第 32 卷 第 7 期 物 理 学 报 Vol. 32, No. 7
1983 年 7 月 ACTA PHYSICA SINICA Jul., 1983

二维二元替换式系统的统计理论

杜宜瑾 严祖同 陈立泉
(安徽师范大学物理系)

1982 年 7 月 6 日收到

提 要

本文利用 Collins 模型[1]研究二维二元替换式晶格系统. 计算了系统的自由能,导出了溶解度和温度关系的曲线方程,并利用相平衡条件获得了和三维二元合金相类似的相图.

一、模 型

设有 a, b 两种组元,并假定这两种原子完全无规则地在平面上按照 Collins[1] 提出的简化的 Bernal 晶格分布[2],如图 1 所示(图中画出的是各种可能配置中的一种情形).

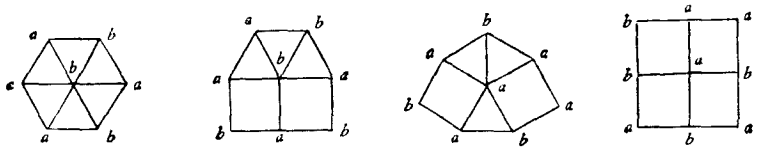

图 1 原子的配置情况

假定晶格中有 N 个原子,其中 a 原子 N_a 个, b 原子 N_b 个, a, b 组元的 r-原子的数目分别为 N_{ar} 和 N_{br} ($r = 4, 5\alpha, 5\beta, 6$), 则有

$$\begin{aligned} N &= N_a + N_b \\ &= (N_{a4} + N_{a5\alpha} + N_{a5\beta} + N_{a6}) \\ &\quad + (N_{b4} + N_{b5\alpha} + N_{b5\beta} + N_{b6}). \end{aligned} \tag{1}$$

令 $N_{ar}/N = n_{ar}$, $N_{br}/N = n_{br}$, 则

$$n_{a4} + n_{a5\alpha} + n_{a5\beta} + n_{a6} + n_{b4} + n_{b5\alpha} + n_{b5\beta} + n_{b6} = 1. \tag{2}$$

引进变量 x, y, m 和 z, 它们有下列关系:

$$\begin{aligned} &n_{5\alpha} + n_{5\beta} = x, \quad n_{5\alpha} = mx, \quad n_{5\beta} = (1 - m)x, \\ &n_4 = y, \quad n_6 = 1 - (x + y), \quad n_a = z, \quad n_b = 1 - z, \end{aligned} \tag{3}$$

式中

$$\begin{aligned} &n_a = N_a/N, \quad n_b = N_b/N, \quad n_r = n_{ar} + n_{br}. \\ &n_4 + n_{5\alpha} + n_{5\beta} + n_6 = n_{a4} + n_{a5\alpha} + n_{a5\beta} + n_{a6} + n_{b4} + n_{b5\alpha} + n_{b5\beta} + n_{b6} \\ &\qquad = 1. \end{aligned} \tag{4}$$

用上述变量形象地描绘出固态和液态的 Bernal 晶格的图景. 例如,若 $x = 0$, 则系

统处于固态;若 $x \neq 0$,则系统处于液态.

二、自 由 能

系统的自由能可以写成

$$F = U - TS, \tag{5}$$

式中 U 为系统的内能,S 为系统的熵.

假定相互吸引势只发生在最近邻的两个原子之间,并且 a,a 原子之间的为 $(-\varepsilon_{aa})$,b,b 原子间的为 $(-\varepsilon_{bb})$,a,b 原子之间的为 $(-\varepsilon_{ab})$. 为了研究系统的总相互作用势能,下面先讨论原子近邻对数.

5α-原子:

$$a,a\ \text{原子对数} = \frac{1}{2}N_{5\alpha}\cdot z\cdot 5z;\quad b,b\ \text{原子对数} = \frac{1}{2}N_{5\alpha}(1-z)\cdot 5(1-z);$$

$$a,b\ \text{原子对数} = N_{5\alpha}\cdot z\cdot 5(1-z).$$

5β-原子:

$$a,a\ \text{原子对数} = \frac{1}{2}N_{5\beta}\cdot z\cdot 5z;\quad b,b\ \text{原子对数} = \frac{1}{2}N_{5\beta}\cdot(1-z)\cdot 5(1-z);$$

$$a,b\ \text{原子对数} = N_{5\beta}\cdot z\cdot 5(1-z).$$

6-原子:

$$a,a\ \text{原子对数} = \frac{1}{2}N_{6}\cdot z\cdot 6z;\quad b,b\ \text{原子对数} = \frac{1}{2}N_{6}(1-z)\cdot 6(1-z);$$

$$a,b\ \text{原子对数} = N_{6}\cdot z\cdot 6(1-z).$$

4-原子:

$$a,a\ \text{原子对数} = \frac{1}{2}N_{4}\cdot z\cdot 4z;\quad b,b\ \text{原子对数} = \frac{1}{2}N_{4}(1-z)\cdot 4(1-z);$$

$$a,b\ \text{原子对数} = N_{4}\cdot z\cdot 4(1-z).$$

由于 a,b 原子分布的无规则性,得到系统的总相互作用势能

$$\begin{aligned}E_p = &-\frac{1}{2}\{[5(N_{5\alpha}+N_{5\beta})+6N_6+4N_4]z^2\varepsilon_{aa}\\&+[5(N_{5\alpha}+N_{5\beta})+6N_6+4N_4](1-z)^2\varepsilon_{bb}\\&+[5(N_{5\alpha}+N_{5\beta})+6N_6+4N_4]z(1-z)2\varepsilon_{ab}\}\\=&-\frac{N}{2}[6-(x+2y)][\varepsilon_{aa}z+\varepsilon_{bb}(1-z)\\&-z(1-z)(\varepsilon_{aa}+\varepsilon_{bb}-2\varepsilon_{ab})].\end{aligned} \tag{6}$$

上式中的前两项为纯组元形成替换式系统之前的能量,第三项的符号决定二维替换式晶格系统的能量是高于或低于未混合的晶格系统的能量. 如果我们再考虑原子在格点周围的热运动能量,则系统的内能为

$$\begin{aligned}\frac{U}{Nk_BT} = &-\frac{1}{2k_BT}[6-(x+2y)][\varepsilon_{aa}z+\varepsilon_{bb}(1-z)\\&-z(1-z)(\varepsilon_{aa}+\varepsilon_{bb}-2\varepsilon_{ab})]+1,\end{aligned} \tag{7}$$

式中 k_B 为玻耳兹曼常数.

熵的贡献来自两部分：其一是四种原子在平面内排列的可能方式数；其二是原子在格点附近的热运动. 即

$$S = S_{\text{config}} + S_{\text{heat}}. \tag{8}$$

为了求出 S_{config}，必须计算在平面内四种原子排列的可能方式数 W，

$$\begin{aligned} W = & \frac{N!}{N_{a4}!N_{a5\alpha}!N_{a5\beta}!N_{a6}!N_{b4}!N_{b5\alpha}!N_{b5\beta}!N_{b6}!} \\ & \cdot (n_4 + n_{5\alpha})^{(4N_4+N_{5\alpha})/2} \cdot (n_{5\alpha} + n_{5\beta})^{(2N_{5\alpha}+4N_{5\beta})/2} \\ & \cdot (n_4 + n_{5\alpha} + n_{5\beta})^{(4N_4+2N_{5\alpha}+2N_{5\beta})/2} \\ & \cdot (n_{5\alpha} + n_{5\beta} + n_6)^{(2N_{5\alpha}+N_{5\beta}+6N_6)/2}. \end{aligned} \tag{9}$$

利用 $S_{\text{config}} = k_B \ln W$ 及斯特令公式，由(3)式和(9)式得

$$\begin{aligned} \frac{S_{\text{config}}}{Nk_B} = & -y\ln y - mx\ln(mx) - (1-m)x\ln[(1-m)x] \\ & - [1-(x+y)]\ln[1-(x+y)] + \frac{1}{2}(4y+mx)\ln(y+mx) \\ & + (2-m)x\ln x + (x+2y)\ln(x+y) \\ & + \frac{1}{2}[6+(m-5)x-6y]\ln(1-y) - z\ln z \\ & - (1-z)\ln(1-z). \end{aligned} \tag{10}$$

考虑到原子在格点附近的热运动，有[3]

$$\begin{aligned} \frac{S_{\text{heat}}}{Nk_B} = & z\ln\left(\frac{2\pi M_a k_B T}{h^2}\right) + (1-z)\ln\left(\frac{2\pi M_b k_B T}{h^2}\right) \\ & + \ln(2\sqrt{3}\alpha^2\sigma^2) + \ln[1+c(x+2y)] \\ & + 1, \end{aligned} \tag{11}$$

式中 M_a 和 M_b 分别表示 a 原子和 b 原子的质量.

将(7)，(10)，(11)式代入(5)式，得到系统的自由能为 F，且有

$$\begin{aligned} f = & \frac{F}{Nk_B T} \\ = & y\ln y + mx\ln(mx) + (1-m)x\ln[(1-m)x] \\ & + [1-(x+y)]\ln[1-(x+y)] - \frac{1}{2}(4y+mx)\ln(y+mx) \\ & - (2-m)x\ln x - (x+2y)\ln(x+y) \\ & - \frac{1}{2}[6+(m-5)x-6y]\ln(1-y) + z\ln z \\ & + (1-z)\ln(1-z) - \ln(2\sqrt{3}\alpha^2\sigma^2) \\ & - \ln[1+c(x+2y)] - z\ln\left(\frac{2\pi M_a k_B T}{h^2}\right) \end{aligned}$$

$$-(1-z)\ln\left(\frac{2\pi M_b k_B T}{h^2}\right)$$

$$-\frac{1}{2k_B T}[6-(x+2y)][\varepsilon_{aa}z+\varepsilon_{bb}(1-z)-z(1-z)\varepsilon], \tag{12}$$

式中 $\varepsilon=\varepsilon_{aa}+\varepsilon_{bb}-2\varepsilon_{ab}$，它为混合能.

三、溶解度和温度的关系

当混合能 $\varepsilon>0$ 时，即对于相异原子间的引力小于相同原子间引力的情形，两种原子只具有有限的相互溶解度，或者在极端情形下，完全互不溶解；当混合能 $\varepsilon<0$ 时，即相异原子间的引力大于相同原子间的引力的情形，它们具有无限的相互溶解度. 在前一种情形下，溶解度显著地依赖于温度. 下面讨论这种依赖关系.

应用平衡条件

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_T=0, \tag{13}$$

将(12)式代入上式，则得在温度 T 时，二维二元替换式晶格系统中，a 原子的组分 z 应满足的方程为

$$\frac{z}{1-z}=A\exp\left\{\frac{1}{2k_B T}[6-(x+2y)][\varepsilon_{aa}-\varepsilon_{bb}-(1-2z)\varepsilon]\right\}, \tag{14}$$

式中 $A=M_a/M_b$ 为两种原子的质量比.

假若 $\varepsilon_{aa}=\varepsilon_{bb}$，且 $A=1$，则

$$\frac{z}{1-z}=\exp\left\{\frac{-\varepsilon}{2k_B T}[6-(x+2y)](1-2z)\right\}. \tag{15}$$

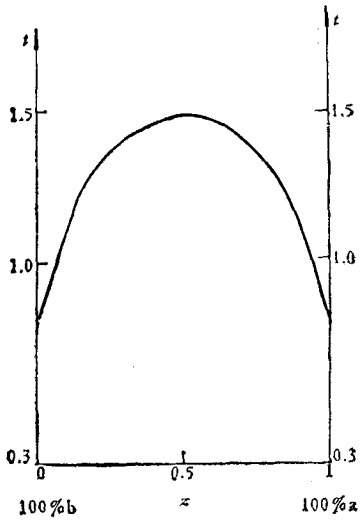

图 2 由(15)式计算得到的溶解度和温度的关系 ($\varepsilon>0$ 时情形)

若令 $t=k_B T/\varepsilon$，则上式成为

$$\frac{z}{1-z}=\exp\left\{\frac{-1}{2t}[6-(x+2y)](1-2z)\right\}. \tag{16}$$

在浓度很小时，$z\ll 1$，上式简化为

$$z=\exp\left\{-\frac{1}{2t}[6-(x+2y)](1-2z)\right\}. \tag{17}$$

(14)—(17) 式均表示二元替换式晶格系统的饱和溶解度和温度之间的关系.

为了对上述关系作进一步阐述，可由(16)式作出 t-z 曲线. 图 2 是根据当 $x=0$，$y=0$ (这时系统处于全部由 6-原子构成的固态)时，对于给定的 y 所相应的 t 值(无量纲温度)作出的. 图 2 中曲线上一点所对应的纵坐标表示无量纲温度，对应的横坐标表示相应于这个温度的饱和溶解度. 曲线上方表示均匀固溶体，曲线下方表示两相共存的混合体. 曲线显示对称性，这是因为假设 $A=1$ 和 $\varepsilon_{aa}=\varepsilon_{bb}$ 的缘故.

由 (15) 式可知，倘在某一温度下，测量出饱和溶解度 z，则可对 ε 作出大致的估计. 例如，当 $x=0$，$y=0$ 时，若 $z=1\%$，$T=600\mathrm{K}$，则由 (15) 式可算出 $\varepsilon=0.080\mathrm{eV}$.

四、相　图

现在来讨论具有无限相互溶解的二维二元替换式晶格系统的相图. 根据 Collins 模型，当 $x=0$ 时，系统处于固态；当 $x\neq 0$，且 $x=x^*$ 时 (x^* 是相应于固定的 y 值时，系统的相变点的位置. y 值对 x^* 的影响，见文献[3])，系统处于液态. 于是由 (12) 式可以立刻分别写出系统处于固态和液态的自由能 f^s 和 f^l：

$$\begin{aligned} f^s = {} & f(y) - \ln(2\sqrt{3}\sigma^2) + z^s \ln z^s \\ & + (1-z^s)\ln(1-z^s) - z^s \ln\left(\frac{2\pi M_a k_B T}{h^2}\right) \\ & - (1-z^s)\ln\left(\frac{2\pi M_b k_B T}{h^2}\right) \\ & + \frac{1}{t}(6-2y)\left[\frac{\varepsilon^s_{aa}}{\varepsilon^s} z^s + \frac{\varepsilon^s_{bb}}{\varepsilon^s}(1-z^s) - z^s(1-z^s)\right], \end{aligned} \tag{18}$$

式中

$$f(y) = -3y\ln y - 2(1-y)\ln(1-y) - \ln(1+2cy) - 2\ln\alpha. \tag{19}$$

这里 α 可由文献[3]中给出的公式算出.

$$t = \frac{2k_B T}{-\varepsilon^s}, \tag{20}$$

式中 ε^s 表示系统处于固态时的混合能，ε^s_{aa}，ε^s_{bb} 分别表示系统处于固态时 a，a 原子间和 b，b 原子间的相互引力势能；z^s 表示 a 组元在固态中所占的百分数(组分).

$$\begin{aligned} f^l = {} & f(x^*, m^*, y) - \ln(2\sqrt{3}\sigma^2) + z^l \ln z^l \\ & + (1-z^l)\ln(1-z^l) - z^l \ln\left(\frac{2\pi M_a k_B T}{h^2}\right) \\ & - (1-z^l)\ln\left(\frac{2\pi M_b k_B T}{h^2}\right) \\ & + \frac{1}{t}[6-(x^*+2y)]\left[\frac{\varepsilon^l_{aa}}{\varepsilon^s} z^l + (1-z^l)\frac{\varepsilon^l_{bb}}{\varepsilon^s} - z^l(1-z^l)\frac{\varepsilon^l}{\varepsilon^s}\right], \end{aligned} \tag{21}$$

式中

$$\begin{aligned} f(x^*, m^*, y) = {} & y\ln y + m^* x^* \ln(m^* x^*) - (1-m^*)x^* \ln(1-m^*)x^* \\ & + [1-(x^*+y)]\ln[1+(x^*+y)] \\ & - \frac{1}{2}[4y + m^* x^*]\ln(y + m^* x^*) \\ & - (2-m^*)x^* \ln x^* - (x^*+2y)\ln(x^*+y) \\ & - \frac{1}{2}[6+(m^*-5)x^* - 6y]\ln(1-y) \end{aligned}$$

$$-\ln[1+c(x^*+2y)]\alpha-2\ln\alpha. \tag{22}$$

对于确定的 y 值，x^* 有确定的值，同时，m^*，α 也有相应的确定的值[3]．(21)式中 ε^l 表示系统处于液态时的混合能；ε^l_{aa}，ε^l_{bb} 分别表示系统处于液态时 a，a 原子间和 b，b 原子间的相互引力势能．z^l表示 a 组元在液态中所占的组分．

当两相平衡时，固、液两相的总自由能应满足 $dF=0$．应用拉格朗日未定乘子法，立刻可得

$$f^s-z^s\frac{\partial f^s}{\partial z^s}=f^l-z^l\frac{\partial f^l}{\partial z^l}. \tag{23}$$

把(18)式中的 f^s 和(21)式中的 f^l 代入(23)式，则得

$$t=\frac{(6-2y)\left[\frac{\varepsilon^s_{bb}}{\varepsilon^s}-(z^s)^2\right]-[6-(x^*+2y)]\left[\frac{\varepsilon^l_{bb}}{\varepsilon^s}-(z^l)^2\frac{\varepsilon^l}{\varepsilon^s}\right]}{f(x^*,m^*,y)-f(y)+\ln\frac{1-z^l}{1-z^s}} \tag{24a}$$

及

$$t=\frac{(6-2y)\left[\frac{\varepsilon^s_{aa}}{\varepsilon^s}-(1-z^s)^2\right]-[6-(x^*+2y)]\left[\frac{\varepsilon^l_{aa}}{\varepsilon^s}-(1-z^l)^2\frac{\varepsilon^l}{\varepsilon^s}\right]}{f(x^*,m^*,y)-f(y)+\ln\frac{z^l}{z^s}}. \tag{24b}$$

倘若给出了 $\varepsilon^s_{bb}/\varepsilon^s$，$\varepsilon^s_{aa}/\varepsilon^s$，$\varepsilon^l_{bb}/\varepsilon^s$，$\varepsilon^l_{aa}/\varepsilon^s$ 和 $\varepsilon^l/\varepsilon^s$ 的数值，便可由(24a)和(24b)式，利用图解法求出对应于确定 y 值时的两相平衡曲线．对于 $y=0$ 和 $y=0.05$ 两种情形的计算结果见表1和表2．由表1和表2作出的相图分别如图3和图4所示，它们与具有无限相互溶解的一般三维二元合金的相图十分类似．

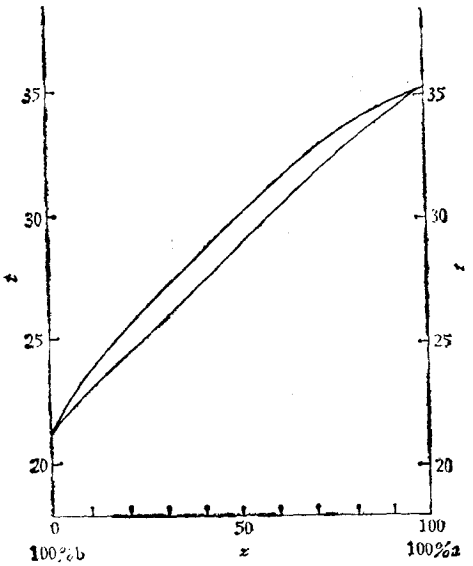

图3 $y=0$ 时，二维二元替换式晶格系统的相图 ($\varepsilon<0$)

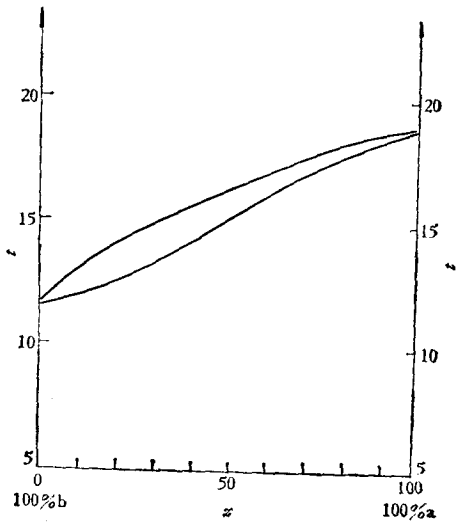

图4 $y=0.05$ 时，二维二元替换式晶格系统的相图 ($\varepsilon<0$)

表 1　(假定：$\varepsilon^s_{aa}/\varepsilon^s=-5$, $\varepsilon^l_{aa}/\varepsilon^s=-1.25$, $\varepsilon^s_{bb}/\varepsilon^s=-3$, $\varepsilon^l_{bb}/\varepsilon^s=-0.75$, $\varepsilon^l/\varepsilon^s=0.5$)

$y=0$, $x^*=0.92$[3], $m^*=0.563$[3], $\alpha(0)=0.128$[3] $\alpha(x^*)=0.1207$[3] $f(x^*, m^*, y)-f(y)=-6692$

z^l	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
z^s	0	0.1538	0.2751	0.3813	0.4788	0.5711	0.6598	0.7465	0.8314	0.9157	1.0000
t	21.2044	23.5439	25.4819	27.1769	28.6913	30.0675	31.3201	32.4691	33.5194	34.4546	35.3407

表 2　(假定：$\varepsilon^s_{aa}/\varepsilon^s=-5$, $\varepsilon^l_{aa}/\varepsilon^s=-1.25$, $\varepsilon^s_{bb}/\varepsilon^s=-3$, $\varepsilon^l_{bb}/\varepsilon^s=-0.75$, $\varepsilon^l/\varepsilon^s=0.5$)

$y=0.05$, $x^*=0.80$[3], $m^*=0.632$[3], $\alpha(0)=0.128$[3], $\alpha(x^*)=0.1209$[3] $f(x^*, m^*, y)-f(y)=-1.2274$

z^l	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
z^s	0	0.2044	0.3346	0.4401	0.5332	0.6188	0.6995	0.7772	0.8526	0.9267	1.0000
t	11.3044	12.7661	13.8368	14.7293	15.5084	16.2066	16.8340	17.4092	17.9288	18.4087	18.8406

五、结　论

对于二维单元系统，利用 Collins 模型，可以成功地讨论二维液体和固体的一系列热力学性质和固态，液态和气态相互之间的相变，并能绘出包括三相点和临界点在内的完整的相图[3-6]. 本文的结果表明，对于二维二元替换式系统，在计及四原子及引力势时，可以成功地计算出溶解度和温度之间的关系，它与通常三维二元系的结果十分相似. 对液态和固态的两相平衡曲线——液相线和固相线，其形状也与三维二元无限相互溶解的固溶体的相图十分相似. 而且，在二维情形下，(24a) 式和(24b)式表明，液相线和固相线均与四原子的百分数 y 密切有关. 图 3 和图 4 表明，$y\neq 0$ 的两相混合区较 $y=0$ 的两相混合区为大.

对于填空式系统的讨论，用 Collins 模型似乎尚有一定困难. 对于部分相互溶解和完全不相互溶解的二维系统的讨论，拟将另文作出专门讨论. 此外，直接将本文的讨论结果过渡到三维二元系统，由于几何约束的复杂性，将是十分困难的.

参　考　文　献

[1] R. Collins, *Proc. Phys. Soc.*, **83**(1964), 553.
[2] J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. A*, **280**(1964), 299.
[3] 杜宜瑾、陈立滨、严祖同，物理学报，**31**(1982)，939.
[4] 杜宜瑾、陈立滨、严祖同，物理学报，**32**(1983)，96.
[5] H. Kawamura, *Prog. Theo. Phys.*, **61**(1979), 1584.
[6] H. Kawamura, *Prog. Theo. Phys.*, **63**(1980), 24.

A STATISTICAL THEORY OF THE TWO-DIMENSIONAL ALTERNATIVE BINARY SYSTEM

Du Yi-jing Yan Zu-tong Chen Li-rong
(Department of Physics, Anhui Normal University)

Abstract

The two-dimensional alternative binary system is studied by using the Collins model. The free energy of the system is calculated. The equation of the solubility curve is given. Using the condition of phase equilibrium, the phase diagrams of the two-dimensional alternative binary system are obtained, Finally, a dicussion on the results are presented.