объяснить тем, что с уменьшением общего числа sd -электронов увеличивается площадь дырочных участков поверхности Ферми, что приводит к изменению характера проводимости, т. е. изменяется соотношение между $n_{\text{эфф}}$ — эффективным числом, μ — подвижностью электронов и дырок, определяющих величину постоянной Холла R_0 .

Анализ знаков R_S и Q_S показывает, что все исследованные сплавы попадают в четвертую строку табл. 1, из чего можно сделать вывод, что характер поляризации НТ существенно не изменяется при переходе от Fe к Co, а также при легировании сплава FeCo марганцем и никелем и при переходе порядок — беспорядок. При $M_z < 0$ результирующий спиновый момент НТ ориентирован противоположно общей намагниченности сплава. Полученный результат согласуется с работой [8], где по данным дифракции поляризованных нейтронов получен отрицательный спиновый момент НТ в сплаве FeCo, абсолютная величина которого при разупорядочении возрастает. Принимая это во внимание, а также то, что основными носителями аномального тока Холла в наших сплавах являются дырки (согласно табл. 1), можно объяснить возрастание R_S с концентрацией марганца двумя факторами — ростом отрицательной поляризации НТ и увеличением площади дырочных участков поверхности Ферми в общую проводимость.

Таким образом, на основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что в сплавах системы Fe—Co носители тока поляризованы, причем их суммарный спиновый момент направлен против общей намагниченности. Если при легировании никелем характер проводимости не изменяется, то при легировании марганцем наблюдается изменение характера проводимости, что, видимо, связано с появлением свободных состояний в бывшей заполненной d -подполосе. В разупорядоченных сплавах влияние марганца на изменение характера проводимости проявляется сильнее, при этом поляризация НТ остается отрицательной. Представляет интерес различие в поведении концентрационной зависимости исследованных коэффициентов в сплавах II {Fe(CoMn)} и III {(FeMn)Co} групп.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. В. Вонсовский. Магнетизм. М., Наука, 1971. [2] В. Я. Гамлицкий, О. А. Гурковский, В. И. Николаев, И. Н. Николаев, В. М. Черепанов, С. С. Якимов. ЖЭТФ, 67, 756, 1974. [3] Е. И. Кондорский. ЖЭТФ, 45, 511, 1963. [4] Е. И. Кондорский. ЖЭТФ, 55, 558, 1968. [5] С. И. Кокотов, Б. С. Зенин. Физика твердого тела. Сб. ст., Владивосток, 1973. [6] Б. Г. Лященко, Д. Ф. Литвин, Ю. Г. Абов. Кристаллография, 6, 553, 1961. [7] Е. И. Мальцев, В. И. Гоманьков, Б. Н. Мохов, И. М. Пузей, Н. И. Ногин. ФММ, 40, 443, 1975. [8] S. Spooner, J. W. Lynn. Magn. and Magn. Mater. 17th AIP Annu. Conf. Chicago, Part 2, New York, 1415, 1972.

Сибирский физико-технический институт
им. В. Д. Кузнецова
при Томском госуниверситете

Поступило в редакцию
18 января 1980 г.

УДК 536.758

Г. С. БОКУН

СОГЛАСОВАННОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА С ТЕРМИЧЕСКИМ И КАЛОРИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМИ СОСТОЯНИЯ В СТАТИСТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ УСЛОВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

В случае многокомпонентных систем строится процедура приближенного определения коррелятивных функций, приводящая к термодинамически непротиворечивым значениям не только для давления и внутренней энергии, но и для химических потенциалов. Требование термодинамической согласованности всех этих величин получено в виде единого условия, эквивалентного условию интегрируемости соотношения Гиббса — Гельмгольца для внутренней энергии системы, и обеспечивается вследствие внесения названных условий интегрируемости в процедуру замыкания бесконечной цепочки уравнений для коррелятивных функций.

Ранее было показано, что аппроксимация потенциалов средних сил в методе коррелятивных функций условных распределений удовлетворяет требованию согласованности конечных результатов статистических расчетов, приводящих к термическому и калорическому уравнениям состояния [1, 2]. Последнее имеет место при замыкании исходной бесконечной цепочки уравнений, определяющих коррелятивные функции, на произвольном уровне [3, 4].

При обобщении теории на смеси проблема согласованности расширяется, накладывая дополнительные требования на приближенно найденные коррелятивные функции. Это связано с необходимостью согласования результатов по химическим потенциалам, полученным путем дифференцирования свободной энергии и рассчитанным непосредственно по младшим коррелятивным функциям.

В методе условных распределений весь объем V разделен на ячейки, число которых равно общему числу частиц в системе. В таком подходе удобно рассматривать не сами химические потенциалы, а их разность:

$$\mu_{a_2} - \mu_{a_1} = -(\partial f / \partial n_{a_i})_{v, \theta}; \quad v = V/N, \quad (1)$$

выражение для которой подразумевает сохранение общего числа частиц N . Здесь и далее в выражениях для конфигурационного интеграла Q_N и свободной энергии f множитель, связанный с парадоксом Гиббса, опускается. При этом вместо химических потенциалов μ_α^* имеются в виду перенормированные величины $\mu_\alpha = \mu_\alpha^* - \theta \ln n_\alpha$, $\alpha = a_1, a_2$; $n_\alpha = N_\alpha/N$; $N = N_{a_1} + N_{a_2}$; $\theta = \kappa T$, κ — постоянная Больцмана; T — температура;

$$f = -\theta N^{-1} \ln Q_N.$$

С другой стороны, разность между химическими потенциалами компонентов бинарной системы можно выразить через двухчастичные коррелятивные функции трехкомпонентной разбавленной системы со специфически выбранным третьим компонентом. Так, комбинируя параметры δ , характеризующие индивидуальные свойства частиц, по правилу

$$\delta_{a_3} = \xi \delta_{a_2} + (1 - \xi) \delta_{a_1}, \quad (2)$$

представим (1) в случае F_{11} -приближения [1] в виде

$$\mu_{a_1} - \mu_{a_2} = -\frac{N}{N_{a_3}} \sum_{\alpha, \beta = a_1, a_2}^{a_3} \sum_{j=1}^N \int_{v_1} \int_{v_j} \left(\int_0^1 \frac{\partial \Phi_{\alpha\beta}^{1j}}{\partial \xi} F_{11}^{(1)}(q_\alpha^1, q_\beta^j) d\xi \right) dq_\alpha^1 dq_\beta^j, \quad (3)$$

где $\alpha, \beta = a_1, a_2, a_3$; $\Phi_{\alpha\beta}^{1j}$ — межмолекулярный потенциал.

Для установления взаимного соответствия соотношений (1) и (3) в приближении потенциалов средних сил используем соответствующие выражения для унарной и бинарной функций распределения n -компонентной системы [1]

$$F_{11}(q_\mu^1) = \frac{n_\mu}{Q_\mu} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^N \varphi_{1j}(q_\mu^1) \right\}, \quad (4)$$

$$F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i) = \frac{P_{\mu\nu}^{1i}}{Q_{\mu\nu}^{1i}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{j=1, i}^N (\varphi_{1j}(q_\mu^1) + \varphi_{1j}(q_\nu^i)) \right] \right\} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi(q_\mu^1, q_\nu^i) \right\}. \quad (5)$$

Здесь

$$Q_\mu = \int_{v_1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^N \varphi_{1j}(q_\mu^1) \right\} dq_\mu^1, \quad (6)$$

$$Q_{\mu\nu}^{1i} = \int_{v_1} \int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(q_\mu^1, q_\nu^i) + \sum_{j=1, i}^N (\varphi_{1j}(q_\mu^1) + \varphi_{1j}(q_\nu^i)) \right] \right\} dq_\mu^1 dq_\nu^i. \quad (7)$$

Потенциалы средних сил удовлетворяют системе уравнений, следующей из интегральной связи между младшими и старшими функциями распределения

$$F_{11}(q_\mu^1) = \sum_{\nu=a_1, a_2}^{a_3} \int_{v_i} F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i) dq_\nu^i. \quad (8)$$

Коэффициенты $P_{\mu\nu}^{1i}$, имеющие очевидный вероятностный смысл, удовлетворяют n нормировочным соотношениям:

$$n_\mu = \sum_{\nu=a_1, a_2}^{a_3} \int_{v_i} \int_{v_1} F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i) dq_\nu^i dq_\mu^1. \quad (9)$$

Для проверки соотношений (1), (3) в приближении (5) необходимо выполнить дифференцирование по различным параметрам. Для этого удобно ввести оператор дифференцирования, который может принимать вид одной из следующих производных:

$$\hat{L} = \partial / \partial n_\alpha; \quad \hat{L} = \partial / \partial \xi; \quad \hat{L} = \partial / \partial \theta.$$

Поддействовав им на (8) с учетом (4) — (7), находим:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\mu, \nu=a_1}^{a_n} \int_{\vartheta_1} \int_{\vartheta_i} \left(-\hat{L} \frac{1}{\theta} \Phi(q_\mu^1, q_\nu^i) \right) F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i) dq_\mu^1 dq_\nu^i = \sum_{\mu=a_1}^{a_n} 2n_\mu \hat{L} \ln Q_\mu +$$

$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{\mu, \nu=a_1}^{a_n} P_{\mu\nu}^{1i} \hat{L} \ln (\gamma_{\mu\nu}^{1i} / X_{\mu\nu}^{1i}), \quad (10)$$

$$\gamma_{\mu\nu}^{1i} = Q_{\mu\nu}^{1i} / Q_\mu Q_\nu; P_{\mu\nu}^{1i} = n_\nu n_\mu \cdot X_{\mu\nu}^{1i}.$$

В соответствии с тем, что левая часть (10) должна быть полной производной, на правую часть этого выражения накладывается условие интегрируемости [5]

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\mu, \nu=a_1}^{a_n} \ln (\gamma_{\mu\nu}^{1i} / X_{\mu\nu}^{1i}) \hat{L} P_{\mu\nu}^{1i} = 0. \quad (11)$$

Положим далее в (10) $\hat{L} = \partial/\partial\xi$ и проинтегрируем левую и правую части по переменной ξ от нуля до единицы. Преобразуя полученный результат с учетом того, что при $\xi = 0$ и $\xi = 1$ функционалы Q_μ и $\gamma_{\mu\nu}^{1i}$ переходят в соответствующие значения для бинарных систем, и снова учтя (10) при $\hat{L} = \partial/\partial n_\alpha$, получим:

$$\frac{1}{n_{a_3}} \sum_{i=1}^N \sum_{\mu, \nu=a_1}^{a_3} \int_{\vartheta_1} \int_{\vartheta_i} dq_\mu^1 dq_\nu^i \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \xi} \Phi(q_\mu^1, q_\nu^i) F_{11}^{(1)}(q_\mu^1, q_\nu^i) d\xi =$$

$$= \frac{\partial}{\partial n_{a_1}} \theta \left(\sum_{\mu=a_1}^{a_3} n_\mu \ln Q_\mu + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\mu, \nu=a_1}^{a_3} P_{\mu\nu}^{1i} \ln (\gamma_{\mu\nu}^{1i} / X_{\mu\nu}^{1i}) \right). \quad (12)$$

Правая часть (12) как раз и совпадает с выражением (1), левая часть служит определением химических потенциалов через бинарные функции распределения. Следовательно, оба способа вычисления химических потенциалов в приближении (5) согласованы. Кроме того, соответствие выражения в скобках правой части (12)

со свободной энергией, определяемой из (10) для $\hat{L} = \partial/\partial\theta$ на основании соотношения Гиббса — Гельмгольца, отражает согласованность расчетов химических потенциалов и внутренней энергии. В свою очередь, имеющая место согласованность между энергией и давлением [2, 3] показывает, что аппроксимация потенциалов средних сил в методе условных распределений приводит к термодинамически непротиворечивым значениям всех термодинамических потенциалов, выражаемых через бинарные функции распределения.

Автор выражает благодарность профессору Л. А. Ротту, доцентам В. С. Вихренко и И. И. Наркевичу за помощь и полезные дискуссии при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Л. А. Ротт. Статистическая теория молекулярных систем. М., Наука, 1979.
 [2] Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич, Л. А. Ротт. Изв. вузов СССР, Физика, № 1, 102, 1975. [3] V. S. Vikhrenko, G. S. Bokun. Physica, 90A, 578, 1978. [4] V. S. Vikhrenko, G. S. Bokun, M. J. Kulak. Physica, 96A, 1980.
 [5] Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич, Л. А. Ротт. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук, № 4, 1980.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
8 февраля 1980 г.,
в окончательном варианте —
14 апреля 1980 г.

УДК 537.533.2

В. М. БЕНЦА, А. А. СПЕСИВЫХ, А. В. БОГДАНОВА

ФОТОЭМИССИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Tl_3As_4

Полупроводниковые соединения типа $A^{III}-B^V-C^VI$ имеют широкие перспективы практического использования в технике. Особый интерес представляют тройные соединения на основе таллия, мышьяка и серы или селена. В частности, Tl_3As_4 благодаря высокому значению коэффициента акустооптического качества ($M_2 = 300 \cdot 10^{-18} \text{ с}^3/\text{г}$), низким значениям поглощения ультразвука (1,1 дБ/см при