infty} \frac{(\hat{n}_p \hat{q})^k}{k!} \equiv 1 + \hat{n}_p \sum_1^{\infty} \frac{\hat{q}^k}{k!} \hat{n}_p = (1 - \hat{n}_p) + \hat{n}_p e^{\hat{q}}, \quad (76)$$

то  $\hat{U}_\dagger$  в (65) несложно переписывать с помощью (73) и (75) в виде

$$\hat{U}_\dagger = \sum_0^{\infty} \frac{1}{k!} ([1 + t_1] t_2^k \hat{\Phi}_k + t_3^k (\hat{F}_k - \hat{\Phi}_k)), \quad (77)$$

Здесь  $\hat{F}_k$  и  $\hat{\Phi}_k$  операторы, введенные выше в (П.17), (П.18). При этом мы воспользовались следующими формулами:

$$\begin{aligned} \hat{n}_\dagger \hat{F}_k &= \hat{\Phi}_k, \quad \sum_i \hat{n}_{g_i} \hat{F}_k = k \hat{F}_k + \hat{F}_{k+1} \\ \sum_{\langle g_1, g_2 \rangle} \hat{n}_{g_1} \hat{n}_{g_2} \hat{F}_k &= k(k-1) \hat{F}_k + 2k \hat{F}_{k+1} + \hat{F}_{k+2}, \end{aligned} \quad (78)$$

которые устанавливаются с помощью простых комбинаторных соображений и определения операторов  $\hat{F}_m$  (П.17), (П.18). Если рассматриваются примеси типа замещения, то  $\delta z = z' - z = 0$ ; с эквивалентными спинами  $\delta S = S' - S = 0$ . При этом  $t_i$  определяются  $\delta \mu = \mu' - \mu$   $\delta J = J' - J$  и имеют следующий вид:

$$t_1 = e^{-\beta \delta L} - 1, \quad t_2 = e^{\beta \frac{\delta J}{2}} - 1, \quad t_3 = e^{\beta \delta J} - 1. \quad (79)$$

Формулы (74) и (П.77) немедленно приводят к следующей статистической сумме для решетки с примесью  $F_m'$  :

$$\exp \beta(F_m + \delta E_0 - F_m') = \langle \hat{U}_T \rangle = \sum_0^{\infty} \frac{1}{k!} \left( [1 + t_1] t_2^k \Phi_k + t_3^k (F_k - \Phi_k) \right), \quad (80)$$

то есть термодинамические свойства примесной задачи при заданных  $\beta, \mu, \delta$  определяются всецело корреляционными функциями идеальной решетки  $\Phi_k$  и  $F_k$  и статистической суммой идеальной решетки. Для изобарически-изотермической статистической суммы имеем

$$-\beta F_m' = -\beta F_m - \beta \delta E_0 + \ln \langle \hat{U}_T \rangle, \quad \delta F_m = -\delta E_0 - \frac{\ln \langle \hat{U}_T \rangle}{\beta}, \quad (81)$$

а для среднего значения какого-либо оператора  $\hat{A}$

$$\bar{A} = Sp(\hat{A} \hat{\rho}) / Sp \hat{\rho} = \frac{\langle \hat{A} \hat{U}_T \rangle}{\langle \hat{U}_T \rangle}. \quad (82)$$

Все усреднения в (80) - (82) проводятся, как и в (П.5), со статистическим оператором идеальной решетки. Полагая далее, что в решетке имеется  $N_1$  примесных спинов, причем,

$$C = \frac{N_1}{N} = 1, \quad (83)$$

помещая каждый примесный атом в "центр" некой малой, но макроскопической области  $G_T$  ( $N = N_1 G_T$ ), пренебрегая корреляцией между примесными узлами и полагая, что усреднение по  $G_T$  имеет своим пределом усреднение по всей решетке, удается получить достаточно простые "рабочие" формулы как для свободной энергии, так и для приращений средних значений намагниченности и восприимчивости (7). Все формулы сохраняют основную особенность формулы (80): влияние примеси сказывается в коэффициентах сумм по корреляционным функциям идеальной решетки. Таким образом, зная эти корреляционные функции, или используя какие-либо аппроксимации (о них кратко будет сказано ниже в главе III) можно получить все термодинамические величины примесной задачи.

В случае  $S' > 5 = 1/2$  (ограничимся по-прежнему случаем примесей замещения:  $\delta z = 0$ ) целесообразно в качестве гамильтониана возмущенной задачи взять гамильтониан идеальной решетки плюс гамильтониан примесного атома, не **взвимо** -

действующего с ней:

$$\hat{\mathcal{H}}'_0 = L \sum_f \hat{n}_f - \frac{J}{2} \sum_{\langle f_1, f_2 \rangle} \hat{n}_{f_1} \hat{n}_{f_2} + L' \hat{N}_f = \hat{\mathcal{H}}_0 + L' \hat{N}_f, \quad (84)$$

а в качестве оператора энергии возмущения взять

$$\hat{\mathcal{H}}'_1 = -L \hat{n}_f + (s'J' - sJ - J' \hat{N}_f) F_1 + J \hat{\Phi}_1, \quad N_f = 0, 1, \dots, 2s'. \quad (85)$$

Мы выписываем лишь операторную часть гамильтоновой функции, определяемую операторами спиновых отклонений  $\hat{n}_f, \hat{N}_f$ . Статистический оператор запишется в виде:

$$\hat{\rho} = \exp \beta (F'_m - F_m - \delta E_0) \hat{\rho}_0 e^{\beta L' \hat{N}_f} \left[ \sum_{\kappa!} \frac{1}{\kappa!} (\tau_1 + 1) \hat{\tau}_2^{\kappa} \hat{\Phi}_{\kappa} + \hat{\tau}_3^{\kappa} (\hat{F}_{\kappa} - \hat{\Phi}_{\kappa}) \right] = \exp \beta (F'_m - F_m - \delta E_0) \exp (-\beta L' \hat{N}_f) \hat{\rho}_0 \hat{V}_f \quad (86)$$

— здесь мы воспользовались формулами (74), (77). Отметим, что коэффициенты при операторах  $\hat{\Phi}_{\kappa}, \hat{F}_{\kappa}$  в (86),  $\hat{\tau}_2^{\kappa}, \hat{\tau}_3^{\kappa}, \kappa = 0, 1, 2$  сами являются операторами в пространстве операторов спиновых отклонений на примесных узлах:

$$\hat{\tau}_2 = \exp \beta [\hat{N}_f J' - s'J' + J(s-1)] - 1, \quad \hat{\tau}_3 = \exp \beta [\hat{N}_f J' + sJ - s'J] - 1, \quad (87)$$

причем, собственные значения  $\hat{N}_f$  определяются величиной  $s'$ ,  $\tau_1 = e^{\beta L' - 1}$ ,

$$\delta E_0 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{d_m(\beta)}{f_m(\beta)} - H(\mu' s' - \frac{\mu}{2}) - \frac{z}{2} (s'J' - \frac{J}{2}). \quad (88)$$

По нормировке оператора плотности

$$\begin{aligned} \text{Sp}_{(N_f, n_f)} \hat{\rho} = 1: \quad -\beta (\delta F_m - \delta E_0) &= \ln \text{Sp}_{\langle N_f, n_f \rangle} (\hat{\rho}_0 \exp [\beta L' \hat{N}_f] \times \\ &\times [\sum_{\kappa!} \frac{1}{\kappa!} (\tau_1 + 1) \hat{\tau}_2^{\kappa} \hat{\Phi}_{\kappa} + \hat{\tau}_3^{\kappa} (\hat{F}_{\kappa} - \hat{\Phi}_{\kappa})]) = \\ &= \ln [\sum_{\kappa!} \frac{1}{\kappa!} ((\tau_1 + 1) \hat{\tau}_2^{\kappa} \Phi_{\kappa} + \hat{\tau}_3^{\kappa} (F_{\kappa} - \Phi_{\kappa}))], \end{aligned} \quad (89)$$

здесь

$$\hat{\tau}_p^{\kappa} = \text{Sp}_{(N_f)} [\hat{\tau}_p^{\kappa} e^{-\beta L' \hat{N}_f}], \quad p = 1, 2, \quad \kappa = 0, 1, 2. \quad (90)$$

$F_{\kappa}, \Phi_{\kappa}$  по-прежнему корреляционные функции в модели Изинга, определенные выше (П.4). Факторизация усреднения по  $N_f$  и  $n_f$  в (89) обусловлена коммутативностью  $\hat{N}_f$  с  $\hat{\mathcal{H}}_0$  (см. I, II). В частнос-

ти, при  $k=0$  в (90) мы имеем

$$1 = S \exp(-\beta L \hat{N}_f) = \exp \beta L' s' \frac{\sinh \beta L (s' + \frac{1}{2})}{s h \beta \frac{L}{2}}, \quad L' = \mu' H + \frac{J'}{2} \quad (91)$$

При  $k \neq 0$  операция  $\overline{\tau}_p^k$  сводится к вычислению средних вида

$$\overline{O}(\hat{N}_f) = S \exp \alpha \hat{N}_f = \exp \alpha s' \frac{\sinh \alpha (s' + \frac{1}{2})}{s h \frac{\alpha}{2}}, \quad (92)$$

где  $\alpha$  довольно громоздкая комбинация  $\beta, s', J', J$  и т.п., возникающая при возведении  $\overline{\tau}_p$  в  $k$ -ую степень  $p=1, 2$ , (см. 87). Мы оставим последнее выражение в (89) в приведенном там виде, имея в виду, что при конкретных вычислениях все  $\overline{\tau}_p^k$  ( $p=1, 2, k=0, 1, \dots$ ) могут быть без затруднения получены с помощью (91), (92) и являются функциями  $\beta, s', J', J, S$ .

Обозначая последнюю скобку в (89)  $U_f(\epsilon, \Phi_k, F_k)$ , получаем для изобарической-изотермической статистической суммы:

$$-\beta F_m' = -\beta \mathcal{J} E_0 + \beta F_m + V_f(\epsilon, \Phi_k, F_k), \quad U_f = \ln \left[ \sum_{\sigma} \frac{1}{k!} (\overline{\tau}_2^k (\overline{\tau}_1 + 1) \Phi_k + \overline{\tau}_3^k (F_k - \Phi_k)) \right]. \quad (93)$$

Мы видим, что и здесь удается выделить вклад примесного атома в коэффициенты при корреляционных функциях идеальной решетки. В предположении  $c \ll 1$  (см. (83)) и полагая, что выполнены все требования, сформулированные после этой формулы: отсутствие двух примесей рядом, распадение корреляций и т.п. и здесь можно получить замкнутые формулы для  $F_m'$  и остальных термодинамических величин для примесной системы с  $N_1$  атомами.

Отсылая за подробностями, касающимися, например, случая примесей внедрения, вакансий и т.п. к нашей работе [8], мы в заключение этого раздела коснемся определения сдвига температуры Кюри под влиянием примесей [9]. Рассматривая намагниченность на узел  $\sigma$  и отмечая зависимость  $\sigma$  от  $\beta \mu, \beta J, \beta S$  параметров примеси - значком  $\xi$ :

$$\xi = \xi(\epsilon, \beta | \beta J, \beta \mu H, z), \quad (94)$$

можно попытаться выяснить эволюцию температуры Кюри в примесной системе, при предпосылках, сформулированных выше. При этом температура Кюри идеального кристалла определяется требованием

$$\delta(0, \beta | \beta_c, 0_+, z) = 0, \quad \beta \leq \beta_c \quad (95)$$

Допустим, что наличие примесей малой концентрации как-то сдвигает  $\beta_c$ : намагниченность обращается в нуль не при  $\beta_c$ , а при некоторой другой температуре  $\beta(\varepsilon)$ . Эта новая температура при фиксированной концентрации  $c = N_i/N$  определится из уравнения:

$$m(\varepsilon, \beta(\varepsilon) | \beta(\varepsilon), 0_+, z) = 0, \quad (96)$$

которое определяет  $\beta(\varepsilon)$  в виде неявной функции  $\varepsilon$  (а также  $z$  и  $J$ , которые фиксированы). Использование известных теорем теории неявных функций позволяют получить выражение  $\beta(\varepsilon)$  методом последовательных приближений. Естественно, полагается, что  $\beta(\varepsilon)$  есть однозначная и непрерывная функция  $\varepsilon$  и  $\beta(0) = \beta_c$ . Спуская довольно длинные, хотя и простые выкладки [8], приведем сразу конечное выражение:

$$\beta(\varepsilon) = \beta_c + c \frac{\langle (\delta \mu \hat{\sigma}_z + m_0) \hat{\psi}'_z(0) \rangle}{\langle \hat{\psi}'_z(0) \rangle \frac{\langle m_0 \hat{\mathcal{K}}_z(0) \rangle}{N}}, \quad c = \frac{N_i}{N}, \quad (97)$$

где  $\hat{\psi}'_z(0)$  и  $\hat{\mathcal{K}}_z(0)$  даются формулами (68), (77), и (5), / (75) /, соответственно, в которых внешнее магнитное поле полагается равным нулю,  $m_0$  оператор магнитного момента идеального кристалла.

#### Литература, цитированная во II главе.

- 2.1. Л.Н.Зубарев, УФН, 71, I, 1960.
- 2.2. Н.Н.Боголюбов, Квасисредние в задачах статистической механики, Ротапринт Д-781, Дубна, 1961.
- 2.3. R.Griffiths, Journ of Mathem.Phys., 8, 478; 484; 1967.

## АППРОКСИМАЦИИ И ПРИМЕНЕНИЯ

В этой главе мы кратко рассмотрим некоторые аппроксимации для корреляционных функций и проиллюстрируем применения соответствующих выражений в круге вопросов, описанных в I главе. Формулы для различных термодинамических величин, приведенные выше, указывают на особую роль первой и второй корреляционных функций, знание которых (в функции внешнего поля, температуры и взаимодействия) позволяет с помощью простых дифференциальных операций получить все основные термодинамические величины. Это естественно, поскольку именно первая и вторая корреляционные функции, мы их обозначили  $f_1$  и  $f_2$ , по формулам (I.17), (I.18)<sup>\*</sup> определяют среднее число спинов, ориентированных в фиксированном направлении и среднее число пар, — два основных макроскопических параметра, задающих конфигурацию в регулярном ансамбле, в котором учитывается взаимодействие лишь ближайших соседей.

В данном разделе мы разберем две аппроксимации: приближение Брэгга-Вильямса [4] — исторически первую аппроксимацию в модели Изинга, и предложенное нами "полиномиальное" расщепление [11], позволяющее просто улучшить большинство последующих аппроксимаций в модели Изинга (приближение Бете-Пайерлса-Гуттенгейма, Кирквуда, Кикучи и т.п., обсуждение их см. [3; 4]). В процессе обсуждения мы кратко остановимся на квазихимическом приближении Бете-Пайерлса-Гуттенгейма, [3], представляющемся нам вполне статистически оправданным. Оно, приближение Брэгга-Вильямса и наше полиномиальное расщепление представляют собой приближения "типа молекулярного поля" (см. ниже), годные во всем температурном интервале, что, на наш взгляд имеет определенные преимущества, сравнительно с различными низкотемпературными и высоко-

\* При ссылке на формулы предыдущих глав, мы будем ставить перед номером формулы номер главы.

температурными разложениями, интерполирующими поведение термодинамических величин в определенном температурном интервале.

I. Приближение Брэгга-Вильямса получается в результате следующего постулата относительно вида первой функции Грина в уравнении (П, I4):

$$G_1 = \sum_{i=1}^z G_{g_i} \rightarrow \sum_{i=1}^z \langle \hat{n}_{g_i} \rangle \langle a_{g_i} | a_i^\dagger \rangle = z \bar{n} G_0. \quad (1)$$

Это немедленно приводит к следующему уравнению для  $G_0$ :

$$(E - L + zJ\bar{n}) G_0 = \frac{i}{2\pi}, \quad G_0 = \frac{i}{2\pi(E - L + zJ\bar{n})}. \quad (2)$$

Спектральная плотность, отвечающая  $G_0(E)$  по (П.27), дается формулой

$$J_0(E) = [\exp \beta(E + 1)]^{-1} \delta(E - L + zJ\bar{n}). \quad (3)$$

Спектральная плотность  $J_1(E)$  согласно (I) и (П.27) запишется в виде

$$J_1(E) = z \bar{n} [\exp \beta(E + 1)]^{-1} \delta(E - L + zJ\bar{n}). \quad (4)$$

Выражения (3), (4) со спектральными теоремами (П.23) приводят к следующим формулам для  $f_i$ ,  $i=1, 2$ :

$$f_1 = [\exp \beta(L - zJf_1) + 1]^{-1}, \quad f_2 = f_1^2. \quad (5)$$

Уравнения для  $f_1$  можно переписать в более привычной форме уравнения относительно  $\delta = 1 - 2f_1$ ,  $\bar{M} = \frac{\mu N}{2} \delta$ :

$$\delta = \tanh \beta \left( \frac{\mu H}{2} + \frac{zJ}{4} \delta \right) \quad (6)$$

- уравнение Кюри-Вейсса-Ланжевена. Прежде чем перейти к использованию соотношений (5), (6) остановимся на другом способе получения этих соотношений, основанном на вариационном принципе Н.Н.Боголюбова для свободной энергии [I.2]. Приближение молекулярного поля получается из гамильтониана Изинга (П.3), если ввести в последний параметр:

$$\hat{\mathcal{H}} = N \left( \hat{h}(i) - \frac{\mu H}{2} - \frac{zJ}{8} \right) + (\mu H + \frac{zJ}{2} t) \sum_i n_i + \frac{zJ}{2} (1-t) \sum_i n_i - \frac{J}{2} \sum_{\langle i, l \rangle} n_i n_l \quad (7)$$

и аппроксимировать истинную свободную энергию  $F_m$  из (I.10) модельной свободной энергией:

$$F_{mod}(\hat{\mathcal{H}}) = F_m(\hat{\mathcal{H}}_0) + \langle \hat{\mathcal{H}}' \rangle_0, \quad \hat{H} = \hat{H} - \hat{H}_0, \quad (8)$$

причем  $F_m(\hat{\mathcal{H}}_0)$  и усреднение в (8) проводится с "гамильтонианом молекулярного поля"  $\hat{H}_0$ :

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = N(\hat{\lambda}(i) - \frac{\mu H}{2} - \frac{zJ}{8}) + (\mu H + \frac{zJ}{2}t) \sum_f \hat{n}_f. \quad (9)$$

Параметр  $t$  выбирается из условия минимума  $F_{mod}(\hat{\mathcal{H}})$ :

$$\frac{\partial F_{mod}(\hat{\mathcal{H}})}{\partial t} = 0, \quad (10)$$

что приводит к аппроксимации истинной свободной энергии  $F_m(\hat{\mathcal{H}})$  сверху [I.2]:

$$F(\hat{H}) \leq F_{mod}(\hat{H}). \quad (11)$$

Все корреляционные функции вычисляются с гамильтонианом (9). Вычисления эти тривиальны:

$$\langle \prod_{\kappa=1}^z \hat{n}_\kappa \rangle = \prod_1 \langle \hat{n}_\kappa \rangle = f_1^z, \quad (12)$$

то есть мы имеем полное распадение корреляций и все упирается в нахождение уравнения для  $f_1$  с помощью (10). В методических целях проведем эти выкладки. Имеем

$$F_m(\hat{H}_0) = - \frac{\ln \text{Sp} \exp(-\beta \hat{H}_0)}{\beta} = \frac{N(\ln j_m(\beta) + \frac{\mu H}{2} + \frac{zJ}{8})}{\beta} - \frac{\ln \text{Sp} \exp(-\beta(\mu H - \frac{zJ}{2}t) \sum_f \hat{n}_f)}{\beta} = - \frac{N(\ln j_m + \frac{\mu H}{2} + \frac{zJ}{8} + \ln(1 + e^{-\beta(\mu H + \frac{zJ}{2}t)})}{\beta} \quad (13)$$

$$\langle \hat{H}_1 \rangle = \frac{zJN}{2} (1-t)\bar{n} - \frac{zJN}{2} \bar{n}^2, \quad \bar{n} = \frac{e^{-\beta(\mu H + \frac{zJ}{2}t)}}{1 + e^{-\beta(\mu H + \frac{zJ}{2}t)}}.$$

Выражение (10), если воспользоваться (13) приводит к следующему уравнению для параметра  $t$ :

$$1 - t - 2\bar{n} = 0, \quad \bar{n} = 1 - 2\bar{n} = t \ln \frac{\beta}{2} (\mu H + \frac{zJ}{2}t), \quad (14)$$

что фиксирует смысл параметра  $t$  как средней намагниченности на узел, уравнение для которой есть уравнение Кюри-Вейсса-Ланжевена (6), (14). Очерченный выше вариационный принцип помимо уравнения (14) предоставляет в наше распоряжение гамильтониан (9), с помощью которого должны выполняться все усреднения в приближении молекулярного поля. Так, средняя энергия запишется с помощью (7) в виде:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -N \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \frac{\mu H}{2} + \frac{zJ}{2} \right) + LN f_1 - \frac{zJ}{2} N f_1^2. \quad (15)$$

Отметим также, что распадение парной корреляционной функции  $f_2 = \langle n_i n_j \rangle$  в произведение:

$$\langle n_i n_j \rangle = f_1^2 \quad (16)$$

можно интерпретировать как тот факт, что в этом приближении, если воспользоваться (1.7), имеем

$$\bar{N}_{ii} = \frac{zN}{2} f_2 = \frac{zN}{2} f_1^2 = \frac{z\bar{N}_i}{2} f_1 = \frac{zN}{2} \left( \frac{N_i}{N} \right)^2, \quad (17)$$

$$\bar{N}_{ij} = z N f_1 (1 - f_1) = \frac{zN}{2} (\bar{N}_i \bar{N}_j + \bar{N}_j \bar{N}_i), \quad \bar{N}_{rr} = \frac{zN}{2} \left( \frac{N_r}{N} \right)^2.$$

То есть среднее число пар с различным направлением соседних спинов ( $\bar{N}_{ii}$ ,  $\bar{N}_{ij}$ ,  $\bar{N}_{rr}$ ) полностью определяется средним числом спинов определенного направления: ближний порядок определяется дальним порядком (см. обсуждения в конце I главы). Заметим, что традиционно приближение Брэгга-Вильямса и получалось из предположения (17), дополнительного выражением для  $E_{\text{конф}}^{(c)}$  (см. I.1) в этом приближении. Уравнение для  $f_1$  (6) получалось либо применением принципа Больцмана к распределению  $\bar{N}_i$  и  $\bar{N}_r$ , либо заменой статсуммы, выписываемой с помощью (I.1) и (I.2) ее максимальным членом (см. например [3]). То обстоятельство, что все эти различные подходы приводят к одному и тому же уравнению для  $f_1$ , обусловлено, в первую очередь, простотой гамильтониана Изинга. В более сложных моделях не исключено, что различные исходный постулат, с помощью которого получаем определенные аппроксимирующие уравнения для корреляционных функций (расщепление цепочки для Гриновских функций,

те или иные предположения о вероятностях и нахождение соответствующей статистической суммы и т.п.), приведет и к различным аппроксимирующим уравнениям.

Интересной особенностью уравнения (6) является наличие при  $\beta > \beta_1 = \frac{zJ}{4}$ , то есть при  $T < T_1 = \frac{4K}{zJ}$ , отличного от нуля разрывного решения для  $J > 0$  при  $N = 0_+$ ,  $\delta_0(\beta) \neq 0$ , что интерпретируется как спонтанная намагниченность ниже критической температуры  $T_1$ . Величина энергии взаимодействия  $J > 0$  и число ближайших соседей  $z$  определяют величину критической температуры. Заметим прежде, что нечетная функция  $N$  ( $\delta(N) = -\delta(-N)$ ) удовлетворяет уравнению (6), что согласуется с основным свойством  $\delta(N)$  (см. I.75). Наличие критической температуры сразу следует из нашего неравенства (II.56), в котором надо положить  $N = 0$ ,  $\Phi_1 = z \delta_1^2$ ,

$$\delta_0^2 \geq \frac{4}{\beta z J} \delta_0^2 \quad \delta_0 \equiv 0, \quad \beta z J \leq 4. \quad (18)$$

Этот же вывод следует из обычного рассмотрения уравнения (6) при  $N = 0_+$ ,  $J \geq 0$ . Аналитические формулы для  $\delta_0(\beta)$  можно получить для  $\beta \rightarrow \beta_1^+$  ( $T \rightarrow T_1^-$ ) и для  $\beta \rightarrow \infty$  ( $T \rightarrow 0$ ):

$$\delta_0(T \sim 0) \approx 1 - 2e^{-\frac{\beta z J}{2}} + o(e^{-\frac{\beta z J}{2}}), \quad \delta(T \rightarrow T_1^-) \approx \frac{\beta_1}{\beta} \sqrt{3(1 - \frac{\beta_1}{\beta})}. \quad (19)$$

Таким образом, в этом приближении

$$f_1(\beta \sim \infty) \approx e^{-\frac{\beta z J}{2}} + o(e^{-\frac{\beta z J}{2}}), \quad f_1(\beta \geq \beta_1) \approx \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\beta_1}{\beta} \sqrt{3(1 - \frac{\beta_1}{\beta})} \right]. \quad (20)$$

Разберем подробнее результаты использования приближения Брэгга-Вильямса в задачах, в которых рассматриваются различные регулярные ансамбли, эквивалентные изинговскому магнетик. Термодинамика их и соответствующие гамильтонианы были подробно рассмотрены нами в I главе. Заметим здесь же, что приближение молекулярного поля плохо передает экспериментальную ситуацию в кооперативных явлениях, зачастую лишь в области температур, близких к критической (см. детальный обзор в [5]), в ряде же случаев (дальний порядок в некоторых сплавах, поведение регулярных растворов, ферромагнитные свойства кобальтотуттоновых солей), мы имеем довольно близкое согласие результатов этого приближения с экспериментом. Оно, во всяком случае, применимо для грубого качествен-

ного рассмотрения вопросов конденсации, образования эвтектики, сорбции и т.п. (см. ниже).

Выше мы уже привели уравнение для средней намагниченности в узле спин 6 (см. (6)) и среднюю энергию спиновой системы в приближении Брегга-Вильямса. Пользуясь этими результатами, получаем для восприимчивости  $\chi$  и теплоемкости при постоянном магнитном поле  $\mathcal{H}$  (см. формулы I.22 и I.23):

$$\chi = \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \mathcal{H}} \right)_{\beta} = \frac{\mu N}{2} \frac{\partial \phi}{\partial \mathcal{H}} = \frac{\beta \mu^2 N}{2} \frac{1 - \delta^2}{1 - \frac{\beta}{\beta_1} (1 - \delta^2)},$$

$$C_{\mathcal{H}} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = -k\beta^2 \left( \frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{\mathcal{H}} = kN \left[ \frac{\delta^2 \ln j_m}{\delta \beta^2} + \frac{(1 - \delta^2) \left( \frac{\beta \mu \mathcal{H}}{2} + \frac{\beta \phi}{\beta_1} \right)^2}{1 - \frac{\beta}{\beta_1} (1 - \delta^2)} \right]. \quad (21)$$

При дифференцировании надо, конечно, использовать (6) как уравнение, задающее  $\phi(\beta, \mathcal{H})$  в неявном виде. Если интересоваться поведением  $\chi$  и  $C_{\mathcal{H}}$  в нулевом магнитном поле ( $\mathcal{H} \rightarrow 0$ ) в окрестности критической температуры  $\beta > \beta_1$ ; и  $\beta \leq \beta_1$ , что будет нами обозначаться индексом (-) и (+) соответственно, то, воспользовавшись (19), имеем

$$\chi_0^- \approx \frac{\beta_1^2 \mu^2 N}{8(\beta - \beta_1)}, \quad C_0^- \approx kN \left[ \frac{\delta^2 \ln j_m}{\delta \beta^2} + \frac{3}{2} + O\left(\frac{\beta - \beta_1}{\beta_1}\right) \right] \quad (22)$$

$$\chi_0^+ \approx \frac{\beta \beta_1 \mu^2 N}{4(\beta_1 - \beta)}, \quad C_0^+ \approx kN \frac{\delta^2 \ln j_m}{\delta \beta^2}.$$

Таким образом, приближение Брегга-Вильямса (6), (19), (21), (22) приводит к закону Кюри-Вейсса для восприимчивости,

$$2 \lim_{\beta \rightarrow \beta_1} \left( \frac{\beta}{\beta_1} - 1 \right) \chi_0^- = \lim_{\beta \rightarrow \beta_1} \left( 1 - \frac{\beta}{\beta_1} \right) \chi_0^+, \quad (23)$$

конечному скачку теплоемкости и "закону 1/2" для намагниченности:

$$\Delta C = C_0^- - C_0^+ = \frac{3}{2} kN, \quad \phi(0, T - T_c) \approx \frac{\beta_1}{\beta} \sqrt{\beta(1 - \frac{\beta_1}{\beta})} \quad (24)$$

экспериментальная же ситуация свидетельствует в пользу "закона 1/3" для намагниченности, обращения теплоемкости в "бесконечность" (во всяком случае она резко возрастает в критической точке) по некоторому закону, который может быть различным для  $\beta \gtrsim \beta_{кр}$  и  $\beta \lesssim \beta_{кр}$  и более сильного "обращения в бесконечность"

начальной восприимчивости:

$$\begin{aligned} \delta(0, T \rightarrow T_c^-) &\sim a(T_c - T)^{\beta_0}, \quad \beta_0 \geq 0; \\ C_0^- &\sim b_-(T_c - T)^{-\alpha'}, \quad C_0^+ \sim b_+(T - T_c)^{-\alpha'}, \quad \alpha, \alpha' \geq 0, \\ \chi_0^- &\sim d_-(T_c - T)^{-\gamma'}, \quad \chi_0^+ \sim d_+(T - T_c)^{-\gamma'}, \quad \gamma, \gamma' \geq 0. \end{aligned} \quad (24)$$

Заметим, что случай  $\alpha, \alpha' = 0$  может отвечать логарифмическому характеру сингулярности теплоемкости в критической точке. В достаточной мере полный обзор соотношений типа (24) содержится в [5]. Остановимся на некоторых достаточно общих соотношениях между критическими индексами  $\alpha', \gamma', \beta_0$  [3.1]. Воспользуемся для этого формулами (1.23) и (1.26) для теплоемкостей  $C_H$  и  $C_\mu$ . Преобразуем производную от  $f_2$  в (1.26), пользуясь как обычно, якобианами:

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial \beta}\right)_{f_1} = \frac{\partial(f_2, f_1)}{\partial(\beta, f_1)} = \frac{\partial(f_2, f_1)}{\partial(\beta, H)} \frac{\partial(\beta, H)}{\partial(\beta, f_1)} = \left(\frac{\partial f_2}{\partial \beta}\right)_H - \left(\frac{\partial f_2}{\partial H}\right)_\beta \left(\frac{\partial f_1}{\partial \beta}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial f_1}\right)_\beta. \quad (25)$$

Формулы (25) и (1.23) позволяют преобразовать  $C_\mu$  к виду:

$$C_\mu = C_H + k\beta^2 N \left[ \left(\frac{\partial f_2}{\partial \beta}\right)_H \left(1 - \frac{zJ}{2} \frac{\left(\frac{\partial f_2}{\partial H}\right)_\beta}{\left(\frac{\partial f_1}{\partial H}\right)_\beta}\right) \right], \quad (26)$$

или же, если воспользоваться определением (1.14) и явным выражением производных  $\frac{\partial f_2}{\partial H}, \frac{\partial f_1}{\partial H}$  в (26) через парные и тройные корреляционные функции выражениями типа (1.24), а также выражениями для  $\bar{\mu}$  (1.16) к виду

$$C_\mu = C_H + k\beta^2 N \frac{\beta^4 \left(\frac{\partial f_2}{\partial \beta}\right)_H^2}{\left(\frac{\partial f_1}{\partial H}\right)_\beta} = C_H - T \frac{\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial T}\right)_H^2}{\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial H}\right)_T}. \quad (27)$$

Формула (27) представляет собой магнитный аналог известного термодинамического соотношения между  $C_D$  ( $\sim C_H$ ) и  $C_V$  ( $\sim C_\mu$ ) [3.2]. Неонконфигурационную часть теплоемкости  $k\beta^2 N \frac{\partial^2 f_2}{\partial \beta^2}$  обычно опускают. Заметим, что поскольку

$$C_\mu \geq 0, \quad \chi(H, T) = \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial H}\right)_\beta > 0, \quad (28)$$

мы имеем при  $0 \leq H \leq \infty, 0 < T < \infty$

$$C_H \geq C_\mu, \quad C_H \geq T \frac{\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial T}\right)_H^2}{\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial H}\right)_T} \equiv T \frac{\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial T}\right)_H^2}{\chi(H, T)}. \quad (29)$$

Рассмотрим предельный случай соотношения (29) при  $H \rightarrow 0_+$ ,  $T \rightarrow T_K^-$  и определим критический показатель какой-либо термодинамической величины в нулевом магнитном поле следующим образом

$$\nu = \lim_{T \rightarrow T_K^-} \frac{\ln \phi_0(T)}{\ln [T_K - T]} \quad (30)$$

В силу (30) поведение  $\phi_0(T)$  в окрестности  $T_K$  описывается выражением

$$\phi_0(T) \sim (T_K - T)^2 \quad (31)$$

Беря логарифм от выражения (29) и полагая, что поведение соответствующих величин из (29) дается (24), получаем следующее неравенство [3.1]

$$\alpha' + 2\beta_0 + \gamma' \geq 2 \quad (32)$$

Заметим, что большинство расчетов  $\beta_0$  и  $\gamma'$  для различных трехмерных структур [5] дают

$$1,8 \lesssim 2\beta_0 + \gamma' \lesssim 1,9 \quad (33)$$

что приводит, если воспользоваться (32), к оценкам  $\alpha'$ , лежащим в интервале значений

$$0,1 \lesssim \alpha' \lesssim 0,2 \quad (34)$$

Точные результаты Онсагера, касающиеся двумерной решетки, о некоторых из них упоминалось в первом разделе, гласят

$$\beta_0 = \frac{1}{8}, \quad \gamma' = \frac{7}{4}, \quad \alpha' = 0, \quad - \quad (35)$$

то есть свидетельствуют в пользу знака равенства в (32). Большинство экспериментальных результатов по начальной конфигурационной теплоемкости в критической области (обзор некоторых из них см. [5]) свидетельствуют в пользу логарифмической особенности:  $\alpha' = 0$ . Все вышесказанное позволяет сделать вывод об актуальности различного рода уточнений соотношения между критическими индексами.

3. После отступления, относительно поведения различных термодинамических величин в критической области, рассмотрим теорию решеточного газа в приближении Брегга-Вильямса. Как обсуждалось в первой главе, для получения основных величин здесь необходимо в соответствующих формулах, касающихся изинговского магнетика, сделать замену

$$f_1 \rightarrow p = \frac{N_1}{N}, \quad L \rightarrow -V = -1 - \frac{\ln j_1(\beta)}{\beta}, \quad J \rightarrow \varepsilon, \quad \phi = 1 - 2\rho. \quad (36)$$

Применительно к уравнению состояния (6) это дает:

$$1 - 2\rho = \ln \frac{\beta}{2} \left( -1 - zJ\rho - \frac{\ln j_1(\beta)}{\beta} \right); \quad \lambda = -zJ\rho - \frac{1}{\beta} \ln \frac{\rho}{1-\rho} - \frac{\ln j_1(\beta)}{\beta} \quad (37)$$

— соотношение, связывающее химический потенциал  $\lambda$  с плотностью решеточного газа  $\rho$ . Рассматривая (37) при фиксированной температуре (вдоль изотермы  $\beta = \text{const}$ ) имеем из уравнения Гиббса-Дюгема:

$$d\lambda = \rho d\beta, \quad T = \text{const}, \quad (38)$$

и следующее выражение для равновесного давления:

$$p = p_0 + \int_0^{\rho} \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} d\rho = -\frac{zJ}{2} \rho^2 + \frac{\ln(1-\rho)}{\beta}, \quad p_0 = p(\rho=0) = 0. \quad (39)$$

Сравнивая это выражение с соответствующей формулой, дающей  $p(\rho, \beta)$ , постулированной в свое время Ван-дер-Ваалсом [3.3]

$$p = -a\rho^2 + \frac{\rho}{\beta(1-\rho)}, \quad (40)$$

в которой положено в соответствии с (I.4I)  $b=1$  ( $b$  — объем элементарной ячейки, занимаемой молекулой в "решеточном газе", внутри которой, как это постулировано в первой главе, может находиться лишь одна молекула) мы видим, что приближение молекулярного поля применительно к теории решеточного газа приводит к уравнению (39), уравнению типа Ван-дер-Ваалса с  $a = \frac{zJ}{2}$ . В области конденсированной фазы  $\rho \rightarrow 1$  имеем, как и полагается,  $p \rightarrow \infty$ , но давление обращается в  $\infty$  медленнее, чем это следует из (40). Изометрическая сжимаемость  $\xi_{\beta}$  получается сразу по (I.52) и (2I):

$$\zeta_{\beta} = \frac{\chi}{\mu^2 f_1^2 N} = \frac{\beta(1-f_1)}{f_1 \left[ 1 - \frac{\gamma\beta}{\beta_1} f_1(1-f_1) \right]} = \frac{\beta(1-p)}{p \left[ 1 - \frac{\gamma\beta}{\beta_1} p(1-p) \right]}, \quad (41)$$

— мы видим, что в конденсированной фазе  $\zeta_{\beta} \rightarrow 0$ . Несложно выписать и остальные относящиеся сюда формулы.

Модель решеточного газа может быть соотнесена с монослойной абсорбцией, причем без существенных затруднений можно учесть и случай диссоциации при адсорбции молекулы газа на атомы (адсорбция водорода палладием, кислорода серебром и т.п.). Конечно, нельзя ожидать, что это приведет к точной количественной теории абсорбции, поскольку при этом, безусловно, существенны электронные аспекты взаимодействия в системе адсорбент-адсорбат, но определенный способ учета взаимодействия между хемадсорбированными молекулами модель решеточного газа предоставляет. Рассмотрим для простоты одноатомную адсорбцию без диссоциации и будем полагать, что адсорбированная фаза находится в равновесии с газовой фазой, химический потенциал  $\mu_0$  которой дается формулой (1.54). Подставив это выражение в (37) и слегка преобразуя его, получаем следующее выражение для степени покрытия  $\theta = f_1 = \frac{N_1}{N}$ :

$$\theta = (1-\theta) a p_0 \exp(\beta z J \theta) = \theta_0 a p_0 \exp(\beta z J \theta). \quad (42)$$

Здесь  $p_0$  — равновесное давление газа,  $a$  — коэффициент адсорбции:  $a = \beta \frac{d^2(\mu/\beta)}{d(\mu/\beta)^2} e^{\beta \epsilon_0}$ . Изотерема абсорбции Ленгмюра получается из (42), если положить там  $J = 0$ . Обсуждение (42) содержится, например, в [1.5]. Значительный практический и теоретический интерес представляет поведение теплоты адсорбции, определяемой, например, из уравнения Клайперона-Клаузиуса:

$$q = - \frac{R}{k} \left( \frac{\partial \ln p_0}{\partial \beta} \right)_{\theta} \quad (43)$$

в функции степени покрытия  $\theta$ . Большинство экспериментальных данных [3.4] свидетельствует о падении теплоты с увеличением покрытия. Количественно этот факт пока не нашел удовлетворительного теоретического объяснения. В более ранних работах, навеянных в основном потребностями практики, — хемадсорбция может лимитировать скорость некоторых каталитических процессов, —

постулировалась определенная тепловая неоднородность поверхности: полагалось, что на поверхности не все центры эквивалентны в распределении по теплотам (см. например, обзор в [3.4]). Несколько позже наметился и другой подход, как нам представляется, более оправданный: попытаться объяснить поведение теплоты в функции покрытия взаимодействиями в системе адсорбент-адсорбат [1.5; 3.4]. В частности, постулируя взаимодействие только между ближайшими соседями (адсорбированными молекулами, занимающими соседние центры), имеем для любого покрытия  $\theta$  в приближении молекулярного поля по (42) и (43)

$$q = N \left( \frac{\partial \ln a}{\partial \beta} \right)_{\theta} + NzJ\theta. \quad (44)$$

Полагая, что коэффициент абсорбции  $a$  не зависит от покрытия и что между адсорбированными на соседних центрах имеет место отталкивание  $J < 0$ , имеем окончательно

$$q = q_c - zN|J|\theta, \quad (45)$$

то есть линейное падение с заполнением, с углом наклона, определяемым  $zN|J|$ . Заметим, что поскольку в приближении молекулярного поля все корреляционные функции даются по (12) просто некоторой степенью  $f_1 (= \theta)$ , мы имеем возможность определить вероятности любых равновесных конфигураций (абсорбция на два центра, три центра и т.п.), которые существенны для определения скорости адсорбции и десорбции (см. [3.4], где приведены некоторые формулы для различных конкретных случаев). Заметим, однако, что далеко не для всех систем адсорбент-адсорбат имеет место такой простой характер зависимости теплоты от покрытия, какой дается (45), да и падение теплоты, даваемое (45), при разумных выборах параметров  $z$ ,  $|J|$  оказывается слишком резким. Ниже мы остановимся на некотором улучшении приближения молекулярного поля, в определенном смысле исправляющем положение дела. Оно позволяет сформулировать некоторый критерий, дающий возможность по виду зависимости  $q(\theta)$ , получаемому из опыта, с уверенностью заключить, что для определенных систем адсорбент-адсорбат нужны не модификации модели с взаимодействием ближайших соседей, в кото-

рых учитывается, например, взаимодействие со следующими соседями - это дает поправки в 10 - 15%, а выбор другой модели взаимодействия в системе адсорбент-адсорбат. Возможно, что надо пытаться как-то учесть взаимодействие между всеми адсорбированными частицами через поверхность: количественно учесть электронные аспекты хемадсорбции. Во всяком случае, здесь мы имеем широкое поле исследования как экспериментальной ситуации, так и теоретического моделирования процесса хемадсорбции.

Рассмотрим вкратце некоторые следствия аппроксимации молекулярного поля в теории регулярных растворов - бинарных сплавов типа замещения. Если относительные концентрации первой и второй компоненты даются величинами  $X_1$  и  $X_2$  соответственно,  $X_1 + X_2 = 1$ , то, используя соображения и формулы (I.69) первого раздела, имеем по (6)

$$V_2 - V_1 + z \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2} = - \frac{zW}{2} (x_2 - x_1) - \frac{1}{\beta} \ln \frac{x_1}{x_2}, \quad \nu_i = \mu_i + \frac{\ln x_i}{\beta}, \quad i=1,2. \quad (46)$$

Уравнения Гиббса-Дюгема (I.64), (I.65) в данном случае удобно переписать следующим образом:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 \equiv x_2 d\nu + d\mu_1 = -x_1 d\nu + d\mu_2 = 0, \quad \nu = \mu_2 - \mu_1. \quad (47)$$

Рассматривая  $\nu$  как функцию  $X_1$  (альтернативно  $X_2$ ), при фиксированной  $\beta$ , нетрудно получить формулы для ~~химических~~ потенциалов  $\mu_2, \mu_1$  порознь:

$$\mu_1 = \mu_1(x_2=0) - \int_0^{x_2} x_2 \left( \frac{\partial \nu}{\partial x_2} \right)_{\beta} dx_2, \quad \mu_2 = \mu_2(x_1=0) + \int_0^{x_1} x_1 \left( \frac{\partial \nu}{\partial x_1} \right)_{\beta} dx_1. \quad (48)$$

Здесь  $\mu_i(x_i=1)$  химические потенциалы идеальных кристаллов, построенных из первой или второй компоненты. Формула (46) позволяет без затруднений вычислить  $\left( \frac{\partial \nu}{\partial x_i} \right)_{\beta}$ :

$$\left( \frac{\partial \nu}{\partial x_2} \right)_{\beta} = -zW + \frac{1}{\beta x_2(1-x_2)}, \quad \left( \frac{\partial \nu}{\partial x_1} \right)_{\beta} = zW - \frac{1}{\beta x_1(1-x_1)}, \quad (49)$$

что, в свою очередь, если воспользоваться (48) немедленно дает для  $\mu_i$  следующие выражения:

$$\mu_i = \mu_i(x_i=1) + \frac{\ln x_i}{\beta} + \frac{zW(1-x_i)^2}{2}, \quad i=1,2. \quad (50)$$

Величины  $\mu_i(x_i=1)$  несложно определяются, если принять во внимание, что в данном случае свободная энергия  $F_0^i$  определяется с помощью статсуммы в каноническом ансамбле (представляющим ансамблем будет канонический ансамбль:  $x_i=1$ ,  $N_i=N$  полагается фиксированным):

$$-\beta F_0^i = \ln [d_i^N \exp(-\beta \frac{\epsilon_i z}{2} N)] = N \ln d_i - \beta \frac{\epsilon_i z}{2} N. \quad (51)$$

С другой стороны (см. I.63)  $F_0^i$  совпадает с  $(-F_s)$ , откуда

$$\mu_i(x_i=1) = \frac{z \epsilon_i}{2} - \frac{\ln d_i(\beta)}{\beta}, \quad i=1,2. \quad (52)$$

Поскольку химический потенциал  $i$ -ой компоненты в идеальном растворе дается следующей формулой [3.2]:

$$\mu_i^0 = \mu_i(x_i=1) + \frac{\ln x_i}{\beta}, \quad i=1,2, \quad (53)$$

то последний член в (50) описывает отклонение от идеальности, обусловленное взаимодействием между первой и второй компонентами, которое учитывается в рамках приближения молекулярного поля. Если бинарный раствор находится в равновесии со своим паром, то, как известно, [3.2]

$$\mu_i = \mu_i^0, \quad i=1,2 \quad (54)$$

- штрих отличает величины, относящиеся к пару. Поскольку для  $\mu_i^0$  имеем следующую формулу [3.2]:

$$\mu_i^0 = \mu_i(\beta) + \frac{\ln p_i}{\beta}, \quad i=1,2 \quad (55)$$

- здесь  $p_i$  парциальное давление  $i$ -ой компоненты в паре,  $\mu_i(\beta)$  определено ниже, то с помощью (55), (54) и (50) удастся связать  $p_i$  (величина, измеряемая экспериментально) с характеристиками взаимодействующей бинарной смеси  $z, \Gamma'$ . Функцию только температуры  $\mu_i(\beta)$  можно определить с помощью следующего рассуждения. Рассматривая отдельно равновесие чистой  $i$ -ой компоненты, находящейся в конденсированной фазе, ( $\mu_i^0 = \mu_i(x_i=1)$  и дается (52)) со своим паром, характеризуемым "парциальным" давлением  $p_i^0$ , имеем

$$\mu_i(\beta) + \frac{\ln p_i^c}{\beta} = \mu_i(x_i = 1) = \frac{z\varepsilon_i}{2} - \frac{\ln j_i(\beta)}{\beta} \quad (56)$$

Используя (56) и (55), получаем из (54)

$$\mu_i = \frac{z\varepsilon_i}{2} - \frac{\ln j_i(\beta)}{\beta} + \frac{1}{\beta} \ln \frac{p_i}{p_i^c}, \quad i = 1, 2. \quad (57)$$

Эта формула имеет место для любого регулярного раствора, находящегося в равновесии со своим паром. Аппроксимация молекулярного поля, приводящая к (50), дает для зависимости парциальных давлений в смеси паров от концентрации компонент раствора следующую формулу:

$$p_i = x_i p_i^c \exp \frac{\beta z N (1-x_i)^2}{2}, \quad i = 1, 2. \quad (58)$$

Измеряя  $p_i$ ,  $p_i^c$ , можно получить отсюда сведения о величине характеризующей взаимодействие компонентов бинарного раствора. Именно по очерченной выше схеме в [I.6] было проведено изучение взаимодействия между компонентами в пяти бинарных растворах при различных концентрациях компонент; при этом вместо (50) использовалась улучшенная аппроксимация молекулярного поля — аппроксимация Бете-Пайерлса-Гуттенгейма (о ней сказано ниже). Проведенное в [I.6] рассмотрение позволило заключить, что взаимодействие между компонентами слегка меняется с температурой. Заметим в этой связи, что улучшение аппроксимации может уточнить это заключение.

Отметим, наконец, что при подходящем выборе  $J$  формулы (6) и (I6) описывают применительно к теории бинарных сплавов поведения параметров дальнего и ближнего порядков в приближении Брегга-Вильямса соответственно ( $\sigma$  и  $f_2$ ). В модели Изинга приближение молекулярного поля и было сформулировано впервые Бреггом и Вильямсом именно применительно к теории бинарных сплавов. За подробностями мы отсылаем читателей к монографиям [I.7; I.8] где рассмотрены сплавы как стехиометрического состава

$$c_1 = c_2 = N_1/N = N_2/N = \frac{1}{2}, \quad (59)$$

что отвечает равному нулю магнитному полю, так и нестехиометрического состава. Там же обсуждается и применение к теории сплавов аппроксимации Бете-Пайерлса-Гуттенгейма. Отметим, что даже при более или менее обоснованном выборе энергии сплавообразования  $\chi$  налицо определенное расхождение с экспериментальными данными (по деталям поведения параметров ближнего и дальнего порядков, сдвигу критической температуры в функции нестехиометричности состава), весьма пока немногочисленными. Можно заключить, что улучшение аппроксимаций решения модели Изинга и здесь весьма желательно. Стоит отметить, что измерения в критической области для бинарных сплавов весьма актуальны; здесь с успехом может быть использована современная нейтронографическая методика. Помимо того, что сами по себе явления перехода порядок-беспорядок в сплавах представляют большой интерес, особенно в связи с резко возросшим в последние годы вниманием к теории критических явлений, они тесно связаны с механическими, электрическими и магнитными, оптическими свойствами сплавов. Нам представляется, что описание деталей поведения сплавов на базе модели Изинга, задача безусловно актуальная и перспективная. Конечно, сама энергия сплавообразования  $\chi$  должна вводиться в теорию "извне": получение ее невозможно без детального квантовомеханического рассмотрения конкретного сплава. Безусловно, что предположение о независимости от состава является довольно грубым приближением. Однако, это дает возможность рассмотреть фазовые равновесия и фазовые превращения в широком классе бинарных растворов на базе модели Изинга и если воспользоваться приближениями Брега-Вильямса и Бете-Пайерлса-Гуттенгейма, приводит к вполне удовлетворительному согласию с опытными данными (см. например [3.5]).

4. Несравненно более гибкой аппроксимацией, нежели приближения молекулярного поля, является аппроксимация Бете-Пайерлса-Гуттенгейма. Она заключается в том, что строится большая каноническая статсумма для выделенной группы узлов: некоторого узла  $i$  и  $z$  его ближайших соседей. Остальная часть решетки учитывается в стиле самосогласованного молекулярного поля. Из условия эквивалентности всех узлов решетки получаем уравнение,

В неявном виде определяющее первую корреляционную функцию как функцию температуры, числа ближайших соседей, взаимодействия. В нулевом магнитном поле ниже температуры  $T_2$ , определяемой уравнением

$$\beta_2 J = 2 \ln \left[ \frac{z}{z-2} \right], \quad \beta_2 = (\kappa T_2)^{-1}, \quad (60)$$

имеет место отличная от нуля спонтанная намагниченность:

$\phi(0, \beta) \neq 0$ . Заметим, что приближение Бете-Пайерлса-Гуттенгейма является точным для одномерной системы ( $z = 2$ ) [4], для которой отличная от нуля спонтанная намагниченность возможна при  $T = 0$ , отвечая основному состоянию системы, в котором все спины ориентированы параллельно друг другу. Это правильно передается соотношением (60). Если приближение Брегга-Вильямса отвечает некоррелированному распределению частиц первого и второго сорта, то приближение Бете-Пайерлса-Гуттенгейма - некоррелированному распределению пар  $\bar{N}_{\uparrow\uparrow}$ ,  $N_{\uparrow\uparrow}$ ,  $\bar{N}_{\uparrow\downarrow}$  и  $N_{\uparrow\downarrow}$ , что сразу определяет весовой множитель в комбинаторном подходе. Оставляя в суммировании по  $\bar{N}_{\uparrow\downarrow}$  и  $\bar{N}_{\downarrow\downarrow}$  максимальный член (максимум отыскивается по отношению к  $\bar{N}_{\uparrow\downarrow}$  и  $\bar{N}_{\downarrow\downarrow}$ ) приходим к уравнениям для  $f_1$  и  $f_2$ . В подходе, основанном на применении корреляционных функций, приближение Бете-Пайерлса-Гуттенгейма было получено в работе [3.6] с помощью одновременных расщеплений временной вершины уравнений для корреляционных функций. Мы не станем здесь выписывать соответствующие формулы ввиду того, что они здесь не понадобятся, отметим только, что в критической области  $T \leq T_K$ ,  $T_K \geq T$  данное приближение отличается от приближения молекулярного поля, помимо перенормировки критической температуры, наличием отличной от нуля теплоемкости при  $T \geq T_K$ . Характер же особенности основных термодинамических величин при  $T \rightarrow T_K^-$  совпадает с тем, который имеет место в приближении молекулярного поля (см. [3.6], где приведены соответствующие формулы для  $\bar{M}(0, T)$ ,  $C_v(T)$ ,  $\chi_v(T)$ ).

Рассмотрим предложенное нами [II] "полиномиальное расщепление" системы уравнений для корреляционных функций, которое приводит к простым формулам для  $f_1$  и  $f_2$  во всей области  $\beta$  и для любых  $N$  и  $J$ , и для  $z \geq 4$ . Оно лучше термодинами-

чески обосновано, нежели приближение Брегга-Вильямса и Бете-Пайерлса-Гуттенгейма. Выпишем вновь систему уравнений для корреляционных функций

$$\Phi_m = \sum_{\kappa=0}^{z-m} \frac{N_{\kappa+m}}{\kappa!} \sum_{\lambda=0}^{z-m-\kappa} \frac{(-1)^\lambda}{\lambda!} F_{m+\kappa+\lambda}, \quad m=0, \dots, z, \quad N_2 = \frac{1}{e^{\beta E_2} + 1} \quad (61)$$

— здесь мы "переделили" суммирование с помощью (П.50), и постулируем следующее расщепление:

$$F_n \rightarrow A_z^n \bar{n}^n, \quad F_n^{(\lambda)} \rightarrow A_z^n \bar{n}^{n+\lambda} \quad (62)$$

Расщепление (62) автоматически сводит  $(\lambda)$ -систему (I.37) к системе (I.34), определяя  $(z+1)$  корреляционную функцию с заполненным узлом  $\Phi_m$  через  $\bar{n} = f_1 = \phi_0$ ; фактор  $A_z^n$  возникает по той причине, что мы оперируем с полностью симметризованными корреляторами. Таким образом, мы предполагаем, что

$$\langle 1_f \prod_1^{\kappa} \hat{n}_{g_i} \rangle = \langle 1_f \rangle \prod_{i=1}^{\kappa} \langle \hat{n}_{g_i} \rangle = \bar{n}^\kappa = \phi_0^\kappa, \quad (63)$$

а вся корреляция узла  $f$  описывается  $(z+1)$  одним коррелятором  $\Phi_m$ ,  $m=0, 1, \dots, z$ . Подстановка (62) в (61) дает после несложных преобразований

$$\Phi_m = \sum_{\lambda=m}^z A_z^m \bar{n}^\lambda (1-\bar{n})^{z-\lambda} N_2, \quad m=0, 1, \dots, z, \quad (63')$$

Поскольку  $\phi_0 = \bar{n}$ , то при  $m=0$  получаем алгебраическое уравнение степени  $z$  относительно  $\bar{n} = f_1$ :

$$f_1 = \sum_{\lambda=0}^z C_z^\lambda f_1^\lambda (1-f_1)^{z-\lambda} N_2. \quad (64)$$

Вторая корреляционная функция  $f_2 = \frac{1}{z} \Phi_1$  определяется по (63) при  $m=1$ , как некий полином по  $f_1$ , третья корреляционная функция  $f_3 = \frac{1}{A_z^2} \Phi_2$  получается из (63) при  $m=2$  и т.п. Уравнение (64) определяет  $f_1$ , как неявную функцию  $\mu H, J/\beta$ ; оно может быть решено относительно  $f_1$  при  $\mu H=0$ , что позволяет определить температуру Кюри. Действительно, полагая  $\mu H=0$ , что приводит к  $E_\kappa = \frac{zJ}{2} - \kappa J$  и  $N_\kappa = 1 - N_{z-\kappa}$  и используя тот факт, что  $C_z^\kappa = C_z^{z-\kappa}$ , мы после несложных алгебраических преобразований получаем

$$z = 3, \quad G \left\{ 1 - 2 \left( \frac{u}{1-u} \right)^3 (1 - \epsilon^2) \right\} = 0, \quad u = \ln \frac{\beta J}{4};$$

$$z = 4, \quad G \left\{ 1 - u \left( \frac{u}{1-u} \right)^2 (1 - \epsilon^2) \right\} = 0, \quad u = \ln \frac{\beta J}{2}$$

$$z = 6, \quad G \left\{ 1 - \left( \frac{u}{1-u} \right)^2 \left[ \frac{5-u^2}{1+u^2} \frac{1-\epsilon^2}{2} + \frac{5}{8} (1+\epsilon^2)^2 \right] \right\} = 0, \quad u = \ln \frac{\beta J}{4} \quad (65)$$

Нетривиальные решения уравнений (65) определяют нам  $\sigma(\mu_H=0, z, \beta J)$ :

$$z = 3, \quad \beta = \pm \sqrt{1 - \frac{1}{2} \left( \frac{1-u}{u} \right)^3}; \quad z = 4, \quad \beta = \pm \sqrt{1 - \frac{1}{u} \left( \frac{1-u}{u} \right)^2},$$

$$z = 6 \quad \beta = \pm \sqrt{\sqrt{\frac{25(1+u^2)}{(15-9u^2)^2} + \frac{25+u^2}{15-9u^2}} - 2 \left( \frac{1-u}{u} \right)^3 \frac{1+u^2}{15-9u^2} - \frac{5(1+u)}{15-9u^2}}, \quad (66)$$

что дает возможность определить критическую температуру: температуру  $T_3$ , при которой  $\beta(u, z, \beta J) = 0$ . Для сравнения мы приведем в таблице наряду с нашими результатами результаты, даваемые аппроксимациями Брегга-Вильямса и Бете-Пайерлса-Гуггенгейма (первая и вторая строчка, соответственно:  $\beta_1, \beta_2$ ):

	$z = 3$	$z = 4$	$z = 6$	Примечание
$J\beta_1$	1,32	1,0	0,66	$zJ\beta_1 = 4$
$J\beta_2$	2,2	1,38	0,82	$J\beta_2 = 2 \ln \left( \frac{z}{z-2} \right)$
$J\beta_3$	1,92	1,44	0,9	no (66)

Мы видим, что при  $z > 4$

$$\beta_3 > \beta_2 > \beta_1 \quad (T_3 < T_2 < T_1), \quad (67)$$

и сравнивая  $J\beta_3(z=4) = 1,44$  с точным результатом Онсагера (I.3I):  $J\beta_c(z=4) = 1,76$ , заключаем, что данное простейшее расщепление приводит к критической температуре, отличающейся на 17% от точного результата. Все остальные особенности в критической области ("закон 1/2" для намагниченности, конечный ска-

чок теплоемкости, закон Кюри-Вейсса для восприимчивости) позволяют классифицировать "полиномиальное" расщепление (62), как улучшение аппроксимации молекулярного поля. Любопытно, что  $\Phi_1 = z f_2 = z \langle n_i n_j \rangle$  в критической точке  $\beta_3$  зависит только от  $z$ :  $\Phi_1(\beta = \beta_3) = \frac{z+1}{4}$ . Это можно показать, если использовать в выражении (63), дающем при  $m=1$ ,  $\Phi$ , соотношения (65), (66), определяющие критическую температуру. Таким образом  $f_2(z=3) = 1/3$ ,  $f_2(z=4) = 5/16$ ,  $f_2(z=6) = 7/24$ , что указывает на лучший учет ближнего порядка в критической точке, нежели в приближении молекулярного поля, где  $f_2 = f_1^2$  и  $f_2(z=3) = f_2(z=4) = f_2(z=6) = 1/4$ . Как следствие полиномиального расщепления, мы имеем при  $\beta < \beta_3$  остаточную теплоемкость, отличную от нуля, ход которой близок к тому, который имеет место в приближении Бете-Пауэрлса-Гуттенгейма. Все основные термодинамические величины могут быть выражены через  $\Phi_m$ ,  $m=1, 2, \dots$ . Воспользовавшись формулами (I.22), (I.23) получаем, в частности, для восприимчивости и теплоемкости при фиксированном магнитном поле:

$$\chi(\beta, H) = \frac{\beta \mu^2 N [\Phi_0 - \sum_k f_k N_k^2]}{1 - \frac{\Phi_1 - z \Phi_0^2}{\Phi_0(1 - \Phi_0)}}, \quad f_k = C_k^k f_1^k (1 - f_1)^{2-k}, \quad \Phi_0 = f_2$$

$$C_H(\beta, H) = k \beta^2 N \left[ \frac{\partial^2 \ln j_m}{\partial \beta^2} + \frac{L \Phi_0 - J \Phi_1 - \sum_k E_k f_k N_k^2}{1 - \frac{\Phi_1 - z \Phi_0^2}{\Phi_0(1 - \Phi_0)}} \left( L - \frac{z J_0 (\Phi_1 + \Phi_2)}{2 \Phi_0 (1 - \Phi_0)} \right) \right] \quad (68)$$

Формулы (66) определяют в нашем приближении зависимость параметра дальнего порядка в бинарном сплаве стехиометрического состава.

Остановимся подробнее на применении результатов "полиномиального расщепления" к задачам хемадсорбции на идеальной (ленгмювской) поверхности [3.7] как и выше, для простоты ограничимся гипотетическим случаем локализованной моноатомной адсорбции на двухмерной структуре, адсорбционные центры которой образуют периодическую структуру и характеризуются каждый  $Z$  ближайшими соседями. При этом, в зависимости от знака  $J$ , мы имеем дело либо со случаем отталкивания между адсорбированными молекулами:  $J < 0$ , либо притяжения:  $J > 0$ . Сам механизм хемадсорбции (квантовомеханические силы, "связывающие" частицы

с поверхностью) никак не конкретизируется, полагается лишь, что любой адсорбционный центр идеальной поверхности обладает идентичными свойствами. В таком случае вся информация о силах связи адсорбент-адсорбат может быть "загнана" в неконфигурационную часть статсуммы  $j_a(\beta)$ . Для начала сделаем предположение о том, что  $j_a(\beta)$  не зависит от покрытия, предположение, от которого, как будет показано ниже, можно будет частично избавиться. В таком случае, согласно (I.46) - (I.48), формула (64) определяет степень равновесного заполнения поверхности  $\theta = f_a$  при данной температуре  $\beta$  и величине взаимодействия  $\mathcal{E} = J$ , если в ней провести замену

$$\mu H \rightarrow -\frac{\mathcal{E}z}{z} - \mathcal{L} - \frac{\ln j_a(\beta)}{\beta}, \quad (69)$$

где, в свою очередь, химический потенциал  $\mathcal{L}$  заменяется химическим потенциалом идеального газа  $\mathcal{L}_0$  по (I.54). Это приведет к тому, что в  $E_k = \mathcal{L} - \kappa J$  надо произвести замену

$$L = \mu H + \frac{zJ}{z} \rightarrow -\frac{\ln a p_0}{\beta}, \quad a = \frac{\beta j_a(\beta)}{j_0(\beta)} \quad (70)$$

обозначения пояснены выше. В таком случае

$$N_k = [\exp \beta E_k + 1]^{-1} = \frac{a p_0}{a p_0 + \exp(-\beta \kappa J)}, \quad (71)$$

и уравнение для изотермы адсорбции выглядит следующим образом:

$$\theta = a p_0 \sum_0^{\infty} \frac{C_2^k \theta^k (1-\theta)^{z-k}}{a p_0 + \exp(-\beta \kappa J)}. \quad (72)$$

Изотерма адсорбции Ленгмюра получается отсюда, если положить  $J=0$ . Мы видим, что наше приближение приводит к существенно другой связи между  $\theta$  и  $a p_0$ , нежели приближения молекулярного поля (42). Рассмотрим, в частности, случай отталкивания  $J < 0$ , полагая, что

$$a p_0 < \exp(-\beta J) = \exp(\beta |J|) \quad (73)$$

- заметим, что  $e^{\beta |J|}$  может быть значительно больше 1. Суммирование при этом в (72) выполняется элементарно, и мы получаем:

$$\theta = a p_0 \left[ (1 - \theta + \theta e^{\beta J})^2 - \frac{a p_0 (1 - \theta)^2}{a p_0 + 1} \right]. \quad (74)$$

Ограничиваясь в (74) линейными по  $\theta$  членами, (напомним, что  $\theta \ll 1$ , причем, в реальной экспериментальной ситуации значения  $\theta \approx 1$  не могут быть реализованы), получаем, пренебрегая вторым членом в (74),

$$\theta \sim a p_0 / (1 + z a p_0 - z a p_0 e^{\beta J}) \sim \frac{a p_0}{1 + z a p_0} \quad (75)$$

- более медленный рост заполнения с давлением, нежели тот, который (при малых покрытиях) дает и приближение Ленгмюра, и приближения молекулярного поля. Подчеркнем, что формула (72) справедлива во всем интервале  $P_0$  и  $\beta$  и определяет нам  $\theta = \theta(P_0, \beta)$ ; конкретный вид зависимости может быть получен численным интегрированием. К еще более примечательному отличию приводит приближение (72) при рассмотрении теплоты адсорбции [3.8]. Если воспользоваться формулой (43), то (72) приводит к следующему выражению для теплоты адсорбции:

$$q = \frac{R}{\kappa} \frac{\partial \ln a}{\partial \beta} = \frac{R|J|}{\kappa} \frac{\sum \kappa_k N_k (1 - N_k)}{\sum \kappa_k N_k (1 - N_k)} = q_0 - N|J| f(\theta); \quad (76)$$

в приближении Брегга-Вильямса  $f(\theta) = z\theta$  (см. 45) и, следовательно, мы всегда имеем линейное падение  $q$  с  $\theta$  с общим перепадом  $\Delta q = q_0 - q(\theta=1) = zN|J|$ . Линейное падение теплоты адсорбции с заполнением при  $\theta \sim 0$  - факт экспериментальный - но он далеко не всегда имеет место во всем интервале покрытий, и, наконец, начальный тангенс угла наклона  $((dq/d\theta)_{\theta \sim 0})$  зачастую бывает чрезвычайно мал (см. ссылки в [3.8]). Физически это довольно понятно: при малых заполнениях благодаря отталкиванию подавляющий вклад в статсумму будет иметь место от конфигураций с минимальным числом парадсорбированных частиц "будут стремиться расположиться подальше". Если в (76) ограничиться случаем малых заполнений  $\theta \ll 1$ , оставляя там только члены линейные по  $\theta$ , то

$$q(\theta \sim 0) = q_0 - zRT\theta f(x), \quad f(x) = x e^{-x}, \quad x = \beta|J| \quad (76)$$

- угол наклона определяется  $\approx RTf(x)$ . Поскольку  $f(x) \leq e^{-1} = 0,37$  при любых  $X$  (любой величине взаимодействия), начальный участок  $q(\theta)$  "загоняется" в область с углом раствора  $\alpha \sim \frac{ZRT}{e^2 q_0} \ll 1$  (экспериментальные значения начальных теплот адсорбции  $q_0$ , как правило составляют  $(10 + 10^2 RT)$ ). Мы видим, что и при сильном отталкивании в адсорбированном слое  $X \gg 1$  при  $\theta \ll 1/2$  могут иметь место очень небольшие начальные и последующие изменения равновесных теплот адсорбции с покрытием. Такая ситуация имеет место, например, при хемадсорбции азота на танталовых пленках, кислорода на золоте (ссылки в [3.8]). Ясно, что если экспериментальные данные говорят в пользу резкого начального падения теплоты адсорбции с заполнением (кислород на меди, кислород на угле), то пытаться анализировать данные в рамках постулата о взаимодействии ближайших соседей вряд ли последовательно.

Для полноты обсуждения коснемся вопроса о возможности зависимости коэффициента адсорбции  $a = \frac{j_a(\beta)}{j_0(\beta)} e^{\beta \epsilon_0}$  от  $\theta$  [3.10]. Эту зависимость можно "ввести, постулируя тот или иной вид связи адсорбированного атома с поверхностью: конкретизируя вид  $j_a(\beta, \theta)$ ". В частности, можно постулировать образование в системе адсорбент-адсорбат "двумерного вырожденного электронного газа" взаимодействующих электронов. Физически это обуславливается либо переходом электронов от адсорбированных атомов к адсорбционным центрам с последующей их коллективизацией в приповерхностном слое, либо переходом электронов к адсорбированным атомам (модель такого типа была предложена в свое время М.И.Темкиным и обсуждается в [3.9]). В этом случае

$$j_a(\beta, \theta) = j(\beta) \exp(-\beta \mu(\theta)), \quad \mu = \frac{\pi n a_0}{m^*} - \frac{e^2}{4\epsilon_0} \theta^2 \left(1 - \frac{166}{9\pi}\right) \quad (78)$$

-  $m^*$  - эффективная масса,  $\theta = \sqrt{2\pi n a_0}$ ,  $n$  - полная электронная плотность в приповерхностном слое:  $n \sim \theta$ ,  $a$  - борковский радиус,  $k = 1$ . Подстановка (78) в (76) дает

$$q = N \left[ \frac{\partial \ln a}{\partial \beta} - \frac{\hbar}{m^*} \left(1 - \frac{m^*}{m} \left[0,5 - \frac{86}{9\pi}\right]\right) \theta \right] - N |j| f(\theta). \quad (79)$$

При малых  $\theta$ , поскольку по (76), вклад от последнего члена очень мал, большие начальные изменения  $q(\theta)$  можно объяснить

вкладом второго члена. Подчеркнем, что здесь еще существенны "коллективные" эффекты - образование в приповерхностном слое вырожденного электронного газа ("двумерного металла"). Заметим, что проведенное выше обсуждение хемадсорбции касается равновесной хемадсорбции, на опыте же, как правило, создать строго равновесное состояние чрезвычайно трудно: проблема получения чистых данных по равновесным теплотам безусловно актуальна. Чрезвычайный интерес представили бы измерения в реальных "двумерных системах" с притяжением  $J > 0$  - в адсорбированных молекулярных слоях. Экспериментально обнаружен фазовый переход первого рода для систем адсорбированный калий на поверхности бромистого натрия,  $n$ -гептан на окиси железа, хотя зависимость кривой сосуществования (аналог спонтанной намагниченности) от  $\Delta T = T_R - T$  промерена плохо [5]

Численное интегрирование (72), результатом которого будет  $\mathcal{L}(g, \beta, z)$ , дает возможность рассмотреть в рамках "полиномиального расщепления" проблему конденсации: получить уравнение типа Ван-дер-Ваальса, и проблему регулярных бинарных растворов. Само рассмотрение проводится в полной аналогии с тем, которое выше проведено в приближении молекулярного поля. Заметим здесь же, что возможно и уточнение аппроксимации "полиномиального расщепления". Представляется разумным, оставив нерасщепленными все корреляционные функции системы (I.34), посмотреть  $\mathcal{L}$ -систему (I.37), где  $\mathcal{L}$  суть набор узлов, ближайших к узлам  $g_i$ , и расщепить в ней все "новые" корреляционные функции через функции  $\Phi_m, F_\kappa$  ( $m, \kappa = 0, 1, \dots, z$ ) системы (I.34). Здесь имеет место определенная неоднозначность выбора "базисных" корреляционных функций, через которые расщепляются корреляционные функции  $\mathcal{L}$ -системы. В "полиномиальном" расщеплении основной корреляционной функцией была  $f_2 = \langle \hat{n}_i \rangle$ . Возникают и чисто алгебраические трудности.

Нам представляется, что очерченный выше в этих лекциях подход к модели Изинга, кладущий в основу корреляционные функции, уже позволил получить ряд интересных результатов, касающихся собственно модели Изинга. Он достаточно прост с точки зрения чисто практических приближений результатов данной модели и имеет нереализованные до сих пор внутренние возможности.

Литература, цитированная в III главе

- 3.1 G. Rushbrook, J. Chem. Phys., 29, 842, 1963.
- 3.2 Э. Гургенгейм, Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса, Гостехиздат, 1941.
- 3.3 Р. Браут, Фазовые переходы, "Мир", 1967.
- 3.4 Б. Трепвел, Хемосорбция, ИЛ, Москва, 1965.
- 3.5 Л. Г. Лесник, Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов, ФМ, 1962.
- 3.6 С. И. Кубарев, О. А. Пономорев, ФММ, 25, № 6, 1968.
- 3.7 В. К. Фелянин, ЖФХ, 44, 2, 1970.
- 3.8 В. К. Фелянин, Кинетика и катализ, 10, 6; 1969.
- 3.9 С. Ф. Тимашев, В. К. Фелянин, ДАН СССР, 191, 6, 1970.
- 3.10. В. К. Фелянин, Кинетика и катализ (в печати); ЖФХ (в печати).

17.П.69 - 25.П 69 Тарту.

В.К. Федякин

МЕТОД КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ  
В МОДЕЛИ ИЗМЕНЕНИЯ

На русском языке

Тартуский государственный университет  
ЭССР, г. Тарту, ул. Пилкооля, 18  
Ответственный редактор Н. Кристоффель  
Корректор Л. Аболдуева

---

Ротапринт ТГУ 1971. Подписано к печати 16/VI 1971 г.  
Печ. листов 4,38 (условных 4,07). Учетн.-издат. листов  
3,8. Тираж 300 экз. Бумага 30x42, 1/4.  
МВ 06418. Зак. № 554.  
Цена 20 коп.

Цена 20 коп.