

РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ

В. К. Федянин

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

В обзоре изложены результаты, полученные автором при применении развитого им нового подхода в модели Изинга, основанного на аппарате квантовостатистических функций Грина в формулировке Боголюбова — Тябликова, к теории магнетизма, бинарных систем и поверхностных явлений.

The review is devoted to the new author's results of the application developed by him method in the Ising model to the theory of magnetism, binary systems and surface phenomena. The author's method is based on the Bogolubov — Tyablikov theory of quantum statistical Green functions.

ВВЕДЕНИЕ

Широкий круг физических явлений может быть вполне удовлетворительно описан в рамках очень простой модели. В ней предполагается, что «узлам» регулярной одно-, двух- и трехмерной структуры сопоставлена переменная σ_f (f — координата узла), принимающая два значения: ± 1 . Полагается также, что полная энергия взаимодействия равна сумме вкладов состояний во всех соседних узлах системы, причем вклад от двух ближайших соседей f и g , находящихся в одинаковом состоянии (т. е. характеризуемых одними и теми же значениями σ_f и σ_g), входит в сумму с одним знаком ($+v$), а вклад ближайших соседей, находящихся в различных состояниях, — с противоположным ($-v$). Существенной чертой этой модели, как мы видим, является предположение об определяющей роли «близкодействия». Это позволяет использовать ее в некоторых простых вариантах теории магнитных явлений, где σ_f ассоциируется с двумя ориентациями спинового момента атома в узле f ($\sigma_f = +1$ по полю и $\sigma_f = -1$ против поля), а v — обменная константа. Большую роль сыграла эта модель в теории бинарных сплавов и бинарных смесей АВ ($\sigma_f = +1$ здесь соответствует наличию атома типа В в узле f , а $\sigma_f = -1$ — его отсутствию, т. е. наличию в узле f атома А); $v = v_{AB} - (v_{AA} + v_{BB})/2$. Она оказалась эффективной и в теории поверх-

ностных явлений (адсорбция газов и металлов на поверхность и процессы взаимодействия между адатомами), где $\sigma_f = 1$ отвечает отсутствию адатома на адсорбционном центре f , а $\sigma_f = -1$ — его наличию, ν — эффективному взаимодействию между соседними адатомами. С определенными оговорками эта модель может быть применена и в теории простых «классических» жидкостей.

Особый интерес к этой простой модели обусловлен и тем обстоятельством, что с ее помощью удалось в последние годы вполне удовлетворительно разобраться в основных особенностях теории фазовых переходов второго рода. Сама возможность описания фазовых превращений с весьма необычным поведением равновесных величин (логарифмическая и степенная сингулярность «типа ветвления» теплоемкости, например) была впервые продемонстрирована в замечательных исследованиях Онсагера [1] именно в рамках «магнитного» варианта обсуждаемой модели. Количественно и качественно результаты Онсагера сильно отличались от общепринятых в то время (1944—1949 гг.) вариантов теории Ван-дер-Ваальса, рассматривавшейся как теория фазовых переходов второго рода. Потребовалось почти 20 лет, чтобы убедиться в том, что определяющим фактором при фазовом превращении является взаимодействие между флуктуациями, «размер» которых при $T \rightarrow T_c$, так называемая корреляционная длина, ведет себя как $|1 - T/T_c|^{-\nu}$, $\nu > 0$. Данное направление применения модели было в известном смысле подготовлено созданием полуфеноменологической теории скейлинга [2] и методом сокращения описания в импульсном пространстве Вильсона [3]. Мы не станем касаться в этой статье широко и интенсивно развиваемой в последние годы сферы применения модели Изинга * в теории фазовых переходов, а опишем те новые возможности использования модели для описания явлений магнетизма, сплавообразования и расслаивания, поверхностных явлений и т. п., которые открылись благодаря новому подходу к модели Изинга, развитому С. В. Тябликовым и автором. Существенным в этом подходе является использование метода запаздывающих и опережающих температурных функций Грина в формулировке Боголюбова — Тябликова [4].

1. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ В МОДЕЛИ ИЗИНГА

Гамильтониан Изинга «получается» из гамильтониана Гейзенберга — Френкеля, если в последнем пренебречь слагаемыми, описывающими «взаимодействие» между x - и y -компонентами спи-

* Исторически установившийся термин «модель Изинга» связан с тем, что впервые статистическую сумму для одномерной системы спинов, в которой взаимодействуют лишь ближайшие соседи, вычислил аспирант немецкого ученого Ленца Изинг (1925 г.).

на, что автоматически исключает возможность существования спиновых волн, и ограничиться суммированием по парам ближайших соседей [5]:

$$\hat{H} = -\mu H \sum_f \hat{S}_f^z - \frac{I}{2} \sum_{f_1 \neq f_2} \hat{S}_{f_1}^z \hat{S}_{f_2}^z. \quad (1)$$

Здесь μ — магнитный момент атома в узле решетки; H — внешнее магнитное поле; I — константа обменного взаимодействия. Предполагается, что каждый узел f имеет z ближайших соседей ($S_f^z = \pm 1/2$). Именно в такой форме и используется гамильтониан Изинга в традиционных подходах, восходящих к Онсагеру, в которых рассчитываются статистическая сумма (точно при $d = 1$, $H \neq 0$, $z = 2$; $d = 2$, $H = 0$, $z = 3, 4, 6$ и приближенно при $d = 3$) и некоторые корреляционные функции [6].

Однако, учитывая круг вопросов, которым посвящен наш обзор, удобнее перейти к операторам спиновых отклонений n_f :

$$\hat{S}_f^z = 1/2 - \hat{n}_f, \quad \hat{n}_f = \pm 1, \quad (2)$$

что дает возможность рассматривать \hat{n}_f как операторы заполнения узла f , построенные на ферми-операторах \hat{a}_f :

$$\hat{n}_f = \hat{a}_f^\dagger \hat{a}_f, \quad \hat{a}_f \hat{a}_h^\dagger + \hat{a}_h^\dagger \hat{a}_f = \delta_{hf}. \quad (3)$$

Гамильтониан (1) преобразуется при этом к виду

$$\hat{H} = -N \left(\frac{\mu N}{2} + \frac{zI}{8} \right) + L \sum_f \hat{n}_f - \frac{I}{2} \sum_{f_1 \neq f_2} \hat{n}_{f_1} \hat{n}_{f_2}, \quad L = \mu H + \frac{zI}{2}. \quad (4)$$

Корреляционные эффекты описываются равновесными средними вида

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{g_1, \dots, g_h}^{(h)}(f) &= \left\langle \hat{n}_f \prod_{i=1}^h \hat{n}_{g_i} \prod_{r=1}^h \hat{n}_{h_r} \right\rangle; \\ F_{g_1, \dots, g_h}^{(h)} &= \left\langle 1_f \prod_{i=1}^h \hat{n}_{g_i} \prod_{r=1}^h \hat{n}_{h_r} \right\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где угловые скобки, как обычно, означают гибсовское среднее с гамильтонианом (4); $g_i, r = 1, \dots, z$ нумеруют узлы, ближайшие к узлу f , а $h_r \in f_1 g_i$.

Представление (3) и явный вид гамильтониана (4) позволяют развить стандартный гринистический подход [4] к модели Изинга [7, 8], используя здесь антикоммутаторные функции Грина:

$$\langle \langle \hat{a}_f | \hat{O}_h \hat{a}_f^\dagger \rangle \rangle = G_0^{(h)}; \quad \hat{O}_h = \prod_{r=1}^h \hat{n}_{h_r}; \quad h_r \in f_1 g_i. \quad (6)$$

Поскольку получение уравнений для корреляторов (5) и (6) достаточно детально изложено в работах [7, 8], ниже мы рассмотрим этот вопрос несколько схематично, ориентируясь на цели настоящего обзора.

Уравнения движения для операторов \hat{a}_f

$$\begin{aligned} i\dot{\hat{a}}_f &= [\hat{a}_f, \hat{H}]_- = (L - I\hat{F}_1)\hat{a}_f; \\ \hat{F}_1 &= \sum_{i=1}^z \hat{n}_{g_i}, \end{aligned} \quad (1)$$

проекторные свойства $n_k: \hat{n}_k^2 = \hat{n}_k$, а также несложно проверяемые алгебраические соотношения

$$\hat{F}_k^2 = k\hat{F}_k + \hat{F}_{k+1}; \quad \hat{F}_{z+1} \equiv 0, \quad (8)$$

где

$$\hat{F}_k = \sum_{g_1 \neq \dots \neq g_k} \prod_{i=1}^k \hat{n}_{g_i}$$

— суммирование по различным перестановкам g_1, \dots, g_k (далее мы будем обозначать его символом $\sum_{(1 \dots k)}$) — позволяют записать точные уравнения для корреляторов в компактной симметризованной форме [см. ниже (11), (12)]. Связано это с тем, что в модели Изинга с гамильтонианом (4) удается разрешить систему уравнений для функций Грина:

$$\langle\langle \hat{a}_f \sum_{(1 \dots k)} \prod_1^k \hat{n}_{g_i} | \hat{O}_n \hat{a}_f^\dagger \rangle\rangle = G_k^{(h)}(f), \quad k = 0, 1, \dots, z, \quad (9)$$

которые возникают в цепочке уравнений, генерируемой обычным образом, если исходить из (6) и пользоваться (7) и (8). (Здесь решающим обстоятельством служит тот факт, что цепочка уравнений для $G_k^{(h)}(f)$ автоматически обрывается на уравнении для $G_z^{(h)}(f)$ [7, 8].) Это позволяет получить (без каких-либо аппроксимаций) следующие выражения для спектральных плотностей, построенных на различных симметризованных (и несимметризованных, если это необходимо) комбинациях операторов \hat{n}_k [7, 8]:

$$J_m^{(h)}(\omega) = \sum_{n=0}^{z-m} (-1)^n F_{m+n}^{(h)} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k}{k!(n-k)!} \frac{\delta(\omega - E_{k+m})}{\exp(\beta E) + 1}, \quad (10)$$

где $E_p = L - pI$; $p = 0, 1, \dots, z$; $m = 0, 1, \dots, z$; $(h) \equiv \{h_1, \dots, \dots, h_r \in f, g_i\}$. Формулы (10) и спектральные теоремы [4] для корреляторов

$$\Phi_m^{(h)} = \langle n_f \sum_{\langle 1 \dots m \rangle} \prod_{i=1}^m n_{g_i} \rangle, F_k^{(h)} = \langle 1_f \sum_{\langle 1 \dots k \rangle} \prod_{p=1}^k n_p \rangle \quad (11)$$

приводят к цепочке точных алгебраических уравнений

$$\Phi_m^{(h)} = \sum_{m=0}^{z-m} (-1)^n F_{m+n}^{(h)} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k}{k! (n-k)!} \frac{1}{\exp(\beta E_{m+k}) + 1}. \quad (12)$$

Уместно подчеркнуть, что структура уравнений (12) однотипна: она совершенно не зависит от выбора $\hat{O}_h = \prod_{r=1}^h \hat{n}_{h_r}$, $h_r \in f_i g_i$, т. е. коэффициенты алгебраической системы уравнений, определяющие связь средних вида $\langle \hat{n}_f \hat{n}_{g_i} \rangle$, $\langle \hat{n}_f \hat{n}_{g_i} \hat{n}_{g_h} \rangle$, \dots , $\langle \hat{n}_f \hat{n}_{g_i}, \dots, \hat{n}_{g_z} \rangle$ со средними $\langle \hat{n}_{g_h} \rangle$, $\langle \hat{n}_{g_h} \hat{n}_{g_p} \rangle$, \dots , $\langle \hat{n}_{g_1}, \dots, \hat{n}_{g_z} \rangle$ [они даются суммой $\sum_{k=0}^n$ в (18)], автоматически воспроизводятся для системы алгебраических уравнений, связывающих средние $\langle \hat{n}_f \hat{n}_{g_i} \hat{O}_h \rangle$, $\langle \hat{n}_f \hat{n}_{g_i} \hat{n}_{g_j} \hat{O}_h \rangle$, \dots , $\langle \hat{n}_f \hat{n}_{g_1}, \dots, \hat{n}_{g_z} \hat{O}_h \rangle$ со средними $\langle \hat{n}_{g_i} \hat{O}_h \rangle$, $\langle \hat{n}_{g_i} \hat{n}_{g_j} \hat{O} \rangle$, \dots , $\langle n_{g_1}, \dots, \hat{n}_{g_z} \hat{O}_h \rangle$.

Точные выражения (10) для $J_m^{(h)}(\omega)$ представляют уникальную возможность, вычислив по известным формулам [4,9] коммутаторные функции Грина при $E = 0$ для каких-либо операторов \hat{A} , \hat{B} :

$$g_{\hat{A}\hat{B}}(0) = \frac{1}{2\pi} \int J_{\hat{A}\hat{B}}(\omega) \frac{\exp(\beta\omega) - 1}{\omega} d\omega, \quad (13)$$

получать затем различные полезные неравенства для корреляционных функций прямо из канонического неравенства Н. Н. Боголюбова [9]:

$$\left. \begin{aligned} g_{\hat{A}\hat{A}^+}(0) g_{\hat{B}\hat{B}^+}(0) &\geq |g_{\hat{A}\hat{B}}(0)|^2; \\ g_{\hat{A}\hat{B}}^*(0) &= g_{\hat{B}\hat{A}^+}(0). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

(Обычно пользуются некоторой редуцированной формой (14) [9, 10].) Ряд полезных неравенств был получен таким образом в [11], что дало возможность достаточно просто провести некую классификацию возможных типов фазовых переходов [12].

Рассматривая систему (12) при $\hat{O}_h \equiv 1$ ($h = 0$), т. е. интересуясь системой уравнений, описывающих корреляцию состояний в соседних узлах, несложно установить, что в нашем распоряже-

нии имеется $(z + 1)$ уравнений [для $\Phi_k(f)$, $k = 0, 1, \dots, z$, и $F_i(f)$, $i = 0, 1, \dots, z$] для $(2z + 2)$ корреляторов. Однако, поскольку $F_0(f) \equiv 1$, а из трансляционной инвариантности $F_1(f) = \langle \sum_{i=1}^z \hat{n}_{g_i} \rangle = z \langle \hat{n}_f \rangle = z\Phi_0(f)$, остается $2z^2$ неизвестных корреляторов: $\Phi_k(f)$, $k = 0, \dots, z$, и $F_r(f)$, $r = 2, \dots, z$. Таким образом, «не хватает» $z - 1$ уравнений для замыкания системы. Выбирая \hat{O}_h различным образом, например, беря $\hat{O}_h = \hat{n}_{h_i}$, $h_i \in f$, g_i , мы формально пополняем нашу систему, поскольку корреляторы низшего порядка, фигурирующие в уравнениях (12) при $\hat{O}_h = 1$, «зацепляются» за корреляторы, описывающие корреляцию состояний в узлах f и g_i с состояниями в узлах h_i ($h_i \in f$, g_i). Однако, проанализировав пополненную таким образом систему, можно показать, что описанная выше ситуация сохраняется: по-прежнему не хватает $z - 1$ уравнений (1 для $d = 1$; 2 (з = 3) и 3 (z = 4) для $d = 2$ и т. п.). По нашему мнению, недостающие уравнения можно попытаться построить, используя инвариантность конкретных структур при различных преобразованиях симметрии. Именно таким образом с использованием трансляционной инвариантности была точно решена система уравнений в одномерном случае [7, 8]. Единственное недостающее уравнение было получено при учете того факта, что $\langle \hat{n}_f \hat{n}_{g_2} \hat{n}_k \rangle = \langle \hat{n}_{g_1} \hat{n}_j \hat{n}_{k-1} \rangle$ (g_2 и g_1 — правый и левый соседи узла f ; k — узел, отстоящий от узла f на k шагов) и эффективным перебором пополненной системы уравнений [7, 8]. Полученное с помощью такой процедуры уравнение в конечных разностях

$$\Phi_0^k + p\Phi_0^{(k-1)} + \Phi_0^{(k-2)} = q(\Phi_0); \quad \Phi_0^{(k)} = \langle \hat{n}_j \hat{n}_k \rangle \quad (15)$$

(p , $q(\Phi_0)$ — довольно громоздкие выражения [7, 8]), несложно решается, что в итоге дает возможность найти любую корреляционную функцию для $z = 2$ ($d = 1$).

2. АППРОКСИМАЦИИ, ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ, КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ

Аппроксимации для корреляционных функций. Ясно, что и само утверждение о роли симметрии, и возможность конкретного проведения программы в случае $d \geq 2$ далеко не бесспорны. Но тот факт, что мы имеем точную систему алгебраических уравнений для равновесных средних, открывает новые возможности для различных аппроксимаций, много более обоснованных, нежели те, к которым обычно прибегают, расщепляя высшие функции Грина через низшие. В нашем случае аппроксимации могут быть сформулированы на языке расщепления высших корреляторов через

низшие (унарную, бинарную и другие вероятности), т. е. на языке приближений для величин, имеющих четкий физический смысл, тогда как обычные расщепления суть предположения об аналитической структуре функций комплексного переменного — функций Грина. Постулируя то или иное расщепление корреляторов, можно проводить его таким образом, чтобы «в основном» удовлетворялась вся система уравнений (12). Это дает возможность получить аппроксимации, в которых учтены эффекты ближнего порядка (выйти за рамки решеточного аналога приближения Хартри — Фока; здесь оно называется приближением Брэгга — Вильямса)*. Заметим, что приближение Брэгга — Вильямса может быть сформулировано на языке одночастичного гамильтониана, что даст возможность получить конкретные формулы для любого высшего коррелятора. Аппроксимации, в той или иной степени описывающие ближний порядок, были предложены и обсуждены в работах [8, 13—15]. Таким образом, удалось строго доказать, что известное приближение Бете — Пайерлса — Гуттенгейма является решеточным аналогом суперпозиционного расщепления Кирквуда [17]. При этом любой высший коррелятор должен расщепляться через парные с учетом увеличения относительного расстояния соответствующего узла решетки от «начального» [8, 15], т. е.

$$\begin{aligned} & \langle \hat{n}_f \hat{n}_{k_1} \hat{n}_{k_2} \dots \hat{n}_{k_r} \rangle \rightarrow \\ & \rightarrow \frac{\langle \hat{n}_f \hat{n}_{k_1} \rangle \langle \hat{n}_{k_1} \hat{n}_{k_2} \rangle \dots \langle \hat{n}_{k_{r-1}} \hat{n}_{k_r} \rangle}{\langle \hat{n}_{k_1} \rangle \dots \langle \hat{n}_{k_{r-1}} \rangle} \cdot \\ & |f - k_1| < |f - k_2| \dots < |f - k_r|. \end{aligned} \quad (16)$$

Расстояние между узлами k_i и f отсчитывается просто в «шагах» по решетке, независимо от взаимного геометрического расположения k_i и f . Удовлетворяя этим расщеплением всей системе уравнений (12) (здесь $O_h \equiv \hat{n}_h$, h — произвольный узел решетки), мы приходим к известному уравнению для $\Phi_0 = \langle \hat{n}_f \rangle$ [17] и к следующей формуле для $\Phi_0^h = \langle \hat{n}_f \hat{n}_h \rangle$ [8, 15]:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_0^{(h)} &= \Phi_0^2 + \Phi_0(1 - \Phi_0)\lambda^{|f-h|}; \quad \lambda = (r-1)/(r+1); \\ r &= \sqrt{\sigma^2 + y^2(1 - \sigma^2)}; \quad \sigma = 1 - 2\Phi_0; \\ y &= \exp(\beta I/2). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

В наших более ранних работах были исследованы и другие аппроксимации (полиномиальное расщепление [13], аппроксимация для шестиугольной правильной решетки на плоскости [15]), которые также привели к конкретным формулам для высших

* Уравнение для параметра порядка, впрочем, было получено еще Кюри, Вейссом и Ланжевеном и идейно восходит к работам Ван-дер-Ваальса.

корреляторов и позволили проанализировать роль эффектов ближнего порядка в сплавах, магнетиках, поверхностных явлениях и построить вполне удовлетворительный вариант теории дифракции медленных электронов поверхностью при наличии на ней адсорбированных веществ.

Примеси в модели Изинга. Если для вычисления некоторых равновесных характеристик в перечисленных выше задачах достаточно знания корреляционных функций первого и второго порядка ($\langle n_j \rangle$ и $\langle n_j n_g \rangle$ соответственно), то в важном для приложений случае неидеальных систем необходимо знание корреляционных функций и высших порядков. Неидеальной системой мы считаем систему с N_1 точечным дефектом — примесью типа внедрения или замещения. Для магнитного варианта модели Изинга характеристики состояния в примесном узле отличаются от характеристик обычного узла структуры:

$$S \rightarrow S'; \quad \mu \rightarrow \mu'; \quad I \rightarrow I'; \quad z \rightarrow z'. \quad (18)$$

Дефекты определенным образом модифицируют равновесные характеристики системы, и в зависимости от свойств примесных атомов эта модификация может быть весьма существенной (см. ниже). Гамильтониан системы ($N - N_1$)-«идеальный атом» + N_1 -примесь запишется следующим образом [8, 18]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \delta\hat{H} + E, \quad \delta\hat{H} = \sum_{k=1}^{N_1} \delta\hat{H}(k), \quad (19)$$

где \hat{H}_0 — гамильтониан (1); $\delta\hat{H}(k)$ — оператор возмущения, вызванного наличием в k -м узле примеси, который для примеси типа замещения дается выражением

$$\delta\hat{H}(k) = L'\hat{N}_j - L\hat{n}_j + (S'I' - SI)\hat{F}_1 + (I\hat{n}_j - I'\hat{N}_j)\hat{F}_1, \quad (20)$$

а E — энергия основного состояния неидеальной системы:

$$\left. \begin{aligned} E = E_0 + \delta E = -NS(\mu H + zSI/2) + \\ + N_1 H(\mu S - \mu' S') + zS(SI - S'I')N_1; \\ S = 1/2; \quad N' = 0, 1, \dots, \quad 2S'; \quad z = z'. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Поскольку

$$[\hat{H}_0 \delta\hat{H}(k)]_- = [\delta\hat{H}(k) \delta\hat{H}(k')]_- = 0, \quad (22)$$

то статистический оператор неидеальной системы запишется в виде

$$\left. \begin{aligned} \hat{\rho} &\equiv \exp \beta [F - \hat{H}] = \hat{\rho}_0 \prod_{k=1}^{N_1} \hat{V}(k) \exp \beta (F - F_0 - \delta E); \\ \hat{V}(k) &= \exp (-\beta \delta\hat{H}(k)), \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

где $\hat{\rho}_0$, F_0 — статистический оператор и свободная энергия идеальной системы. Формула (23) приводит к следующему выражению для любого равновесного среднего неидеальной системы:

$$\text{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}) = \langle \hat{A} \prod_{k=1}^{N_1} \hat{V}(k) \rangle_0 / \langle \prod_{k=1}^{N_1} \hat{V}(k) \rangle_0, \quad (24)$$

где $\langle \dots \rangle_0$ означает усреднение с $\hat{\rho}_0$. Выражение (24) в зависимости от конкретного вида оператора \hat{A} (он может быть задан суммой операторов \hat{n}_i , суммой их произведений, их произведением и т. п.) можно переписать в более конкретной форме. Так, если $\hat{A} \equiv \hat{A}_1 = \sum_{k=1}^{N_1} \hat{A}(k) + \sum_{i \in \{k\}} \hat{A}(i)$, то

$$\text{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}_1) = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\langle \hat{A}(k_i) \hat{V}(k_i) \prod_{j \neq i} \hat{V}(k_j) \rangle_0}{\langle \prod_{k=1}^{N_1} \hat{V}(k) \rangle_0} + \sum_{i \in \{k\}} \frac{\langle \hat{A}(i) \prod_{k=1}^{N_1} \hat{V}(k) \rangle_0}{\langle \prod_{k=1}^{N_1} \hat{V}(k) \rangle_0}. \quad (25)$$

Выражение (25) уже допускает использование аппроксимаций типа расщепления корреляций и сводит задачу вычисления характеристик неидеальной системы к расчетам, манипулирующим с корреляторами идеальной системы (полагается, что примеси хаотически разбросаны по решетке и $c = N_1/N \ll 1$, что обуславливает значительное расстояние между примесями: $r_c \sim c^{-1/d}$, $d = 1, 2, 3$). Отметим, что в модели Изинга однопримесная задача решается точно [18]: $\hat{V}(1)$ выражается через (5) при h , $\Phi_{g_1, \dots, g_h}(f)$, $F_{g_1, \dots, g_h}(f) = 0$ и параметры примеси (точнее, через $\delta\mu = \mu' - \mu$ и $\delta I = I' - I$). Для $S' = S = 1/2$, например:

$$\left. \begin{aligned} \hat{V}(1) &= \sum_0^z \frac{1}{k!} [(1+t_1)t_2^k \hat{\Phi}_k + t_3^k (\hat{F}_k - \hat{\Phi}_k)]; \\ t_1 &= \exp \beta [\delta\mu H + (z/2) \delta I] - 1; \\ t_2 &= \exp \beta (\delta I/2) - 1; \quad t_3 = \exp (\beta \delta I) - 1. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

В простейшем случае полного расщепления корреляций между примесными областями (25) преобразуется к виду

$$\text{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}_1) = N_1 \frac{\langle \hat{A}(1) \hat{V}(1) \rangle_0}{\langle \hat{V}(1) \rangle_0} + \sum_{i \neq k} \langle \hat{A}(i) \rangle_0. \quad (27)$$

Поскольку $\hat{A}(1)$ является комбинацией операторов \hat{n}_k и $\hat{n}_k \hat{n}_{g_i}$, на которых «построен» и оператор $\hat{V}(1)$, то средние $\langle \hat{A}(1) \hat{V}(1) \rangle_0$

выражаются через $\Phi_{g_1, \dots, g_h}(k)$ и $F_{g_1, \dots, g_h}(k)$ (точнее, их суммы с коэффициентами t_i , $i = 1, 2, 3$). Это и решает задачу расчета $\text{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}_1)$, если воспользоваться той или иной аппроксимацией. При учете корреляции между примесными атомами (это существенно в задачах, где необходимо выявить, например, влияние примеси на фазовый переход) уже необходимо вычислять средние типа $\langle \hat{A}(k) \hat{V}(k) \rangle_0$ и $\langle \hat{V}(k_1) \hat{V}(k_2) \rangle_0$; для $\langle \hat{V}(k_1) \hat{V}(k_2) \rangle_0$ можно воспользоваться аппроксимацией типа «скейлинга» [2]. Совершенно необходимо, наконец, знание конкретного асимптотического поведения $\langle n_0 n_p \rangle$, $p = 0, 1, \dots, N$ и $\langle n_0 n_p n_q \rangle$, $p, q = 0, 1, \dots, N$ и т. п. [в квазихимическом приближении оно описывается формулами (16), (17)] при количественном анализе вопросов, связанных с особенностями дифракционной картины, возникающей от дифракции медленных электронов поверхностью при наличии на ней адатомов (см. ниже).

Поскольку в работах [8, 14, 15, 18] довольно подробно обсуждено, как использовать различные аппроксимации для вычисления характеристик идеального магнетика, для иллюстрации использования аппроксимационных формул в исследовании неидеальных систем рассмотрим вопрос об эволюции концентрации вакансий при фазовом превращении ферромагнетик — парамагнетик. Наряду с конкретными аппроксимационными формулами мы будем использовать вариационную процедуру, предложенную в [19].

Отметим, что если предполагается отсутствие корреляции между примесными атомами, как это сделано при получении (27), то результаты справедливы, когда среднее расстояние между примесями ($\sim c^{-1/d}$) много больше радиуса корреляции $R_c \sim \tau^{-\nu}$, $\tau = |1 - \beta/\beta_c|$, определяющего, как известно, асимптотику парной корреляционной функции в пара-области ($\beta_c > \beta$, $\beta \rightarrow \beta_c^-$). В настоящее время проведенные для $d \geq 2$ оценки позволяют заключить, что $\nu d \sim 2$ [2]. Таким образом, выводы о поведении термодинамических величин, полученные в предположении расщепления корреляций, законны в интервале температур

$$|(\beta_c/\beta) - 1| > \max(\sqrt[d]{c} \approx \sqrt[c]{z^{-1}}). \quad (28)$$

Нам представляется, что справедливо и обратное утверждение: для выводов о свойствах неидеального магнетика в области $\sqrt[d]{c} < |(\beta_c/\beta) - 1| < z^{-1}$ необходимо использовать такие аппроксимации, в которых учитывалась бы корреляция между примесями (это сделано ниже). В области $\tau < \sqrt[d]{c}$ необходим принципиально новый подход и характер фазового перехода может измениться. Пока мы используем корреляционные функции идеальной системы в $R_c \approx 1$ (аппроксимация Брэгга — Вильямса, полиномиальное расщепление, квазихимическое приближение

и т. п.) [8, 13, 15], что принципиально не позволяет решить вопрос о таких модификациях свойств магнетика, обусловленных примесями, которые связаны с наличием дальних корреляций: точный ход спонтанной намагниченности при $\beta = \beta_c$, сдвиг температуры Кюри и т. п.

Эволюция концентрации вакансий при фазовом переходе ферромагнетик — парамагнетик [19, 20]. Поскольку в интервале температур от комнатной до температуры плавления $10^{-15} \ll c_v \ll 10^{-4}$, $c_v = N_v/N$, то везде, кроме области температур $|\beta_c/\beta - 1| \ll 10^{-2}$ [см. (28)], можно пользоваться расщеплением корреляций. В этом случае F — свободная энергия неидеальной системы с $(N_1 = N_v)$ -примесью (вакансией) — в предположении полного расщепления корреляций между примесями дается (27), где надо положить:

$$\left. \begin{aligned} \mu' = I' = 0; F = F_0 + N_v \delta E_v - \beta^{-1} N_v \ln \langle \hat{V}(v) \rangle_0; \\ \delta E_v = -H \delta \mu / 2 - z \delta I / 4 \equiv \mu H / 2 + z I / 4; \\ \langle \hat{V}(v) \rangle_0 = \sum \frac{1}{k!} [(1 + t_1^v) t_2^{v,k} \Phi_k + t_2^{v,k} (F_k - \Phi_k)]; \\ t_1^v = \exp \beta (-\mu H - z I / 2) - 1; \\ t_2^v = \exp (-\beta I / 2) - 1; \\ t_3^v = \exp (-\rho I) - 1. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Добавляя к F свободную энергию N_v невзаимодействующих вакансий

$$F_v = \varepsilon_v N_v - \beta^{-1} \ln \frac{N!}{N_v! (N - N_v)!}, \quad \varepsilon_v \approx 1 \text{ эв}, \quad (30)$$

и минимизируя $F_{\text{tot}} = F + F_v$ по N_v , получаем следующее выражение для $\eta = c_v/c_v^0$:

$$\begin{aligned} \eta = V(v) \exp(-\beta \delta E_v), \\ V(v) \equiv \langle \hat{U}(v) \rangle_0. \end{aligned} \quad (31)$$

В суперпозиционном приближении [8, 15]:

$$\left. \begin{aligned} V(v) = x(1 - \sigma) [y + (1 - y)t]^z; \\ x = \exp(\beta \mu H); \quad y = \exp(\beta I / 2); \\ x = [(r + \sigma)/(r - \sigma)]^{z/2} [(1 - \sigma)/(1 + \sigma)]^{(z-2)/2}; \\ t = (r - \sigma)/(r + 1). \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Формулы (32) можно получить из (26), воспользовавшись для F_r , Φ_k результатами [8]; r и σ определены в (17).

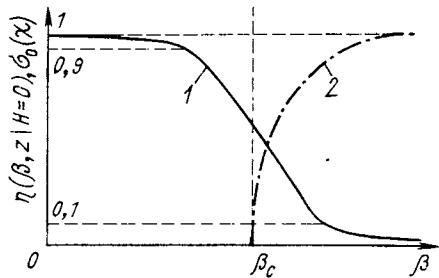
Изучая эволюции концентрации вакансии при исчезновении или возникновении спонтанной намагниченности ($H = 0$), мы обнаружим, что поведение

$$\left. \begin{aligned} \eta(\chi, z) &= V(\chi, z) [z/(z-2)]^{-z\chi/2}; \\ \chi &= \beta/\beta_c, \quad \beta_c I = 2 \ln [z/(z-2)] \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

описывается кривой, представленной на рисунке (1). Мы видим, что $\eta(\chi \ll 1, z) \sim 1$ и при возникновении спонтанной намагниченности $\eta(\chi, z)$ плавно падает:

$$\eta(2,17; z = 4) = \eta(2,47; z = 6) \approx 0,1. \quad (34)$$

Таким образом, увеличение температуры в 2—2,5 раза (по сравнению с температурой возникновения спонтанной намагниченности вызывает уменьшение c_v на порядок, сравнительно с той концентрацией вакансий c_v^0 , которая должна была бы иметь место при данной температуре [$c_v^0 = \exp(-\beta\epsilon_v)$]. Численные оценки могут слегка измениться, если для F_T, Φ_k воспользоваться другими аппроксимациями (так, в частности, в полиномиальном расщеплении [11, 14] интервал резкого изменения η от 1 до 0,1 несколько сужается).



Как было отмечено выше, при $\tau \rightarrow 0$ начиная с некоторой температуры возникает такая ситуация, что при $\tau \ll 1/z$ мы попадаем в «критическую» область, но при $R_c \ll c^{-1/d}$ система «не чувствует» примесь. Здесь уже необходимо аккуратнее производить процедуру расщепления корреляций, учитывая корреляцию между примесями.

Заметим, что при любой фиксированной (или слабо меняющейся с T) концентрации примесей всегда найдутся достаточно близкие к T_c температуры, при которых $R_c \gg c^{-1/d}$. Здесь главным параметром задачи является уже среднее расстояние между примесями, что может обусловить изменение характера фазового перехода (фазовый переход второго рода становится реально фазовым переходом первого рода). Однако количественно ситуация здесь весьма неясна, и мы ограничимся ниже обсуждением поведения c_v в области

$$c^{1/dv} \ll \tau \ll z^{-1}, \quad (35)$$

использовав при выводе уравнения для $c(\beta)$ основные идеи суперпозиционного расщепления и формулы скейлинга. В данном случае

естественным обобщением (29) является

$$\delta F = -\theta \ln \left\langle \prod_{i=1}^N V(i) \right\rangle \rightarrow -\theta \ln \left[\langle V(v) \rangle_0^{N_1} \frac{\langle n_1 n_2 \rangle^{N_1-1}}{n_1^{N_1-1} n_2^{N_1-1}} \right], \quad (36)$$

что можно как-то обосновать, «перебирая» ближайшие друг к другу примеси и используя следующий естественный прием:

$$\begin{aligned} \langle V(1)V(2) \dots V(N_1) \rangle &\equiv \langle \tilde{V}(1) \hat{n}_1^2 \tilde{V}(2) \dots \rangle \rightarrow \\ &\rightarrow \langle \tilde{V}(1) \hat{n}_{g_2} \rangle \langle \hat{n}_{g_2}(1) \hat{n}_{g_1}(2) \rangle \times \\ &\times \langle \hat{n}_2 \tilde{V}(2) \dots \rangle / \bar{n}_1 \bar{n}_2 \rightarrow \langle \hat{V}(1) \rangle \times \\ &\times \langle \hat{n}_1 \hat{n}_2 \rangle \langle \tilde{V}(2) \hat{n}_{g_3}(2) \rangle \langle \hat{n}_2 \hat{n}_3 \rangle \times \\ &\times \langle \hat{n}_{g_2}(3) \hat{V}(3) \dots \rangle / \bar{n}_1 \bar{n}_2 \bar{n}_3. \end{aligned} \quad (37)$$

Здесь \hat{n}_{gk} ($k-1$) — оператор заполнения узла у ($k-1$)-й примеси, ближайшей к k -й примеси. Поскольку вакансии распределены случайным образом, а расстояния между ними одного порядка $r \sim c^{-1/3}$, то

$$\langle \hat{n}_1 \hat{n}_2 \rangle = \langle \hat{n}_2 \hat{n}_3 \rangle = \dots = \langle \hat{n}_k \hat{n}_{k+1} \rangle. \quad (38)$$

Эти простые соображения и приводят к (36). Следовательно, полная энергия неидеальной системы определяется в области (35) не по уравнениям (29) и (30), а по следующей формуле:

$$\begin{aligned} F_{\text{tot}} = F + F_v = F_0 + \delta E N_v - \theta N_v \ln [N!/N_v! (N - N_v)!] + \varepsilon_v N_v - \\ - \theta N_v \ln \langle V_v \rangle_0 - \theta (N_v - 1) \ln \langle n_1 n_2 \rangle + 2\theta (N_v - 1) \ln \bar{n}, \end{aligned} \quad (39)$$

которая переходит в (29), (30), если не учитывать корреляции между примесями:

$$\langle \hat{n}_1 \hat{n}_2 \rangle \rightarrow \langle \hat{n}_1 \rangle \langle \hat{n}_2 \rangle = \langle \hat{n}_1 \rangle^2. \quad (40)$$

Минимизируя (39) по N_v и пренебрегая членами порядка $o(1/N)$, $o(1/N_v)$, $o(1)$, получаем следующее уравнение для c :

$$\left. \begin{aligned} c = \tilde{\eta}(\chi, z) \langle (n_1 n_2)_0 / \bar{n}^2 \rangle c_0; \\ \tilde{\eta}(\chi, z) = \langle \hat{V}(v) \rangle_0 \exp(-\beta \delta E_v); \quad c_0 = \exp(-\beta \varepsilon_v). \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Если учесть, что $\langle \hat{n}_f \rangle = 1/2 - \langle \hat{\sigma}_f \rangle$ и

$$\langle \hat{n}_f \hat{n}_k \rangle = 1/4 - \langle \hat{\sigma}_f \rangle + \langle \hat{\sigma}_f \hat{\sigma}_k \rangle,$$

и воспользоваться для $\langle \hat{\sigma}_f \rangle$, $\langle \hat{\sigma}_f \hat{\sigma}_k \rangle$ формулами скейлинга при $h=0$ [2]:

$$\langle \hat{\sigma}_f \rangle \approx \tau^{\beta_0} f_1(0); \quad \langle \hat{\sigma}_f \hat{\sigma}_k \rangle \approx |f-k|^{-2x} \sigma f_2(|f-g|/\tau^{-\nu}), \quad (42)$$

то можно получить следующее уравнение для c [среднее расстояние между вакансиями $r \approx (4\pi c/3)^{-1}$]:

$$c = \tilde{\eta}(\chi, z) c_0 [1 - \tau^{\beta_0} f_1(0) + (4\pi c/3)^{2x_\sigma/3} f_2(\tau^{\nu} c^{1/3})] [1/2 - \tau^{\beta_0} f_1(0)]. \quad (43)$$

Отметим, что $f_2(x) \sim 1$ при $x \leq 1$ и быстро убывает при $x \rightarrow \infty$; $f_1(0) \approx 1$; $2x_\sigma = 2/\nu d \approx 1$; $\beta_0 \approx 1/3$.

Поскольку при вычислении $\langle V(v) \rangle_0$ в области (35) необходимо пользоваться $F_r(f)$ и $\Phi_h(f)$, вычисленными в критической области, а они неизвестны, то $\tilde{\eta}(\chi, z)$ отличается от $\eta(\chi, z)$ в (33). Однако эти корреляторы определяются близкими корреляциями с радиусом порядка постоянной решетки и можно надеяться, что отличие

$\eta(\chi, z)$ от $\tilde{\eta}(\chi, z)$ незначительно [$\langle n_f \prod_{i=1}^k n_{g_i} \rangle \sim (1/2)^{k+1} - (k+1) \tau^{\beta_1} f_1(0) + \dots$]. Так как $c \ll 1$, $c_0 \ll 1$ вплоть до температуры плавления, (43) можно привести к виду

$$c [1 - 4(4\pi/3)^{1/3} c^{1/3}] = V(\chi, z) [z/(z-2)]^{-zx/2} c_0. \quad (44)$$

Задаваясь характерными значениями c_0 , последнее выражение можно анализировать на ЭВМ. Качественно ясно, что в феррофазе $c/c_0 \approx 1$, а в парафазе $c/c_0 \ll 1$ вплоть до $\tau \approx \sqrt{c}$, т. е. температурный интервал изменения c/c_0 от 1 до 0 заметно уже того, что показан на рисунке. Этот вывод о «подавлении» концентрации вакансий при изменении спонтанной намагниченности от ее асимптотического значения в критической области ($\sigma \sim \tau^{\beta_0}$) до ее асимптотического значения при насыщении ($\sigma \approx 1$) кажется нам разумным. Наблюдению такого эффекта, как нам представляется, способствовали бы высокие температуры Кюри T_c и низкие энергии вакансииобразования ϵ_v . Естественно, что сходные аномалии должны обнаружить физические характеристики магнетика, так или иначе связанные с c_0 (например, коэффициент самодиффузии).

Намагниченность неидеального магнетика. Возьмем в качестве оператора A (24) оператор, описывающий намагниченность неидеального магнетика:

$$\begin{aligned} \hat{M} &= \mu' \sum_{h=1}^{N_1} \hat{S}_h + \mu \sum_{f \in \{H\}} \hat{S}_f \equiv \\ &\equiv \sum_f (\mu' \hat{S}_f + \mu \sum_h \hat{S}_h), \quad h \in G_f, h \neq f, \end{aligned} \quad (45)$$

где G_f — подобласть решетки, в центре которой в узле f находится примесь ($N_1 G_f = N$). В таком случае, предполагая отсутствие

корреляций между примесями, из (27) получаем

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{M}} &= \left\{ \sum_f \langle [\mu' S_f + \sum_{h \in G_f, f \neq h} \mu S_h] \rangle \times \right. \\ &\times V_f \prod_{f' \neq f} V(f') / \langle V(f) \rangle^{N_1} = [\langle \widehat{\mathcal{M}} V(f) \rangle_0] / \langle V(f) \rangle_0; \\ &\left. \langle \prod_{f=1}^{N_1} V(f) \rangle \rightarrow \prod_{f=1}^{N_1} \langle V(f) \rangle = \langle V(f) \rangle_0^{N_1}. \right. \end{aligned} \quad (46)$$

Здесь мы воспользовались трансляционной инвариантностью идеальной системы; $V(f)$ дается формулой (26), $\langle \widehat{V}(f) \rangle_0$ — заменой в (26) операторов \widehat{F}_h , $\widehat{\Phi}_r$ на корреляторы $\langle \widehat{F}_h \rangle = F_h$ и $\langle \widehat{\Phi}_r \rangle = \Phi_r$. Из (46) получим для $\sigma(c) = \overline{\mathcal{M}} / (\mu N/2)$:

$$\begin{aligned} \sigma(c) &= \sigma(0) + c \left\{ \frac{\mu'}{\mu} \frac{\langle \widehat{\sigma}_f \widehat{V}(f_1) \rangle}{\langle \widehat{V}(f) \rangle} + \frac{\langle (z - 2\widehat{F}_1) \widehat{V}(f) \rangle}{\langle \widehat{V}(f) \rangle} - \right. \\ &\left. - (z+1)\sigma - \frac{1-\sigma^2}{2} \sum (z, \lambda) \right\}. \end{aligned} \quad (47)$$

Последнее слагаемое в (47) $\sum (z, \lambda)$ — вклад дальних корреляций типа $\langle S(f) S(k) \rangle_0$; $|f - k| \sim c^{-1/d}$ — всегда мало, а в приближении Брэгга — Вильямса, которым мы и будем пользоваться, поскольку более реалистические аппроксимации [13—15] мало меняют результат, но приводят к громоздким выражениям, $\sum (z, \lambda) = 0$. В этой аппроксимации спонтанная намагниченность

$$\begin{aligned} \sigma_0(c) &= \sigma_0(0) + c \left(\frac{\mu'}{\mu} \frac{1-q^z}{1+q^z} - \sigma - \frac{z\rho\sigma(1-\sigma^2)}{1-\rho\sigma} \frac{1-q^{z-1} \exp(\beta z \sigma/2)}{1+q^z} \right), \\ q &= [(1+\rho\sigma)/(1-\rho\sigma)] \exp(\beta I \sigma/2), \\ \rho &= -\text{th}[\beta \delta I/2], \quad \sigma = \text{th}(\beta z I \sigma/4). \end{aligned} \quad (48)$$

Из (48) можно заключить, что примеси оказывают максимальное влияние в переходной области изменения σ , когда σ меняется от $\sigma \approx 1$ до $\sigma \approx [3 | 1 - \beta_c/\beta |]^{1/2}$.

Если предположить, что $\delta I/I \gg 1$, то примеси довольно существенно модифицируют σ :

$$\begin{aligned} \sigma_0(c) &\approx \sigma + c \{ (\mu'/\mu + z) \text{th}[\beta/\beta_c (z+1)\sigma] - \\ &- (z+1) \text{th}(\beta\sigma/\beta_c) \}, \quad \beta_c = zI/4 \end{aligned} \quad (49)$$

[здесь учтено, что $(t_i + 1) \approx 0$]. Наибольшее влияние имеет место в области исчезновения спонтанной намагниченности. Оставляя в (49) члены, линейные по σ , и полагая для простоты $\mu' = \mu$, получаем

$$\sigma_0(c) \approx \sigma [1 + cz(z+1)] + c\sigma(\sigma^2). \quad (50)$$

Примерно такой же характер модификации σ и в других аппроксимациях с $R_c \leq 1$ [13—15]. Подчеркнем, что вопрос о характере особенности $\sigma_0(c)$ при $\beta \rightarrow \beta_c^+$ остается открытым: тот факт, что здесь особенность у $\sigma_0(c)$ та же, что и у σ , обусловлен использованием аппроксимации Брэгга — Вильямса. Вакансии, как и следовало ожидать, мало модифицируют σ :

$$\sigma_0^v(c) \approx \sigma(1-c) + o[c(d+1)/d]. \quad (51)$$

В заключение этого раздела отметим, что особенно эффективным оказалось использование развитого в [18] подхода к примесным задачам для систем с отталкиванием [14, 21, 22, 32, 39]. Это дало возможность объяснить, например, ряд экспериментальных данных по физической и химической адсорбции при экстремальных условиях (высокий вакуум $p_0 \leq 10^{-11}$, очистка и т. п.) в рамках представлений о наличии на поверхности топохимических примесей малой концентрации, взаимодействующих с адатомами [21].

Учет колебаний решетки. До сих пор мы полагали, что решетка является жесткой. Однако в реальной физической ситуации необходимо учитывать, что «частицы», помещаемые нами в узлы периодической структуры, совершают колебания относительно этих фиксированных положений, т. е. значение радиус-вектора реальной частицы (адатома, атома сплава, иона — носителя спина и т. п.), в момент времени t располагающейся в окрестности f -го узла, является функцией времени вида

$$\mathbf{R}_f^\alpha(t) = \langle \mathbf{R}_f^\alpha \rangle + \hat{\mathbf{u}}_f^\alpha(t), \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (52)$$

где $\langle \mathbf{R}_f^\alpha \rangle$ — некоторые равновесные значения, определяемые внешними условиями и взаимодействием между частицами; $\hat{\mathbf{u}}_f^\alpha(t)$ — отклонения от них. Учет колебаний решетки приведет к перенормировке «затравочного» изинговского взаимодействия [обменного интеграла I , например, в (1)], а изинговское взаимодействие и корреляционные эффекты — к перенормировке фононных частот. Общим подходом здесь могут служить введение зависимости соответствующих величин от $R_f(t)$ [$I \rightarrow I(R_f(t) - R_g(t))$], разложение их по $\hat{\mathbf{x}}_{fg}^\alpha(t) = \hat{\mathbf{u}}_f^\alpha(t) - \hat{\mathbf{u}}_g^\alpha(t)$, что приводит к дополнительным слагаемым в полном гамильтониане типа спин-фононного взаимодействия, и использование вариационной процедуры Боголюбова с минимизацией по параметрам модельного гамильтониана. Это и позволяет, если рассматривать колебания решетки в псевдогармоническом приближении, а в гамильтониане Изинга полагать взаимодействие между ближайшими соседями вариационным параметром, изучить в явном виде эффекты упомянутой выше перенормировки [23]. Конечно, необходимо знать зависимость энергии взаимодей-

ствия от расстояния между частицами, фиксируя $\langle R_f \rangle$, например, заданием T и внешнего давления. Мы не станем здесь подробно описывать данную процедуру, поскольку применительно к модели Изинга она была подробно изучена в [23, 24]. Отметим также обзор [25], где указанный подход был применен к широкому классу моделей и оказался весьма плодотворным; с помощью этого подхода удалось проанализировать изменение характера магнитного фазового перехода. Параметр взаимодействия $I(r_0)$ перенормируется $\langle \hat{S}_f \hat{S}_g \rangle_0$ следующим образом [23]:

$$I(r_0) \rightarrow I(r_0) - 2v_0 p \eta_0 d / f r_0 z + \\ + (\eta_0^2 / f) \langle \hat{S}_f \hat{S}_g \rangle \equiv I(r_0, p) (1 + \lambda \langle \hat{S}_f \hat{S}_g \rangle), \quad (53)$$

где r_0 — равновесное расстояние между центрами жесткой решетки при $p = 0$, $v_0 \approx r_0^d$, $d = 1, 2, 3$; f — гармоническая постоянная, p — давление, $\eta_0 = (\partial I(r) / \partial r) |_{r=r_0}$.

Если воспользоваться для $\langle \hat{S}_f \hat{S}_g \rangle_0$ любым приближением типа молекулярного поля (Брэгга — Вильямса, полиномиальным, квазивихимическим и т. п.), то можно доказать, что всегда существует область изменения параметра $\lambda = \eta_0^2 / f I(r_0 p)$, $0 < \lambda < \lambda_{кр}$, в которой характер перехода не изменяется, но, естественно, происходит перенормировка T_c : $T_c \rightarrow T_c(\lambda)$. В реалистической аппроксимации типа скейлинга и для точного решения Онсагера ($d = 2$) для любых $\lambda > 0$ происходит срыв фазового перехода второго рода в фазовый переход первого рода. Подробное обсуждение этого круга вопросов содержится в [23, 24], где приведены и конкретные формулы для $\lambda_{кр} T_c(\lambda)$ и т. п. Далее мы будем лишь указывать, как модифицируются те или иные характеристики при учете колебаний решетки.

3. БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ (СПЛАВЫ, СМЕСИ)

Модельный гамильтониан. В основу подхода к бинарным системам уже довольно давно кладется представление об определяющей роли взаимодействия между ближайшими соседями [26, 27]*: взаимодействие со «вторыми» соседями составляет 10—15% этого основного взаимодействия. Необходимо также постулировать

* Подход к бинарным системам, в основе которого лежит эта гипотеза, с большой полнотой и ясностью изложен в гл. VIII, XIII книги Гуггенгейма [26]. К сожалению, эти главы, на материале которых по существу основывались все дальнейшие исследования по бинарным системам и которые содержали прекрасное изложение подхода Бете и его оригинального варианта, данного Гуггенгеймом, были опущены переводчиком книги, бездоказательно утверждавшим, что работа Бете ошибочна.

отсутствие сил дальнего действия, что исключает, например, ионные кристаллы, жидкие металлы и т. п.

Общепринятым подходом является метод канонического ансамбля: построение свободной энергии Гельмгольца с последующей минимизацией ее по параметру порядка. Это дает уравнение для S либо уравнение для параметров расслаивающихся смесей [29]. Существенным моментом здесь является аппроксимация свободной энергии, вследствие чего невозможен учет корреляционных эффектов.

В данном обзоре кратко описан наш подход к теории бинарных систем [30—35], существенно опирающийся на метод функций Грина и корреляционных функций в модели Изинга [7, 8, 14, 15].

Будем считать, что атомы бинарной системы находятся в узлах регулярной системы размерности d , каждый из которых имеет z ближайших соседей ($d = 1, z = 2$; $d = 2, z = 3, 4, 6$; $d = 3, z = 4, 6, 8, \dots$). Узел решетки — последняя аппроксимируется простой решеткой Бравэ — всегда занят частицей либо вида A , либо вида B . Естественно, мы можем не фиксировать полное число частиц в системе, полагая, что они находятся в равновесии с насыщенным паром «своих» частиц, химические потенциалы которых $\mu_0(P_A T)$, $\mu_0(P_B T)$ соответственно. При этом надо пользоваться большим каноническим ансамблем, вводя химические потенциалы μ_A , μ_B и полагая их в равновесии равными $\mu_0(P_A T)$, $\mu_0(P_B T)$ соответственно.

Рассмотрим бинарную систему, содержащую N_A атомов вида A и N_B атомов вида B ; $N_A + N_B = N$. Если концентрации их равны x_A и x_B , то $N_A = x_A N$, $N_B = x_B N$, $x_A + x_B = 1$. Введем \hat{n}_f ($n_f = 0, 1$) — оператор заполнения узла f и постулируем, что собственные значения оператора \hat{n}_f описывают наличие или отсутствие частицы вида A в узле f ; в таком случае $1 - \hat{n}_f$ описывает отсутствие или наличие частицы вида B . Обозначив энергии взаимодействия пар атомов через v_{ij} ($i, j = A, B$), запишем гамильтониан системы в виде

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{v_{AA}}{2} \sum \hat{n}_{f_1} \hat{n}_{f_2} - \frac{v_{BB}}{2} \sum (1 - \hat{n}_{f_1})(1 - \hat{n}_{f_2}) - \\ & - \frac{v_{AB}}{2} \sum \hat{n}_{f_1} (1 - \hat{n}_{f_2}) - \frac{v_{BA}}{2} \sum (1 - \hat{n}_{f_1}) \hat{n}_{f_2} + \\ & + \hat{h}_A \sum \hat{n}_f + \hat{h}_B \sum_f (1 - \hat{n}_f), \end{aligned} \quad (54)$$

где операторы \hat{h}_A , \hat{h}_B описывают внутренние степени свободы атомов A и B . Если учитывать взаимодействие лишь между ближайшими соседями и усреднить по внутренним состояниям ато-

мов, то получим:

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} &= E_0 - L \sum \hat{n}_f + v \sum_{fg} \hat{n}_f \hat{n}_g; \\ E_0 &= -\theta N \ln [j_B(\theta) \exp(zv_{BB}/2\theta)]; \\ L &= \theta \ln \{(j_A/j_B) \exp[z(v_{AB} - v_{BB})/\theta]\}; \\ v &= v_{AB} - (v_{AA} + v_{BB})/2; \\ j_i &= \text{Sp}_{(i)} \exp(-\beta h_i). \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

Гамильтониан (54) в зависимости от соотношений между v_{ij} описывает как расслаивающиеся бинарные смеси, так и упорядочивающиеся сплавы. Так как явление расслаивания на две фазы ниже некоторой T_c заключается в тенденции к сегрегации частиц одного вида, то $v_{AB} < \frac{1}{2}(v_{AA} + v_{BB})$; $v < 0$, $L < 0$ [$j_A(\theta) \sim \sim j_B(\theta)$] и мы приходим к стандартной форме гамильтониана в модели Изинга «с притяжением» (4):

$$\hat{H} = E_0 + L_m \sum \hat{n}_f - |v| \sum \hat{n}_f \hat{n}_g. \quad (56)$$

С другой стороны, явление упорядочения при низких температурах характеризуется образованием областей, в которых атомы одного вида окружены преимущественно атомами другого вида, т. е. $v > 0$, $L > 0$, что напоминает ситуацию для систем с отталкиванием (см. ниже).

Удобно ввести операторы

$$\left. \begin{aligned} \hat{N}_A &= \sum \hat{n}_f; \quad \hat{N}_B = \sum (1 - \hat{n}_f); \quad \hat{N}_{AA} = \frac{1}{2} \sum_{fg} \hat{n}_f \hat{n}_g; \\ \hat{N}_{BB} &= \frac{1}{2} \sum_{fg} (1 - \hat{n}_f)(1 - \hat{n}_g); \\ N_{AB} &= \sum_{fg} \hat{n}_f (1 - \hat{n}_g); \quad N_{BA} = \sum_{fg} (1 - \hat{n}_f) \hat{n}_g, \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

«считающие» частицы вида A и B , а также пары AA , BB , AB и BA соответственно; f и g — нумеруют ближайших соседей. Средние от операторов (57), а также от других операторов, построенных на операторах \hat{n}_h ($h \in f, g$), вычисленные с гамильтонианом (55), определялись нами выше как корреляционные функции задачи.

Расслаивающиеся бинарные смеси [31]. Мы будем рассматривать только S -регулярные или симметричные растворы [29], молекулы которых имеют приблизительно одинаковый размер и форму, но конфигурационная энергия которых зависит от взаим-

ного расположения молекул. В большом каноническом ансамбле термодинамический потенциал Ω определяется из соотношения

$$\begin{aligned}
 -\beta\Omega &= \ln \text{Sp}_{(i, n_j)} \exp \beta [\mu_A N_A + \mu_B N_B - \mathcal{H}] = \\
 &= -\beta\Omega' + \ln \text{Sp}_{(n_j)} \exp \beta [-L_m \sum \hat{n}_j + w \sum \hat{n}_j \hat{n}_{jg}], w = -v > 0. \quad (58)
 \end{aligned}$$

Налицо полная формальная аналогия между таким подходом к теории расслаивающихся смесей и задачами теории магнетизма, изученными выше на базе гамильтониана Изинга (1), где параметр L надо заменить на L_m , а $I/2$ на w . Используя различные аппроксимации, описанные выше, мы приходим к уравнениям для кривой расслаивания, критической температуры и других термодинамических характеристик бинарной системы [31]. Поскольку при $T \rightarrow 0$ система распадается на чистые A - и B -фазы, мы можем с помощью (56) рассматривать ситуацию лишь в фазе B (считая для определенности $x_A < x_B$). При этом $\langle \sum_{j \in B} \hat{n}_j \rangle = N_B \bar{n}_B$ есть среднее число атомов вида A в B -фазе и при $T = 0 \bar{n}_B = 0$; суммирование в (56) ведется по N_B узлам B -фазы, что ниже специально не оговаривается. Отметим, что для задачи расслаивания вводить химические потенциалы компонент μ_A, μ_B не обязательно: в качестве параметров можно, как обычно, рассматривать x_A, x_B и изучать поведение соответствующих характеристик при $1/2 \leq x_B \leq 1$. На языке корреляционных функций условие расслаивания на две фазы, очевидно, имеет вид $f_1 = \langle \hat{n}_B \rangle = \bar{x}_A$. В широко распространенном приближении Брэга — Вильямса [26]

$$f_1 = \langle \hat{n}_j \rangle_{j \in B}; f_1 = [\exp \beta (L_m - 2zf_1w) + 1]^{-1}. \quad (59)$$

Подставляя сюда $f_1 = x_A$, получаем

$$\theta \ln (x_A/x_B) = L_m - 2zx_Aw. \quad (60)$$

При $\mu_A = \mu_B, j_A = j_B, v_{AA} = v_{BB}$ приходим к известному уравнению кривой расслаивания [29]

$$zw(x_B - x_A) = \theta \ln (x_B/x_A) \quad (61)$$

и при $x_A \rightarrow 1/2$ получаем

$$zw\beta_c = 2. \quad (62)$$

В квазихимическом приближении [8, 15] уравнение для кривой расслаивания имеет вид

$$\left. \begin{aligned}
 2w\beta &= \ln \{ (x_B - x_A) [x_A^{1/z} x_B^{(z-1)/z} - x_B^{1/z} x_A^{(z-1)/z}]^{-1} \}; \\
 \beta_c w &= \ln [z/(z-2)].
 \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

В полиномиальном расщеплении [13] для кривой расслаивания получим

$$x_A = \sum_{k=0}^z \frac{z!}{k!(z-k)!} \frac{x_A^k x_B^{z-k}}{\exp(\beta E_k) + 1}, \quad E_k = L_m - 2kw. \quad (64)$$

Температура критического смешивания определяется здесь из уравнения

$$2^{z-1} = y_c \sum_{k=0}^z \frac{z!}{k!(z-k)!} \left(\frac{1}{y_c + \exp(-2k\beta_c w)} \right), \quad y_c = \exp(-z\beta_c w). \quad (65)$$

Для нахождения термодинамических характеристик системы требуется также знание второй корреляционной функции $f_2 = \langle \hat{n}_B \hat{n}_{gB} \rangle$ — вероятности того, что в B -фазе рядом окажутся два A -атома. При этом нужно учитывать постоянную аддитивную величину $\Omega' = -N_B (v_B + zv_{BB}/2)$, $v_B = \mu_B + \theta \ln j_B$, которая представляет собой термодинамический потенциал чистой B -фазы. Приведем различные выражения для f_2 на кривой расслаивания в рамках приближений, перечисленных выше [31]:

$$\left. \begin{aligned} f_2 &= x_A^2; \\ f_2 &= x_A (r - x_B + x_A)/(1+r); \quad r = \\ &= \sqrt{(x_B - x_A)^2 + 2 \cdot 2x_A x_B \exp(2\beta w)}; \\ f_2 &= \sum_{k=0}^z \frac{k}{z} \frac{z!}{k!(z-k)!} \frac{x_A^k x_B^{z-k}}{\exp \beta E_k + 1}. \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

Если мы интересуемся вопросами, связанными с фазовым равновесием, то необходимо, подобно тому как мы учитывали B -фазу, учитывать и A -фазу. Условием термодинамического равновесия будет равенство химических потенциалов компонент в A - и B -фазах, которые можно рассчитывать, используя соотношение Гиббса — Дюгема. Это позволит найти и проанализировать диаграммы плавкости системы.

Системы упорядочивающегося типа [32]. Разобьем узлы кристаллической решетки на два типа α и β : $\{f\} = \{\alpha\}$, $\{\beta\}$, и будем считать, что ближайшими соседями α -узлов являются только β -узлы и наоборот: $N_\alpha = N_\beta = N/2$. Предположим для определенности, что $x_B > x_A$, и постулируем, что в состоянии полного упорядочения ($T = 0$) все атомы A находятся в α -узлах. При этом все соседи атомов A суть атомы B и $(x_B - x_A)$ -часть узлов α -типа

занята атомами вида B . Гамильтониан бинарной системы при таком разбиении на две подрешетки можно записать в виде

$$\hat{H} = E_0 - L \sum_{\alpha} \hat{n}_{\alpha} - L \sum_{\beta} \hat{n}_{\beta} + v \sum_{\alpha\beta} \hat{n}_{\alpha} \hat{n}_{\beta} + v \sum_{\beta\alpha} \hat{n}_{\beta} \hat{n}_{\alpha}. \quad (67)$$

Если интересоваться переходами типа порядок — беспорядок, то равновесные свойства системы можно рассчитывать с помощью оператора плотности

$$\hat{\rho} = \exp [\beta F_m (Fm - \hat{H})]; \quad -\beta F_m = \ln [\text{Sp} \exp (-\beta \hat{H}_0)] + zNv_{BB}/2\theta + N \ln [j_B(\theta)]. \quad (68)$$

С учетом разбиения на α -, β -подсистемы имеем для «считающих» операторов (57):

$$\hat{N}_A(\alpha) = \sum_{p \in \alpha} \hat{n}_p; \quad \hat{N}_A(\beta) = \sum_{q \in \beta} \hat{n}_q; \quad \hat{N}_A = \sum_f \hat{n}_f \equiv \sum_{f \in \alpha} \hat{n}_f + \sum_{f \in \beta} \hat{n}_f \quad \text{и т. д.} \quad (69)$$

Параметр дальнего порядка в нашем случае целесообразно определить следующим образом:

$$S = (\langle \hat{N}_A(\alpha) \rangle - \langle \hat{N}_A(\beta) \rangle) / N_A = (\bar{n}_{\alpha} - \bar{n}_{\beta}) / (\bar{n}_{\alpha} + \bar{n}_{\beta}) = (\bar{n}_{\alpha} - \bar{n}_{\beta}) / 2x_A. \quad (70)$$

Подчеркнем, что (70) получается с учетом трансляционной инвариантности (с удвоенной постоянной решетки) в α - и β -подсистемах

$$\langle \hat{O}_{\alpha} \hat{O}_{\alpha+2n} \rangle = f_{\alpha}(\dots/2n), \quad \langle \hat{O}_{\beta} \hat{O}_{\beta+2k} \rangle = f_{\beta}(\dots/2k) \quad (71)$$

и того обстоятельства, что по (69)

$$\langle \hat{N}_A \rangle = \langle \hat{N}_A(\alpha) \rangle + \langle \hat{N}_A(\beta) \rangle = (N/2)(\bar{n}_{\alpha} + \bar{n}_{\beta}), \quad N\bar{n}_f = N\bar{n}. \quad (72)$$

Естественно рассматривать $\bar{n}_{\alpha} = \langle \hat{n}_f \rangle |_{f \in \alpha}$, $\bar{n}_{\beta} = \langle \hat{n}_f \rangle |_{f \in \beta}$ как условные вероятности заполнения узлов α и β подсистем атомами вида A . При $T = 0$ $\bar{n}_{\beta} = 0$, $\bar{n}_{\alpha} = 2x_A$; при $T = T_c$ $\bar{n}_{\alpha} = \bar{n}_{\beta}$, $S = 0$. Теперь нетрудно выразить \bar{n}_{α} и \bar{n}_{β} через S :

$$\bar{n}_{\alpha} = x_A(1+S), \quad \bar{n}_{\beta} = x_A(1-S). \quad (73)$$

Для корреляционных функций α - и β -подрешеток мы приходим к цепочке уравнений типа (12). Определяя из них \bar{n}_{α} и \bar{n}_{β} , можно найти уравнение для параметра дальнего порядка S . Формулы для высших корреляторов, обсужденные выше, представляют возможность рассмотреть различные корреляционные эффекты.

Так, для симметризованных корреляторов, описывающих корреляцию между ближайшими соседями, имеем

$$\left. \begin{aligned} \Phi_m(\alpha, \beta) &\equiv \langle \hat{n}_\alpha \hat{F}_m(\beta) \rangle = \\ &= \sum_{n=0}^{z-m} (-1)^n F_{n+m}(\beta) \sum_{k=0}^z \frac{(-1)^k N_{k+m}}{k!(n-k)!}; \\ \Phi_m(\beta, \alpha) &\equiv \langle \hat{n}_\beta \hat{F}_m(\alpha) \rangle = \\ &= \sum_{n=0}^{z-m} (-1)^n F_{n+m}(\alpha) \sum_{k=0}^z \frac{(-1)^k N_{k+m}}{k!(n-k)!}. \end{aligned} \right\} (74)$$

Уравнения для параметра порядка S в аппроксимациях Брэгга — Вильямса, квазихимической и полиномиальной [32] довольно громоздки (поскольку x_A, x_B произвольны), и мы не станем их здесь выписывать.

Аппарат корреляционных функций совершенно необходим для получения высших корреляторов типа $\langle \hat{n}_f \hat{O}_k(h) \rangle$, где $f = \alpha, \beta$, $\hat{O}_k(h)$ — некоторый оператор, определенный на k узлах h , при этом h -узлы не являются ближайшими соседями узла f ($h \notin g_f$); $\hat{O}_k(h) = \prod_{h_i \in \beta} \hat{n}_{h_i}$ определен на k узлах β -совокупности, находящихся на расстоянии $|h_i - f|$ от узла f . В приближении Брэгга — Вильямса

$$\langle \hat{n}_f \prod_{i=1}^k \hat{n}_{h_i} \rangle \rightarrow \langle \hat{n}_f \rangle \bar{n}_\beta^k, \quad f = \alpha, \beta. \quad (75)$$

В полиномиальном расщеплении нужно пользоваться формулами, приведенными в [13], учитывая, однако, к какой совокупности принадлежат соседи узла f . Как показано в [8], квазихимическое приближение является решеточным аналогом расщепления Кирквуда: высшие корреляторы расщепляются определенным образом через парные [см. (16), (17)]. После довольно громоздких алгебраических вычислений получаем для требуемых парных корреляторов следующие формулы:

$$\left. \begin{aligned} \langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_{\alpha+2k+1} \rangle &= \langle \hat{n}_\beta \hat{n}_{\beta+2k+1} \rangle = \bar{n}_\alpha \bar{n}_\beta + \bar{n}_\beta (t_1 - \bar{n}_\alpha) \lambda_0^{2k}; \\ \langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_{\alpha+2k} \rangle &= \bar{n}_\alpha^2 + \bar{n}_\alpha (1 - \bar{n}_\alpha) \lambda_0^{2k}; \\ \langle \hat{n}_\beta \hat{n}_{\beta+2k} \rangle &= \bar{n}_\beta^2 + \bar{n}_\beta (1 - \bar{n}_\beta) \lambda_0^{2k}, \end{aligned} \right\} (76)$$

где \bar{n}_α и \bar{n}_β связаны с параметром порядка S формулами (73), а уравнения для последнего получены в [32]; t_1, λ_0 выражаются

через S, x_B, x_A, β, v с помощью довольно громоздких формул, приведенных в [32].

Любой высший коррелятор вполне определяется формулой (76), а также указанием, к какой подрешетке принадлежат узлы, координаты которых нумеруют входящие в него операторы. Так, например, аналог расщепления (16) имеет вид

$$\begin{aligned} & \langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_{\alpha+2k} \hat{n}_{\alpha+2k+2m+1} \rangle \rightarrow \\ & \rightarrow \langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_{\alpha+2k} \rangle \langle \hat{n}_{\alpha+2k} \hat{n}_{\alpha+2k+2m+1} \rangle / \langle \hat{n}_{\alpha+2k} \rangle = \\ & = (\bar{n}_\alpha + (1 - \bar{n}_\alpha) \lambda_0^{2k}) (\bar{n}_\alpha \bar{n}_\beta + \bar{n}_\beta (t_1 - \bar{n}_\alpha) \lambda_0^{2m}). \end{aligned} \quad (77)$$

Для бинарных расслаивающихся смесей можно непосредственно использовать формулы, полученные в работах [8, 15].

Ближний порядок в упорядочивающихся сплавах. Формулы, приведенные выше, позволяют рассмотреть количественно вопрос о корреляционных эффектах между двумя атомами в упорядочивающихся сплавах. Рассмотрим α -подрешетку и корреляцию между атомами вида A . Корреляторы могут быть двух типов: $\langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_{\alpha+2k} \rangle \equiv \langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_{\alpha_{2k}} \rangle$ и $\langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_{\alpha+2k+1} \rangle \equiv \langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_{\beta_{2k+1}} \rangle$. Начиная отсчет от узла α , через четное число шагов попадаем в узел α , а через нечетное — в β . При этом парные корреляторы имеют смысл условных вероятностей. Например, $\langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_{\alpha+2k} \rangle$ есть условная вероятность того, что, находясь в α -подсистеме и считая, что в исходном α -узле имеем атом A , мы обнаружим атом A в узле, отстоящем от исходного на $2k$ шагов (α -узел). Аналогично для β -подрешетки имеет смысл рассматривать парные корреляторы типа $\langle \hat{n}_\beta \hat{n}_{\beta+2k} \rangle, \langle \hat{n}_\beta \hat{n}_{\beta+2k+1} \rangle$. Нетрудно убедиться, что все остальные парные корреляторы (между парами AB, BA, BB) выражаются через них и через n_α, n_β . Подобного рода корреляция и лежит в основе введения различного рода параметров, характеризующих ближний порядок в сплавах. Общепринятыми здесь являются параметр Бете [26—28, 36], параметры корреляции $e_{LL}^{jj'}$, а также параметры разупорядочения [37]. Выразим их через корреляционные функции. Параметр Бете определяется соотношением

$$\sigma = (q - q_{\min}) / (q_{\max} - q_{\min}), \quad (78)$$

где $q = Q_{AB}/Q$; Q — общее число пар на решетке, равное $zN/2$; Q_{AB} — число пар AB ; $q_{\max} = q (T = 0)$; $q_{\min} = q (T_\infty)$. Из (78) получаем

$$Q_{AB} = (zN/2) (2x_A - \langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \rangle - \langle \hat{n}_\beta \hat{n}_\alpha \rangle). \quad (79)$$

Следовательно,

$$q = 2 (x_A - \langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \rangle). \quad (80)$$

В приближении Брэгга — Вильямса $\langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \rangle = \bar{n}_\alpha \bar{n}_\beta$, $q = 2x_A x_B + 2x_A^2 S^2$, $q_{\min} = 2x_A x_B$, $q_{\max} = 2x_A$, $\sigma = S^2$, т. е. ближний порядок всецело определяется дальним порядком и при $T = T_c$ $\sigma = 0$. В квазихимическом приближении

$$\left. \begin{aligned} \langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \rangle &= [2x_A (y^2 - 1) - y^2 + R]/2 (y^2 - 1); \quad q = \\ &= 2x_A - [2x_A (y^2 - 1) - y^2 + R]/(y^2 - 1); \\ \sigma &= \frac{2x_A (zx_A - 1) - [2x_A (y^2 - 1) - y^2 + R] (z - 1)/(y^2 - 1)}{2x_A (zx_A - 1)}. \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

И, наконец, в полиномиальном расщеплении

$$\sigma = \frac{2x_A (zx_A - x_B) - \sum_0^z k C_z^k N_k [\bar{n}_\beta^k (1 - \bar{n}_\beta)^{z-k} + \bar{n}_\alpha^k (1 - \bar{n}_\alpha)^{z-k}]}{2x_A (zx_A - x_B)}. \quad (82)$$

Видно, что (81), (82) при $T \geq T_c$ и $S = 0$ приводят к $\sigma \neq 0$.

Параметры корреляции определяются как $\varepsilon_{LL'}^{jj'} = P_{LL'}^{jj'} - P_L^j P_{L'}^{j'}$, где $P_{LL'}^{jj'}$ — вероятность того, что в узле типа j находится атом вида L , а в узле типа j' — атом вида L' , P_L^j ($P_{L'}^{j'}$) — вероятность замещения узла типа j (j') атомом L (L'). В терминах парных корреляционных функций получаем

$$\varepsilon_{AB}^{f_1 f_2}(\rho_i) = -\varepsilon_{AA}^{f_1 f_2}(\rho_i) = -\varepsilon_{BB}^{f_1 f_2}(\rho_i) = \bar{n}_f \bar{n}_{f_2} - \langle \hat{n}_f \hat{n}_{f_2} \rangle. \quad (83)$$

Здесь $f_1, f_2 = \alpha, \beta$; ρ_i — расстояние между соответствующими узлами; \bar{n}_i в разных приближениях выражаем через параметр порядка S ; $\langle \hat{n}_f \hat{n}_{f_2} \rangle$ в квазихимическом приближении приведено выше. В приближении Брэгга — Вильямса все параметры корреляции равны нулю, в полиномиальном расщеплении они равны нулю для узлов, не являющихся ближайшими соседями.

При температурах выше критической различие между подрешетками пропадает и ближний порядок в сплавах характеризуют с помощью параметров

$$\alpha_i = 1 - P_{AB}(\rho_i)/x_A x_B, \quad (84)$$

где $P_{AB}(\rho_i)$ — вероятность того, что атомы A и B находятся на расстоянии ρ_i друг от друга. Очевидно, что

$$\left. \begin{aligned} P_{AB}(\rho_i) &= \langle \hat{n}_f (1 - \hat{n}_{f+i}) \rangle = \bar{n}_f - \langle \hat{n}_f \hat{n}_{f+i} \rangle = x_A - \langle \hat{n}_f \hat{n}_{f+i} \rangle; \\ \alpha_i &= -(x_A^2 - \langle \hat{n}_f \hat{n}_{f+i} \rangle)/x_A x_B. \end{aligned} \right\} \quad (85)$$

В приближении Брэгга — Вильямса $\alpha_i = 0$ для всех i ; в полиномиальном расщеплении

$$\alpha_1 = -(x_A^2 - \sum_z \frac{k}{z} C_z^k N_k x_A^k x_B^{z-k})/x_A x_B; \quad \alpha_i = 0; \quad i \geq 2; \quad (86)$$

в квазихимическом приближении, используя выражение для $\langle \hat{n}_j \hat{n}_{f+i} \rangle$, получим

$$\alpha_i = (-1)^i [(x_A - t)/x_B]^i, \tag{87}$$

где t определяется по формулам, данным в работе [32], при $S = 0$.

Точечные дефекты и учет колебаний решетки в бинарных системах [33—35]. Отсылая читателя за подробностями к работам [33—35], мы кратко изложим возможности развиваемого метода при количественном учете влияния точечных дефектов на равновесные свойства бинарных систем. Будем полагать, что примесь следующим образом модифицирует параметры бинарной системы: $v_{ij} \rightarrow v'_{ij}$, $z \rightarrow z'$ [см. выше (18)].

Для получения термодинамических величин такой системы необходимо, как упоминалось выше, прибегнуть к процедуре типа расщепления корреляций между примесными областями, что можно считать достаточно обоснованным при малой концентрации дефектов $c = N_1/N \ll 1$ и при температурах, достаточно далеких от T_c $|1 - T/T_c| \gg z^{-1}$.

Рассмотрим для простоты примеси типа замещения. Если в системе имеется N_1 атомов замещения, то в этом случае гамильтониан системы (19)

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}' &= \hat{H}_0 + \sum_{i=1}^{N_1} \Delta E_0(i) + \sum_{i=1}^{N_1} \hat{H}(f_i); \quad \Delta E_0 = z(v_{BB} - v_{BC}); \\ \hat{H}(f_i) &= L_1 \hat{n}_{f_i} + L_2 \hat{F}_1(g_{f_i}) + L_3 \hat{\Phi}_1(f_i, g_{f_i}); \\ L_1 &= z(v_{AB} - v_{BB}); \quad L_2 = v_{BC} - v_{AC} + v_{AB} - v_{BB}; \quad L_3 = -2v. \end{aligned} \right\} \tag{88}$$

В предположении отсутствия корреляции между примесными областями $\langle [\hat{U}(f_i)]_0 \rangle \rightarrow \langle \hat{U}(f_i) \rangle_0^{N_1}$, вклад примесей в свободную энергию в конечном итоге определяется $\langle \hat{U}(f) \rangle_0$ — корреляционными функциями идеальной системы. Среднее от любого оператора A находится по формуле (24), в которой $\hat{H}(k) \rightarrow \hat{H}(f_i)$.

Определенную осторожность необходимо соблюдать при использовании (24) в теории упорядочивающихся систем [7]: узел, в котором локализован примесной атом, может быть либо α -, либо β -узлом. Это приводит к следующей модификации $U(f_i)$:

$$\left. \begin{aligned} \hat{U}(\alpha) &= \sum_0^z \frac{\tau_2^k}{k!} \hat{F}_k(\beta) + \sum_0^z \frac{1}{k!} [(1 + \tau_1) \tau^k - \tau_2^k] \hat{\Phi}_k(\alpha, \beta); \\ \hat{U}(\beta) &= \sum_0^z \frac{\tau_2^k}{k!} \hat{F}_k(\alpha) + \sum_0^z \frac{1}{k!} [(1 + \tau_1) \tau^k - \tau_2^k] \hat{\Phi}_k(\beta, \alpha). \end{aligned} \right\} \tag{89}$$

Если оператор \hat{A} определен на узлах обеих подрешеток, то

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \text{Sp } \hat{A} \exp(-\beta \delta \hat{H}) / \text{Sp } \exp(-\beta \delta H) = \\ &= \langle \hat{A} \hat{U}(\alpha) \hat{U}(\beta) \rangle_0 / \langle \hat{U}(\alpha) \hat{U}(\beta) \rangle_0. \end{aligned} \quad (90)$$

Конкретные результаты для параметров порядка при наличии примесей внедрения и замещения — формулы для $S(c)$ [33] — весьма громоздки, но позволяют проанализировать поведение S при изменении c , x_A , x_B , T .

Соображения, высказанные в разд. 3 об области применимости полученных в различных аппроксимациях «типа молекулярного поля» результатов, справедливы и здесь: для анализа свойств неидеального сплава в области $c^{1/dv} < |\beta_c/\beta - 1| < z^{-1}$ необходимо использовать аппроксимации, учитывающие корреляцию между примесями.

В заключение данного раздела рассмотрим вопрос о влиянии разупорядочения на характер фононного спектра решетки. Если представить мгновенные положения координат так, как это сделано в (52):

$$\mathbf{R}_f^\nu(\alpha) = \langle \hat{R}_f^\nu(\alpha) \rangle + \mathbf{u}_f^\nu(\alpha, t); \quad \mathbf{R}_f^\mu(\beta) = \langle R_f^\mu(\beta) \rangle + \mathbf{u}_f^\mu(\beta, t), \quad (91)$$

и ввести для $T < T_c$ четыре фононные функции Грина

$$\langle \langle u_l^\nu(i) / u_m^\mu(j) \rangle \rangle, \quad i, j = \alpha, \beta; \quad l, m = 1, 2, \dots, N, \quad (92)$$

а для $T > T_c$, где нет деления на α и β , одну

$$\langle \langle u_l^\nu / u_m^\mu \rangle \rangle, \quad (93)$$

несложно, скажем, в приближении типа Хартри — Фока, получить для $T < T_c$ две ветви колебаний:

$$\begin{aligned} \omega_{1,2}^2 &= \tilde{z}\tilde{\varphi}''(l) (\mathbf{e}_j l / l^2) \left\{ x_A / M_A + x_B / M_B \mp \right. \\ &\left. \mp \left[\frac{(M_A - M_B)^2}{M_A^2 M_B^2} x_A^2 S^2 (1 - \cos^2 \mathbf{q} \mathbf{l}_g) + \left(\frac{x_A}{M_A} + \frac{x_B}{M_B} \right)^2 \cos^2 \mathbf{q} \mathbf{l}_g \right]^{1/2} \right\}. \end{aligned} \quad (94)$$

Выше T_c ($S = 0$) остается лишь одна (акустическая) частота

$$\omega_g^2(q) = (x_A / M_A + x_B / M_B) \tilde{z}\tilde{\varphi}''(l) (\mathbf{e}_j l / l^2) (1 - \cos \mathbf{q} \mathbf{l}_g) \quad (95)$$

($\varphi''(l)$ — вторая производная потенциала взаимодействия, вычисленная в псевдогармоническом приближении [23, 24, 35]). Эта ситуация качественно экспериментально подтверждена на β -латуни [38].

4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Адсорбция на однородной поверхности. Приведем некоторые наши результаты, полученные при использовании приближения взаимодействия между ближайшими соседями в теории поверхностных явлений [22, 39]. Мы имеем «открытую систему»: частицы, адсорбированные поверхностью (физически или химически), находятся в равновесии с газовой фазой; помимо этого в равновесные свойства системы может давать вклад электронная подсистема, что можно моделировать неким двумерным газом взаимодействующих электронов [40]. Поверхность моделируется однородной двумерной периодической структурой ($d = 2$, $z = 3, 4, 6$), «поставляющей» для адатомов N адсорбированных центров. И теоретически, и практически наиболее интересен случай хемосорбции, хотя процесс физической адсорбции, особенно для систем с притяжением в адсорбате, также представляет несомненный интерес. Адатом может связываться (ковалентно или ионно) с отдельным атомом поверхностного слоя или же с группой атомов. Расчет энергии связи адатома с поверхностью ϵ_0 — задача квантовой механики и решается в рамках либо квантовомеханических моделей (наиболее употребительны здесь модели Андерсона и Хаббарда), либо в рамках полуэмпирических квантовохимических расчетов. И в том, и в другом случае существенным моментом является предположение о типе связи адатома с поверхностью. Если данную задачу удастся решить (в приближении Хартри — Фока результаты расчета энергий связи атома с поверхностью весьма далеки от экспериментальных данных; при учете корреляционных эффектов в рамках модели Андерсона удается добиться качественного согласия для хемосорбции металлов на вольфраме), то проблема расчета эффективного взаимодействия между адатомами в случае хемосорбции пока не поддается количественному расчету. Здесь ясно лишь, что имеет место отталкивание между адатомами ($\epsilon < 0$). Большого успеха можно добиться при расчете эффективного взаимодействия в случае физической адсорбции [41]. При этом можно полагать (в первом приближении), что частицы «не теряют» своей индивидуальности и взаимодействуют посредством сил вандерваальсова типа и сил типа отталкивания, обусловленного перекрытием электронных оболочек (поверхность «поставляет» внешнее поле, в котором находятся адатомы, располагаясь на расстоянии 3—4 Å от нее). В зависимости от геометрии поверхности и расположения активных центров адсорбции расчет [41] приводит как к силам притяжения между адатомами ($\epsilon > 0$), так и к силам отталкивания ($\epsilon < 0$). Во всяком случае, постулируя взаимодействие между соседними адатомами интенсивности ϵ и полагая, что вклад электронной подсистемы (он существен для хемосорбции) можно рассчитывать отдельно и он не

зависит от расположения адатомов на поверхности, а зависит лишь от среднего их числа $\bar{N}_a = \theta N$, $0 \leq \theta \leq 1$ (θ в теории поверхностных явлений носит название покрытия), мы приходим к эффективному гамильтониану адсорбции [22, 39]:

$$\begin{aligned} \bar{H} = -v \sum_j \hat{n}_j - \frac{\varepsilon}{2} \sum_{j_1 \neq j_2} \hat{n}_{j_1} \hat{n}_{j_2}; \quad v = \beta^{-1} \ln (ap_0)^{1/n}; \\ a = \beta j_a^n(\beta) \exp [\beta n \mu_e(\theta)] \exp (\beta \varepsilon_0) / j_0(\beta). \end{aligned} \quad (96)$$

Здесь $j_a(\beta)$ — статистическая сумма адатома; $j_0(\beta)$ — статистическая сумма (на единицу объема) атома в газовой фазе; p_0 — внешнее давление; $\mu_e(\theta)$ — химический потенциал электронной подсистемы. Мы для определенности рассматриваем диссоциативную адсорбцию n -атомной молекулы из газовой фазы: $A_n \rightleftharpoons n [A]$. Наш подход без особых затруднений можно распространить и на случай диссоциативной адсорбции из жидкости или раствора, для чего надо лишь воспользоваться соответствующими активностями [22]. Таким образом, мы приходим к варианту модели Изинга при замене $v \rightarrow -L$, $I \rightarrow \varepsilon$ в (1). Учет корреляционных эффектов весьма существен и в случае отталкивания. Так, при $\theta \lesssim 0,1$ в квазихимической и полиномиальной аппроксимации

$$\langle \hat{n}_f \hat{n}_g \rangle \approx \theta^2 \exp (-\beta \varepsilon) \quad (97)$$

и, поскольку для хемосорбции $\beta |\varepsilon| \approx 15 \div 30$, резко уменьшается вероятность нахождения адатомов рядом, что, в свою очередь, отражается на кинетических характеристиках [19, 42]. Параметр ε может быть определен из экспериментальных данных по равновесным теплотам адсорбции [43]. Теплота адсорбции по определению есть тепло, выделяющееся при образовании монослоя: $\Delta q = q(\theta = 0) - q(\theta = 1)$. Несложно показать, что в нашей модели

$$\begin{aligned} -N_A \left. \frac{\partial \ln p}{\partial \beta} \right|_{\theta} = q(\theta, \beta, z) = \\ = nN_A \left\{ \frac{1}{n} \frac{\partial \ln a(\theta, \beta)}{\partial \beta} + \mu_e(\theta) + z\varepsilon \varphi(\varepsilon, \beta, \theta) \right\}, \end{aligned} \quad (98)$$

где $\varphi(\varepsilon, \beta, \theta)$ — довольно громоздкая функция θ , ε , β [39, 43]; N_A — число Авогадро. Однако для полной теплоты адсорбции (56) сильно упрощается и мы получаем [43]

$$\begin{aligned} \Delta Q = -nN_A [z\varepsilon + \mu_e(1) - \mu_e(0)] \equiv nN_A z |\varepsilon| + \\ + nN_A [\mu_e(0) - \mu_e(1)]. \end{aligned} \quad (99)$$

Естественно, какая-то часть ΔQ обусловлена изменением химического потенциала электронной подсистемы, но поведение ряда равновесных характеристик хемосорбции хорошо объясняется при предположении $\mu_e(0) = \mu_e(1)$ [22]. Во всяком случае, можно воспользоваться экспериментальными данными по теплотам адсорбции и определить $\varepsilon_{\text{эф}}$:

$$(\Delta Q)_{\text{эксп}} = n z N_A |\varepsilon|_{\text{эф}}; \quad |\varepsilon|_{\text{эф}} = |\varepsilon| + (\mu_e(0) - \mu_e(1))/z, \quad (99')$$

что для типичных систем в случае хемосорбции дает $|\varepsilon|_{\text{эф}} \approx 0,1 \div 0,2$ эв и $|\varepsilon|_{\text{эф}} \approx 0,01 \div 0,02$ эв для физической адсорбции.

Таким образом, ε перенормируется за счет $\Delta\mu/z = [\mu_e(0) - \mu_e(1)]/z$ — величины, которая должна быть вычислена из какой-либо квантовомеханической модели. В модели двумерного газа взаимодействующих электронов удалось найти $\mu_e(\theta)$ [40], и для $\Delta\mu$ получаем

$$\Delta\mu = -(\pi\sigma\hbar^2/m^*) [1 - (m^*/2m_e)(1 - \sqrt{8\pi a_0^2\sigma/9\pi})]. \quad (100)$$

Здесь σ и $m^* = am_e$ — плотность и эффективная масса электронов в приповерхностном слое; a_0 — постоянная двумерной решетки поверхности адсорбента; результат справедлив, если $1 \geq (m^*/2m_e)(1 - \sqrt{8\pi a_0^2\sigma/9\pi})$. Совместный анализ равновесных и кинетических экспериментальных данных K/W и V/W [42] дал для величины a значение ≥ 2 ; для адсорбции переходных металлов и газов можно ожидать гораздо больших значений; σ — величина во многом неопределенная [40], но известно, что $\sigma < 10^{15}$ эл/см². В таком случае для широкого класса систем $\Delta\mu/z \leq 0,01$ эв. Поскольку для хемосорбции (99) приводит к $|\varepsilon|_{\text{эф}} \geq 0,1$ эв, то мы можем считать, что $|\varepsilon|_{\text{эф}} \approx |\varepsilon|$. Заметим, что $(\Delta Q)_{\text{эксп}}$ измеряется с точностью 20%.

Существенную роль играет параметр эффективного взаимодействия и при анализе поведения других равновесных и кинетических характеристик адсорбции [22, 29, 42, 43]. Таким образом, любые попытки экспериментального или теоретического нахождения этого единственного параметра теории представляют несомненный интерес.

Дифракция медленных электронов при наличии на поверхности адсорбированных веществ. Перейдем теперь к изложению наших результатов по дифракции медленных электронов ($E_e \approx 10 \div 150$ эв) поверхности металлов при наличии на последней адсорбированных атомов [45—50]. Многочисленные эксперименты позволили установить, что в определенном интервале давлений и температур для $\theta = 1/2$ и $\theta = 1/3$ при рассеянии на гранях (100)

и (110) соответственно наряду с брэгговскими максимумами наблюдаются дополнительные максимумы, энергия основных и дополнительных максимумов зависит от энергии падающих электронов и дополнительные максимумы для широкого класса систем, ослабляясь по интенсивности, исчезают при $T \rightarrow \infty$, но существуют системы, где они, оставаясь локализованными, пропадают при $T = T_c$. Ниже мы постараемся пояснить, каким образом удается объяснить все перечисленные факты в рамках представлений об адсорбции, изложенных выше.

Открытая в 1927 г. Дэвиссоном и Джермером дифракция медленных электронов (ДМЭ) оказалась незаменимым методом исследования поверхностных свойств твердых тел. Последнее было осознано сравнительно недавно. В середине 60-х годов резко возрастает число экспериментальных работ по различным аспектам проблематики рассеяния электронов твердым телом. Обусловлено это, с одной стороны, прогрессом в области вакуумной технологии и в методах получения чистой поверхности, а с другой стороны — растущими потребностями техники. Общеизвестно, какое огромное значение играют поверхностные явления в технике производства полупроводников, при катализе, окислении и коррозии. Уже в первых экспериментах было отмечено значительное влияние на дифракционную картину адсорбции газов; к настоящему времени ДМЭ позволила установить ряд существенных фактов, касающихся свойств адсорбата. Медленные электроны $E_e \approx 10 \div 150$ эв, обладая длиной волны, сравнимой с постоянными решетки, проникают в глубь твердого тела на несколько атомных слоев. Настоящий обзор посвящен нашим результатам по ДМЭ при учете адсорбции [45—50]. В большинстве теоретических работ по ДМЭ обсуждается рассеяние чистыми поверхностями твердых тел; исключением являются работы [51, 52], в которых адсорбат рассматривается как одномерная система.

Развитый в [45—50] подход не только полностью подтверждает предположение о первостепенной роли корреляционных эффектов в происхождении дополнительных пятен на дифракционной картине рассеяния при наличии на поверхности адсорбированных атомов, но и позволяет оценить значение параметра взаимодействия между адатомами из экспериментов по ДМЭ, что является эффективной альтернативой обсуждавшемуся выше калориметрическому определению этого важного параметра теории поверхностных явлений.

Рассмотрим и некоторые возможности, которые предоставляют результаты [45—50] для использования экспериментальной информации о поверхностных структурах, образуемых адсорбированным газом по однородной поверхности твердого тела.

В основу выводов работ [45—47] была положена следующая общая формула для сечения рассеяния электронов на жесткой

решетке:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega} = & (2\pi)^4 m^2 \sum_{ff'} \langle \hat{t}_f \hat{t}_{f'}^* \rangle \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_f - \mathbf{R}_{f'})] + \\
 & + (2\pi)^6 m^3 \sum_{f, f' \neq f''} \langle \hat{t}_f \hat{t}_{f'}^* \hat{t}_{f''} \rangle \times \\
 & \times \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_f + i(\mathbf{p}'\mathbf{R}_{f'} - \mathbf{ip}\mathbf{R}_{f''})] \times \\
 & \times \exp[-ip|\mathbf{R}_{f'} - \mathbf{R}_{f''}|] |\mathbf{R}_{f'} - \mathbf{R}_{f''}|^{-1} + \\
 & + (2\pi)^6 m^3 \sum_{f \neq f', f''} \langle \hat{t}_f \hat{t}_{f'} \hat{t}_{f''}^* \rangle \times \\
 & \times \exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}_{f''} - i(\mathbf{p}'\mathbf{R}_f - \mathbf{ip}\mathbf{R}_{f'})] \times \\
 & \times \exp[ip|\mathbf{R}_f - \mathbf{R}_{f'}|] |\mathbf{R}_f - \mathbf{R}_{f''}|^{-1} + \dots
 \end{aligned} \quad (101)$$

Здесь \mathbf{R}_f — координата f -узла решетки; $\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}$ — передача импульса рассеивающихся электронов; \hat{t}_f — матрица рассеяния электрона на f -центре:

$$\hat{t}_f = \alpha(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \hat{n}_f + \beta(\mathbf{p}, \mathbf{p}') (1 - \hat{n}_f), \quad (102)$$

где α и β — длины рассеяния занятого и свободного узлов (обсуждение и конкретные формулы приведены в [45—47]). Угловые скобки в (101) означают обычное статистическое усреднение с гамильтонианом адсорбции (96), суммирование ведется по узлам решетки в первом слагаемом и по всем парам ближайших соседей во втором слагаемом. Насколько существен вклад колебаний решетки, проанализировано нами в [47]: они приводят к обычной перенормировке сечения за счет фактора Дебая — Валлера, но учет их не меняет выводов, обсуждаемых ниже. Поверхностные плазмоны приводят к равномерному фону в дифракционной картине, и их учет также не меняет результатов, обсуждаемых ниже [48].

Для случая рассеяния электронов одномерной периодической структурой использование точных результатов для корреляторов, фигурирующих в (101) и полученных в [7, 8], при учете лишь однократного (в терминологии [13]) рассеяния [в (101) оставлялось только первое слагаемое] позволило сделать вывод, что кроме обычных брэгговских максимумов, характеризующихся индексом n , $n = 0, 1, 2, \dots$, которые возникают и при рассеянии на идеальной одномерной структуре, появляются дополнительные максимумы с индексом $n + 1/2$. Происхождение их связано с адсорбтом. Этот результат может быть использован при интерпретации экспериментов по ДМЭ квазиодномерными системами (полимерами).

В случае двумерной квадратной решетки (число ближайших соседей $z = 4$, $d = 2$) кроме брэгговских максимумов, имеющих индексы (m, n) , на дифракционной картине появляются допол-

нительные пятна с координатами $(m + 1/2, n + 1/2)$, обусловленные наличием на поверхности адсорбированного вещества. Для двумерной треугольной решетки ($z = 6, d = 2$) в каждой области $(m < x < m + 1, n < y < n + 1)$ появляются уже два дополнительных пятна с индексами $(m + 1/3, n + 2/3)$, $(m + 2/3, n + 1/3)$. В последних двух случаях, естественно, приходилось использовать выражения для корреляторов, фигурирующих в (101) в аппроксимациях, с которых речь шла выше. Отметим, что все эти выводы обусловлены появлением в (101) дополнительных слагаемых типа

$$\left. \begin{aligned} d=1, z=2: \delta\sigma &\sim -\theta^2 [1 - \exp(-\beta|\varepsilon|)] \cos \Phi; \\ d=2, z=4: \delta\sigma &\sim -\theta^2 [1 - \exp(-\beta|\varepsilon|)] (\cos \Phi + \cos \Phi'); \\ d=2, z=6: \delta\sigma &\sim -\theta^2 [1 - \exp(-\beta|\varepsilon|)] \times \\ &\quad \times [\cos \Phi + \cos \Phi' + \cos(\Phi - \Phi')], \end{aligned} \right\} (103)$$

адсорбционное происхождение которых очевидно [45, 46].

Чтобы выяснить, каким поверхностным структурам, образующимся при адсорбции, соответствуют рассмотренные выше дифракционные картины для двух типов решеток, воспользуемся правилом, предложенным в работе [54] (см. также [55]). Согласно этим работам, можно ввести две матрицы \hat{A} и \hat{G} , связанные соотношением

$$\hat{A} = \hat{G}^{-1}, \quad (104)$$

причем если в качестве столбцов матрицы \hat{G} взяты координаты пятен, имеющих индексы меньше единицы, то матрица \hat{A} дает координаты базисных векторов поверхностной структуры, соответствующей данной дифракционной картине. В рассмотренном выше случае квадратной решетки полная дифракционная картина может быть получена с помощью векторов $(1/2, 1/2)$ и $(1/2, -1/2)$ и, следовательно, матрицы \hat{G} и \hat{A} имеют вид

$$\hat{G} = \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 \end{vmatrix}; \quad \hat{A} = \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix}.$$

Матрица \hat{A} может быть построена из векторов $(\bar{1} \ 1)$ и $(1 \ 1)$, являющихся базисными трансляционными векторами поверхностной структуры S (2×2).

Для треугольной решетки дифракционная картина может быть получена с помощью векторов $(1 \ 0)$, $(0 \ 1/3)$. Здесь матрицы G и \hat{A} даются выражениями

$$\hat{G} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/3 \end{vmatrix}; \quad \hat{A} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{vmatrix}.$$

Матрица \hat{A} определяет трансляционные векторы (10) и (03) поверхностной структуры (3×1) .

Структура $C (2 \times 2)$ на квадратной решетке образуется, например, при адсорбции H на W (100), N на W (100), CO на Ni (100), Bi на Cu (100) [56].

Структура (3×1) на треугольной решетке наблюдалась, например, при адсорбции O на Nb (110) еще в 30-х годах. Следует отметить, что поверхность Nb (110) несколько отличается от решетки из правильных треугольников, рассмотренной выше. Но нетрудно показать, что учет анизотропии взаимодействия приводит лишь к некоторому смещению дополнительных пятен.

Перейдем теперь к вопросу о нахождении параметра эффективного взаимодействия между адатомами из экспериментальных данных по ДМЭ. Как указывалось выше, здесь надо различать два случая: 1) интенсивность дополнительного пятна размывается с ростом температуры и полное исчезновение пятна происходит при $T \rightarrow \infty$; 2) пятно остается строго пространственно-локализованным, пропадая при некоторой, характерной для данной системы адсорбат — адсорбент $T = T_c$.

В первом случае несложно показать, что эффективное взаимодействие может быть найдено из измерений интенсивности M_1 и M_2 одного из дополнительных пятен при температурах T_1 и T_2 соответственно:

$$\left. \begin{aligned} d=2, z=4: & (\beta_2 - \beta_1) \varepsilon = \ln [M_1/M_2]; \\ d=2, v=6: & 3 [M_1 \exp(\beta_2 \varepsilon) - M_2 \exp(\beta_1 \varepsilon)] = 5 (M_1 - M_2). \end{aligned} \right\} (105)$$

При получении (105) был использован тот факт, что образуется устойчивая в определенном интервале температур и давлений дифракционная картина для структуры $C (2 \times 2)$ при $\theta = 0,5$, а для (3×1) при $\theta = 1/3$.

Зависимость интенсивности дополнительных пятен от температуры при адсорбции на квадратной решетке, даваемая уравнением (105), хорошо согласуется с экспериментальными данными по измерению температурной зависимости интенсивности пятна $(1/2, 1/2)$ при адсорбции Bi на Cu (100) (см. последнюю из работ [56]). Для высоких температур формулы (105) должны быть изменены с учетом перенормировки сечения рассеяния за счет фактора Дебая — Валлера [47].

Второй случай, называемый нами критическим рассеянием [50], можно рассмотреть с помощью некоторого искусственного приема, модифицируя парный коррелятор в (1) и используя аналогичную систему с гамилтоном адсорбции (2) при $\varepsilon < 0$ системе антиферромагнитного типа. Достигается это введением двух подрешеток, одна из которых при $T = 0$ полностью занята ($\theta = 1$), вторая — пуста ($\theta = 0$). Используя для такой трансфор-

мированной системы точные результаты для параметра порядка Онсагера — Янга, после несложных преобразований получаем следующее выражение для эффективного взаимодействия через критическую температуру:

$$|\varepsilon| = 2 \operatorname{arsh}(\sqrt{2} + 1) \beta_c^{-1}, \quad \beta^{-1} = k_B T. \quad (106)$$

Заметим в связи с этим, что в обоих случаях полное упорядочение (при $\theta = 1/2$) достигается лишь при $T = 0$. По этой причине, по нашему мнению, надо говорить о дифракционной картине $C(2 \times 2)$, а не о дифракционной структуре $C(2 \times 2)$. Используя (106) при анализе адсорбции Н на W (100) ($T_c = 550^\circ \text{K}$ [57]), получили $|\varepsilon| \approx 0,145 \text{ эв}$, что прекрасно согласуется с калориметрически найденным перепадом теплоты адсорбции $\Delta Q = 2z |\varepsilon| N_A \approx 26,7 \text{ ккал/моль}$ [22, 43] ($\Delta Q_{\text{эксп}} \approx 26 \text{ ккал/моль}$).

Учет второго порядка теории возмущений [47] — двукратного рассеяния — дал возможность описать зависимость интенсивности дифракционных максимумов от энергии рассеивающихся электронов, наблюдаемую в многочисленных экспериментах. Согласно [47], для каждого данного направления, характеризуемого координатами (x, y) , интенсивность дифракции как функции энергии электронов кроме обычных максимумов, определяемых условием

$$pd_0/2\pi = (m^2 + n^2)^{1/2} \quad (107)$$

(где p — импульс рассеивающихся электронов; d_0 — период решетки; m, n — целые числа, интерпретируемые часто с помощью так называемого построения Эвальда и наблюдающиеся и в случае рассеяния чистой поверхностью), имеет дополнительные максимумы при

$$pd_0/2\pi = [(x + m)^2 + (y + n)^2]^{1/2}. \quad (108)$$

При получении (107), (108) мы для простоты ограничились случаем нормального падения электронов. Обобщение на произвольный угол падения тривиально и сводится к замене $x \rightarrow x - x_0$, $y \rightarrow y - y_0$.

Возникновение при воздействии газов на чистую поверхность металлов дополнительных максимумов у интенсивности дифракции как функции энергии рассеивающихся электронов экспериментально установлено еще Руппом [58]. Для направления, характеризующегося, например, индексами $(1/2, 0)$, из (8) получим, что дополнительные максимумы возникают при

$$pd_0/2\pi = [(m + 1/2)^2 + n^2]^{1/2}. \quad (109)$$

Этим можно объяснить наблюдающиеся в [58] добавочные максимумы полуцелого порядка. Поскольку мы обсуждаем ситуацию

на квадратной решетке, а в работах [58] исследовалась дифракция на плоскости (111), то, естественно, можно говорить лишь о качественном согласии и вопрос этот нуждается в дополнительной экспериментальной проверке.

Из (108) видно также, что дифференциальное сечение рассеяния как функция x и y обращается в бесконечность на окружностях

$$(pd_0/2\pi)^2 = (x + m)^2 + (y + n)^2 \quad (110)$$

радиуса $pd_0/2\pi$ с центрами в точках брэгговских максимумов $(-m, -n)$. При этом если $pd_0/2\pi > 1$, то окружности могут пересекаться. В точках пересечения интенсивность дифракции будет особенно велика, и эти точки естественно отождествить с пятнами на дифракционной картине. Изменение энергии рассеивающихся электронов, эквивалентное изменению радиуса окружностей (110), вызывает изменение числа таких пятен и их местоположения. Влияние изменения энергии электронов на вид дифракционной системы наблюдалось на опыте. Так как тип поверхностной структуры, очевидно, не зависит от энергии электронов, то такое изменение дифракционной картины не связано с изменением типа поверхностной структуры. Полученное противоречие с правилом, сформулированным в [54, 55], указывает на ограниченную применимость последнего: оно, во всяком случае, подразумевает фиксированность энергии электронов. Это, однако, не должно служить поводом для пессимизма: большинство экспериментов проводится в условиях, когда правилом этим пользоваться можно (см. обзор [55]).

Нам удалось в квазихимическом приближении для корреляторов, фигурирующих в (101), проанализировать эффекты, возникающие в рассеянии при учете многократного рассеяния [49], — эти члены в (101) не выписаны. Для случая квадратной решетки и половинного покрытия $\theta = 1/2$, а также низких температур оказалось, что адсорбция обуславливает появление максимумов полуполого порядка у основных пятен. Это согласуется с результатами ДМЭ для водорода на никеле, а также с результатами других многочисленных экспериментов, в которых интенсивность основных пятен обнаруживала тонкую структуру.

Таким образом, развитая в [45—50] теория дифракции медленных электронов на однородной поверхности при наличии на ней адсорбированных частиц, основанная на простом варианте квантостатистической теории адсорбции [22, 39], позволила количественно объяснить ряд экспериментально установленных фактов для ДМЭ и впервые найти параметр взаимодействия между адатомами, находящимися на соседних активных центрах, — важнейший параметр теории поверхностных явлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onsager L. «Phys. Rev.», 1944, v. 65, p. 117; Kaufman B., Onsager L. «Phys. Rev.», 1949, v. 76, p. 1244.
2. Паташинский А. З., Покровский В. Л. «ЖЭТФ», 1964, т. 46, с. 904; Widom B. «J. Chem. Phys.», 1965, v. 43, p. 3892; Каданова Л. В. кн.: Квантовая теория поля и физика фазовых переходов. М., «Мир», 1975.
3. Вилсон К., Когут Д. Ренормализационная группа и ϵ -разложения. Пер. с англ. М., «Мир», 1975.
4. Боголюбов Н. Н., Тябликов С. В. «Докл. АН СССР. Сер. физ.», 1959, т. 136, с. 53.
5. Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма. М., «Наука», 1965.
6. Newell G. F., Montroll E. W. «Revs Mod. Phys.», 1953, v. 25, p. 253; Green H. S., Hurst C. A. Order Disorder Phenomena. London — N.Y. — Sydney, Interscience, 1964.
7. Тябликов С. В., Федянин В. К. «ФММ», 1967, т. 23, № 2, с. 193.
8. Федянин В. К. В кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля. Под ред. Н. Н. Боголюбова. М., «Наука», 1973.
9. Боголюбов Н. Н. Препринт ОИЯИ Д-781. Дубна, 1961.
10. Садовников Б. И., Федянин В. К. «ТМФ», 1973, т. 16, N 3, с. 368.
11. Федянин В. К. «ФММ», 1969, т. 28, N 2, с. 217; «Phys. Lett. A», 1969, v. 29, p. 40.
12. Федянин В. К. «ТМФ», 1971, т. 7, с. 241; «Phys. Lett. A», 1971, v. 34, p. 6.
13. Федянин В. К. «ФММ», 1968, т. 26, N 6, с. 968.
14. Федянин В. К. Метод корреляционных функций в модели Изинга. Тарту, Изд-во Тартусского ун-та, 1971.
15. Федянин В. К. В кн.: Труды Международной конференции по магнетизму МГМ—73. Т. 2. М., «Наука», 1974, с. 1948.
16. Товбин Ю. К., Федянин В. К. «ТМФ», 1975, т. 24, № 1, с. 129.
17. Хилл Т. Статистическая механика. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
18. Тябликов С. В., Федянин В. К. «ФММ», 1967, т. 23, N 6, с. 999; 1968, т. 26, N 4, с. 589.
19. Федянин В. К. Доклад на IV совещании по статистической механике. Львов, 1972; «Chem. Phys. Lett.», 1973, v. 113, p. 100; Гавриленко Г. М., Морозова С. К., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ P17-10644. 1977.
20. Gavrilenko G. M., Morozova S. K., Fedyanin V. K. Communication JINR E17-10975. Dubna, 1977.
21. Федянин В. К. «Докл. АН СССР. Сер. физ.», 1971, т. 191, № 6.
22. Федянин В. К. В кн.: Труды первой Всесоюзной конференции по теории жидкости. Л., Изд-во Ленинградского ун-та, 1972, с. 25.
23. Загребнов В. А., Федянин В. К. «ТМФ», 1972, т. 10, № 1, с. 127; «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1972, т. 36, N 7, с. 1390.
24. Загребнов В. А., Федянин В. К. Препринт ИТФ-73-1578. Киев, 1973.
25. Girardean M. D., Mazo R. M. «Advances Chem. Phys.», 1973, v. 24, p. 188.
26. Fowler R. H., Guggenheim E. A. Statistical Thermodynamics. Cambridge, 1939, ch. 8, 13.
27. Guggenheim E. A. Mixtures. L., Clarendon press, 1952; Guggenheim E. A. Applications of Statistical Mechanics. L., Clarendon press, 1966.
28. Муто Т., Такаги Ю. Теория явления упорядочения в сплавах. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
29. Лесник А. Г. Модели межатома взаимодействия в статистической теории сплавов. М., Физматгиз, 1962.
30. Федянин В. К. «Физика и химия твердого тела», 1971, вып. 1, с. 5.
31. Сушкова О. О., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ P4-8952. Дубна, 1975.
32. Сушкова О. О., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ P4-8953. Дубна, 1975.

33. Сушкова О. О., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ Р17-8359. Дубна, 1975.
34. Сушкова О. О., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ Р17-9360. Дубна, 1975.
35. Сушкова О. О., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ Р17-9361. Дубна, 1975.
36. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М., Физматгиз, 1958.
37. Cowley J. M. «Phys. Rev.», 1960, v. 77, p. 667; v. 120, p. 1968; «Advances High Temperature Chem.», 1971, v. 3, p. 35.
38. Gilat G., Dolling G. «Phys. Rev. A», 1965, v. 138, p. 1053.
39. Федянин В. К. «ЖФХ», 1970, т. 44, N 2, с. 495; 1971, т. 45, № 11, с. 2867; 1972, т. 46, № 1, с. 119.
40. Тимашев С. Ф., Федянин В. К. «ФММ», 1970, т. 30, N 4, с. 713; «Докл. АН СССР. Сер. физ.», 1970, т. 191, № 6, с. 1333; «ФТТ», 1971, т. 13, с. 1196.
41. Федянин В. К. «ЖФХ», 1973, т. 47, № 5, с. 1287.
42. Товбин Ю. К., Федянин В. К. «ФТТ», 1975, т. 17, с. 1511.
43. Федянин В. К. «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, с. 1391; 1971, т. 12, с. 1353.
45. Мозольков А. Е., Федянин В. К. «Докл. АН СССР. Сер. физ.», 1974, т. 219, с. 393.
46. Мозольков А. Е., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ Р17-9530. Дубна, 1976.
47. Мозольков А. Е., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ Р17-9531. Дубна, 1976.
48. Мозольков А. Е., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ Р17-9532. Дубна, 1976.
49. Мозольков А. Е., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ Р17-9934. Дубна, 1976.
50. Мозольков А. Е., Федянин В. К. Препринт ОИЯИ Р17-9935. Дубна, 1976.
51. Carrol C. E. «Surface Sci.», 1972, v. 32, p. 119.
52. Duke C. V., Liebsch A. «Phys. Rev.», 1974, v. 139, p. 1126, 1150.
53. Beeby J. L. «J. Phys. C», 1968, v. 1, p. 82.
54. Park R. L., Madden H. H., Jr. «Surface Sci.», 1968, v. 11, p. 188.
55. Somorjai G. A., Farrel H. H. «Advances Chem. Phys.», 1971, v. 20, p. 215.
56. Estrup P. J., Anderson J. «J. Chem. Phys.», 1966, v. 45, p. 2254; 1967, v. 46, p. 567; «Surface Sci.», 1967, v. 8, p. 101; Onchi M., Farnsworth H. E. «Surface Sci.», 1968, v. 11, p. 203; Detamare F., Phead C. E. Ibid., 1973, v. 35, p. 172.
57. Наумовец А. Г., Федорус А. Г. «Письма в ЖЭТФ», 1969, т. 10, с. 11; Schmidt L. D. In: Interaction on Metal Surfaces. Berlin — Heidelberg — N.Y., Springer-Verlag, 1975.
58. Rupp E. «Z. Electrochem.», 1929, Bd 35, S. 586; «Ann. Phys.», 1930, v. 5, p. 453.