物 理 學 報

第 12 卷 第 5 期 1956 年 9 月

買厄理論應用至固溶體的討論*

張 宗 燧

(北京師範大學物理系理論物理教研室)

一、引 言

買厄 (Mayer) 的非理想氣體的理論，在 1942 年[1] 已經應用至有二種成分的固溶體 (簡稱二元固溶體). 在應用買厄方法去討論這樣的溶體的配分函數時，最大的缺點是：所有的不可約集團 (Cluster) 積分 β_k 的計算，當 k 超過 3 而再增加時，更快地變得十分複雜，使得在成分近於 1:1 時的配分函數難以精確地計算，因而使得用這樣的理論去研究晶體中超點陣的問題變爲十分困難. Rushbrooke[2] 在 1955 曾討論了一個簡化計算的辦法；這便是在

$$\beta_k = \frac{1}{k!} S \sum{}^* \Pi f_{ij}(1)(2)(3)\cdots(k+1) \tag{1}$$

(符號的解釋見 Rushbrooke 原文) 的右方，只讓 (1), (2), (3), … 等原子的位置在晶體的某一些 (固定) 點上變化. 他證明了在這樣的情形下，如果 (1) 式右方不等於零，而又如果將二個最鄰近的點認爲是有聯繫的，那末，(1) 式右方的這一些 (固定) 點必須構成一個不可約的集團. 雖然有這樣一個定理，β_k 的計算並沒有很大的簡化. 事實上，在 Rushbrooke 的論文的後一部中，他沒有利用這個定理去計算 β_k.

β_k 的計算的所以複雜，乃是因爲

$$f_{ij} \equiv f(r_{ij}) = \exp\left[-V(r_{ij})/kT\right] - 1 \tag{2}$$

可以取三個不同的值. 爲敍述清楚起見，不妨提醒：在討論二元固溶體時，我們在計算中只討論第一種原子 (以後簡稱原子) 分佈在晶體點上的情形，而第二種原子根本不用提起. 因此，應用買厄理論至這個問題時，f_{ij} 有三個值，

$$\begin{aligned} f_{ij} &= -1 && \text{(如果 } i, j \text{ 在同一晶體點上)}, \\ &= \eta - 1 && \text{(如果 } i, j \text{ 在二個最鄰近的點上)}, \\ &= 0 && \text{(在其他情形下)}; \end{aligned} \tag{3}$$

*1956 年 5 月 17 日收到.

式中

$$\eta = \exp(-V/kT), \tag{4}$$

而 V 爲二個最鄰近的點上的原子的勢能. 很顯然地,如果只討論 AB 型的晶體點陣,那末我們可以在定義配分函數時,令某些原子只在某一個子點陣上出現,其他的原子在另一個子點陣上出現; 這樣一來,對於在同一個子點陣上的原子,f_{ij} 只取二個值: -1 及 0; 而對於二個在不同子點陣上的原子,f_{ij} 也只取二個值: $\eta-1$ 及 0. 這樣,集團積分及不可約集團積分的計算便有可能簡化了.

在這篇短文中,我們用這樣的方法去求二元固溶體的配分函數,同時應用Rushbrooke論文的精神,去討論在這樣的計算中的不可約集團積分. 不難想像,在我們的計算中,如果令 λ_{ab} 爲晶體點 a, b 的位置的函數, a 點限在"α 子點陣"上, b 點限在"β 子點陣"上,定義爲

$$\left.\begin{aligned}\lambda_{ab} &= 1 \quad (\text{如果 } a, b \text{ 爲二個最鄰近的點}),\\ &= 0 \quad (\text{在其他情形下}).\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

那末集團積分及不可約集團積分必然成爲 $(\eta-1)$ 的一個多項式,係數等都是

$$\sum \lambda_{ab}\lambda_{a'b'}\lambda_{a''b''}\cdots, \tag{6}$$

式中 $a, a', a'', \cdots$ 代表 α 子點陣上的點, $b, b', b'', \cdots$ 代表 β 子點陣上的點,而 Σ 代表對 $a, a', a'', \cdots, b, b', b'', \cdots$ 的各種不同位置取和. 這樣一來,理論結果必然與作者以前所作一篇論文[3] 相似. 事實上,這的確如此;詳情見以下的計算(第三節).

雖然集團積分及不可約集團積分的計算是簡化了,但配分函數,巨配分函數如何表爲它們的函數變得複雜了. 如果我們將二種子點陣上的原子視爲二種原子,那末我們可以應用二種氣體的混合氣體的買厄理論[4,5]. 我們將用這個方法,求出二元固溶體的自由能與不可約集團積分的關係.

在本文的最末一節(第五節)中,我們指出:在多種氣體的混合氣體的買厄理論中,計算過程常有一個極小的不嚴格處. 這個不嚴格處是極不重要的,也不影響最後的結果;但爲了使理論更完整起見,是不妨指出的.

二. 一般公式

令 N_α, N_β 爲在 α 子點陣, β 子點陣上的原子數,令 N 爲晶體的總點子數. 令 $i_1, i_2, \cdots$ 代表在 α 子點陣上的各個原子,令 $j_1, j_2\cdots$ 爲在 β 子點陣上的各個原子. 它們將分別地簡稱爲 α 原子, β 原子. 因此

$$\exp[-V(i_1, i_2)/kT] - 1 = 0 \text{ 或 } -1,$$

$$\exp\left[-V(j_1, j_2)/kT\right]-1=0 \text{ 或 } -1,$$
$$\exp\left[-V(i, j)/kT\right]-1=0 \quad \text{或 } \eta-1, \tag{7}$$

令

$$f_{ij},\ g_{i_1 i_2},\ g_{j_1 j_2}$$

分別代表

$$\exp\left[-V(ij)/kT\right]-1,\quad \exp\left[-V(i_1 i_2)/kT\right]-1,\quad \exp\left[-V(j_1 j_2)/kT\right]-1, \tag{8}$$

那末集團積分 $b(l_1, l_2)$ 的定義是

$$\frac{1}{\frac{1}{2} N l_1!\, l_2!}\int \Sigma f_{i_1 j_1}\cdots g\cdots, \tag{9}$$

式中的下註共有 l_1 個 i, l_2 個 j, 通過 f, g 而聯繫起來, Σ 代表對各種 $f\cdots g\cdots$ 乘積的取和, 而積分代表對 $i_1, \cdots, j_1\cdots$ 的各個地點取和. 令 $m(l_1, l_2)$ 代表含有 l_1 個 α 原子, l_2 個 β 原子的集團數, 令

$$b_{01}=b_{10}=1,$$
$$m_{10}=N_\alpha-\Sigma\, m(l_1 l_2)\, l_1, \qquad m_{01}=N_\beta-\Sigma\, m(l_1 l_2)\, l_2, \tag{10}$$

那末相當於 N_α, N_β 的晶體的配分函數是

$$\sum_{\Sigma m l_1=N_\alpha,\ \Sigma m l_2=N_\beta}\frac{N_\alpha!\ N_\beta!}{\Pi\, m(l_1 l_2)!}\,\Pi\left[\frac{1}{2}Nb(l_1 l_2)\right]^{m(l_1 l_2)}. \tag{11}$$

(注意在上式的乘積中, $l_1 l_2=00$ 項是不在內的.) 在計算 (11) 式時, 原子是帶有記號的, 因此爲計算自由能起見, 必須在 (11) 式上乘以 $(N_\alpha!\ N_\beta!)^{-1}$. 稱乘上 $(N_\alpha!\ N_\beta!)^{-1}$ 的 (11) 式爲 $Q(N_\alpha, N_\beta)$, 再引入巨配分函數

$$\Xi(z_1, z_2)=\Sigma\, Q(N_\alpha, N_\beta)\, z_1^{N_\alpha} z_2^{N_\beta}, \tag{12}$$

得

$$\Xi=\exp\left\{\Sigma\frac{1}{2}Nb(l_1 l_2)\, z_1^{l_1} z_2^{l_2}\right\}. \tag{13}$$

(這裏的計算是不太嚴格的, 參閱文獻 [6].) 由巨配分函數的一般性質, 得[1)]

$$N_\alpha=z_1\frac{\partial}{\partial z_1}\ln\Xi=\frac{1}{2}N z_1\frac{\partial}{\partial z_1}\Sigma\, b(l_1 l_2)\, z_1^{l_1} z_2^{l_2},$$
$$N_\beta=z_2\frac{\partial}{\partial z_2}\ln\Xi=\frac{1}{2}N z_2\frac{\partial}{\partial z_2}\Sigma\, b(l_1 l_2)\, z_1^{l_1} z_2^{l_2}. \tag{14}$$

1) Fuchs 對於多元氣體的討論 (文獻 [4]) 中的 (7.6) 即相當於此處的 (14) 式. 因此利用巨配分函數的性質 (14), 即可避免一個混合級數的收斂半徑的討論. 至少在討論氣體的凝結理論前, 收斂半徑的討論是可以避免的. 至於收斂半徑與凝結理論的關係, 有一個較仔細的檢查及評論, 見文獻 [6] 第四章.

如果已經求得了 $b(l_1 l_2)$，那末我們可以自 (14) 式求出 z_1, z_2 如何爲 T, N_α, N_β 的函數，代入

$$-kT\left(\ln \varXi - N_\alpha \ln z_1 - N_\beta \ln z_2\right), \tag{15}$$

便求出了溶體的自由能 $F(T, N_\alpha, N_\beta)$[1]。

另一方面，利用二元氣體的買厄理論，可以將 $\ln \varXi$ 及 $\ln Q(N_\alpha, N_\beta)$ 通過不可約集團積分來表出。我們用文獻 [4] 中的符號。令 $B(\nu_1, \nu_2)$ 爲含有 ν_1 個 α 原子，ν_2 個 β 原子的不可約集團積分，令

$$G(y_1, y_2) = \sum B(\nu_1, \nu_2)\, y_1^{\nu_1} y_2^{\nu_2},$$

$$G_i = \partial G / \partial y_i, \qquad G_{ij} = \partial^2 G / \partial y_i \partial y_j, \cdots, \tag{16}$$

那末依照文獻 [4] 的 (8.15) 式，

$$\ln \varXi(z_1, z_2) = \frac{1}{2} n\{G(y_1, y_2) + \sum y_i(\ln z_i - \ln y_i + 1)\}, \tag{17}$$

式中 y 爲 z 的函數，由

$$y_i = z_i e^{G_i(y)} \qquad (i = 1, 2) \tag{18}$$

決定。由 (14), (17), (18) 式得

$$y_1 = N_\alpha \Big/ \frac{1}{2} N, \qquad y_2 = N_\beta \Big/ \frac{1}{2} N. \tag{19}$$

以 (17), (19) 代入 (15)，而同時稱 $N_\alpha/\frac{1}{2}N$, $N_\beta/\frac{1}{2}N$ 爲 θ_1, θ_2，得

$$\ln Q(N_\alpha, N_\beta) = \frac{1}{2} NG(\theta_1, \theta_2) - \frac{1}{2} N \sum \theta_i \ln \theta_i + \frac{1}{2} N \sum \theta_i,$$

$$F = -kT\left\{\frac{1}{2} NG(\theta_1, \theta_2) - \frac{1}{2} N \sum \theta_i \ln \theta_i + \frac{1}{2} N \sum \theta_i\right\}. \tag{20}$$

以上的討論是極顯然的。

三. $b(l_1, l_2)$, $B(\nu_1, \nu_2)$ 的計算.

在 §2 中我們看到問題卽在於求 $b(l_1, l_2)$, $B(\nu_1, \nu_2)$。讓我們先算幾個 $b(l_1, l_2)$。

首先，當 $z_2 = 0$ 時，我們知

$$\varXi = (1 + z_1)^{\frac{1}{2}N}. \tag{21}$$

1) 當我們不討論超點陣時，我們可以直接令 $z_1 = z_2$，自 (14), (15) 及

$$N_\alpha + N_\beta = \text{已知原子總數}$$

求出自由能 F 如何爲 T 及已知原子總數的函數。

因此

$$\frac{1}{2} N \ln (1+z_1) = \frac{1}{2} N \sum b(l_1, 0)\, z_1^{l_1},$$

由此得

$$b(l_1, 0) = l_1^{-1} (-1)^{l_1+1}.$$

同理

$$b(0, l_2) = l_2^{-1} (-1)^{l_2+1}. \tag{22}$$

由定義，知

$$b(01) = b(10) = 1,$$

$$b(20) = \left(2!\,\frac{1}{2} N\right)^{-1} \int g_{12},$$

$$b(11) = \left(\frac{1}{2} N\right)^{-1} \int f_{11'},$$

$$b(21) = \left(2!\,\frac{1}{2} N\right)^{-1} \int [f_{11'} f_{21'} (1+g_{12}) + f_{11'} g_{12} + f_{21'} g_{12}], \cdots, \tag{23}$$

式中 $1, 2, \cdots$ 代表 $i_1, i_2, \cdots$，$1', 2', \cdots$ 代表 $j_1, j_2, \cdots$. 引入 δ 函數及文獻 [3] 中的鄰矩陣 λ_{ab}，定義爲 a 點位置，b 點位置的函數，a 點只限在 α 子點陣上變化，b 點只限在 β 子點陣上變化，

$$\begin{aligned} \lambda_{ab} &= 1 \qquad (\text{當 } a, b \text{ 爲最近的鄰}), \\ &= 0 \qquad (\text{在其他情形下}); \end{aligned} \tag{24}$$

那末可以看出

$$b(20) = -N^{-1} \int \delta_{12},$$

$$b(11) = \left(\frac{1}{2} N\right)^{-1} \int \lambda_{11'} (\eta - 1),$$

$$b(21) = \left(2!\,\frac{1}{2} N\right)^{-1} \int [\lambda_{11'} \lambda_{21'} (\eta-1)^2 (1-\delta_{12}) + 2\lambda_{11'} (\eta-1)(-\delta_{12})], \cdots. \tag{25}$$

對一些下註作積分，便消除了 δ 字樣. 因此，b 等成爲 $(\eta - 1)$ 的多項式，係數是

$$\int \lambda_{11'} \lambda_{\cdots} \cdots\cdots. \tag{26}$$

這可以與文獻 [3] 中的

$$\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \cdots \tag{27}$$

等比較，$1, 2, \cdots$ 相當於 $a, a', a'', \cdots$，$1', 2', \cdots$ 相當於 $b, b', \cdots$，積分號 $\int$ 相當於取和號 Σ. 惟一的不同卽在此取積分時，$1, 2, \cdots$ 等可以取相同的值（卽讓 $1, 2, \cdots$ 佔相同的點），而在文獻 [3] 的 $\Sigma\, \lambda_{ab}\, \lambda_{a'b'} \cdots$ 中，$a, a', a'', \cdots$ 在求 Σ 時是不准取同值

的（即佔相同的點）. 顯然地，前者可以自後者求出. 這樣，利用文獻 [3] 中所算出的各種不同的 $\Sigma\, \lambda_{ab}\, \lambda_{a'b'} \cdots$，我們能够算出 $b(l_1\, l_2)$. 令 z 代表一個晶體點的最近鄰的數目，得

$$b(20) = b(02) = -\frac{1}{2},$$

$$b(11) = z(\eta-1),$$

$$b(12) = b(21) = \frac{1}{2}\, z(z-1)\,(\eta-1)^2 - z(\eta-1)\,. \tag{28}$$

當我們計算 $b(22)$ 時，單用 z 已經不够. 引入文獻 [3] 中的符號

$$y = \frac{1}{\frac{1}{2}\, N} \sum \lambda_{ab}\, \lambda_{ab'}\, \lambda_{a'b}\, \lambda_{a'b'}\,, \tag{29}$$

得

$$b(22) = \frac{1}{4}\, y(\eta-1)^4 + z(z-1)^2\,(\eta-1)^3 - 2z^2\,(\eta-1)^2 + \frac{3}{2}\, z(\eta-1)^2 + z(\eta-1). \tag{30}$$

由以上可見在計算 $b(l_1, l_2)$ 時，z, y 及文獻 [3] 中的 γ_1, γ_2 及類似的晶體常數是必然出現的.

可以用同樣的方法去計算 $B(\nu_1, \nu_2)$. 首先利用 $N_\alpha = 0$ 或 $N_\beta = 0$ 的特殊情形，獲得

$$B(\nu, 0) = B(0, \nu) = -\,\nu^{-1}\,(\nu-1)^{-1}. \qquad (\nu \geqslant 2) \tag{31}$$

其次，我們算出

$$\begin{aligned}
&B(11) = z(\eta-1),\\
&B(12) = B(21) = -\frac{1}{2}\, z(\eta-1)^2,\\
&B(22) = \frac{1}{2}\, z(\eta-1)^2 + z(\eta-1)^3 + \frac{1}{4}\, y(\eta-1)^4,\\
&B(13) = B(31) = \frac{1}{3}\, z(\eta-1)^3,\\
&B(32) = B(23) = -\frac{1}{3}\, z(\eta-1)^3 - \frac{1}{2}\, y(\eta-1)^4 + 4z(\eta-1)^4 + \cdots,\\
&B(14) = B(41) = -\frac{1}{4}\, z(\eta-1)^4,\\
&\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots;
\end{aligned} \tag{32}$$

代入 (20) 式，利用

$$\theta - \frac{1}{2}\,\theta^2 - \frac{1}{6}\,\theta^3 - \frac{1}{12}\,\theta^4 - \frac{1}{20}\,\theta^5 - \cdots = -\,(1-\theta)\ln(1-\theta)\,, \tag{33}$$

得

$$
\begin{aligned}
N^{-1}\ln Q(N_\alpha, N_\beta) = &-\frac{1}{2}\Sigma\,\theta_i \ln\theta_i - \frac{1}{2}\Sigma\,(1-\theta_i)\ln(1-\theta_i) + \\
&+\theta_1\theta_2\frac{1}{2}z(\eta-1) + (\theta_1^2\theta_2+\theta_1\theta_2^2)\left(-\frac{1}{4}z\right)(\eta-1)^2 + \\
&+\theta_1^2\theta_2^2\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2}z(\eta-1)^2 + z(\eta-1)^3 + \frac{1}{4}y(\eta-1)^4\right\} + \\
&+(\theta_1^3\theta_2+\theta_1\theta_2^3)\frac{1}{6}z(\eta-1)^3 + \\
&+(\theta_1^3\theta_2^2+\theta_1^2\theta_2^3)\frac{1}{2}\left\{-\frac{1}{3}z(\eta-1)^3 - \frac{1}{2}y(\eta-1)^4 + 4z(\eta-1)^4 + \cdots\right\} + \\
&+(\theta_1^4\theta_2+\theta_1\theta_2^4)\left(-\frac{1}{8}z\right)(\eta-1)^4 + \cdots. \qquad (34)
\end{aligned}
$$

如果以

$$-(V/kT) + \frac{1}{2}(V/kT)^2 + \cdots$$

代替 $\eta-1$，代入 (34) 式右方，我們便獲得了文獻 [3] 中的結果[1]。

---

1) 在此可以附帶地指出：文獻 [3] 中所用的方法，可以改進，使計算簡單化．這便是先去計算巨配分函數及其對數，而不先去計算配分函數；這樣便可以避免

$$\langle\theta'\,\theta''\cdots\rangle$$

的出現，避免它們與 $\Sigma\,\lambda_{ab}\cdots$ 的乘積的計算，而這一部分計算正是計算中最複雜的一部分（因爲如果 $\Sigma\,\lambda_{ab}$ 含有 n 個 λ，$\Sigma\,\lambda_{ab}\cdots$ 便與 N^n 同級，因此 $<\theta'\,\theta''\cdots>$ 必須展開至 N^{-n+1} 級，它們的乘積便不能不複雜）．巨配分函數的計算大體情形如下．

$$\Xi = \int z_1^{\Sigma\theta_a} z_2^{\Sigma\theta_b} \exp\,(\xi\,\Sigma\,\lambda_{ab}\,\theta_a\,\theta_b),$$

式中 ξ 代表 $(-V/kT)$，θ_a, θ_b 代表 a, b 點的被佔領數，即

$$
\begin{aligned}
\theta_a &= 1 \qquad &\text{(如果有一個原子在 } a \text{ 點)},\\
&= 0 \qquad &\text{(如果在 } a \text{ 點沒有原子)},
\end{aligned}
$$

而積分代表對所有的各種佔領情形取和．由上式，得

$$
\begin{aligned}
\Xi = \int z_1^{\Sigma\theta_a} z_2^{\Sigma\theta_b}\Big\{1 + \xi\,\Sigma\,\lambda_{ab}\,\theta_a\,\theta_b + \frac{1}{2}\xi^2\,[\Sigma\,\lambda_{ab}\,\theta_a\,\theta_b + \Sigma\,\lambda_{ab}\,\lambda_{a'b}\,\theta_a\,\theta_{a'}\,\theta_b + \\
+ \Sigma\,\lambda_{ab}\,\lambda_{ab'}\,\theta_a\,\theta_b\,\theta_{b'} + \Sigma\,\lambda_{ab}\,\lambda_{a'b'}\,\theta_a\,\theta_{a'}\,\theta_b\,\theta_{b'}] + \cdots\Big\},
\end{aligned}
$$

式中 $a, a'\cdots$ 代表不同的 α 點，$b, b'\cdots$ 代表不同的 β 點．因爲

$$
\begin{aligned}
&\int z_1^{\Sigma\theta_a} z_2^{\Sigma\theta_b} = (1+z_1)^{\frac{1}{2}N}(1+z_2)^{\frac{1}{2}N},\\
&\int z_1^{\Sigma\theta_a} z_2^{\Sigma\theta_b}\,\theta_a\,\theta_b = z_1 z_2 (1+z_1)^{\frac{1}{2}N-1}(1+z_2)^{\frac{1}{2}N-1},\\
&\int z_1^{\Sigma\theta_a} z_2^{\Sigma\theta_b}\,\theta_a\,\theta_{a'}\,\theta_b = z_1^2 z_2 (1+z_1)^{\frac{1}{2}N-2}(1+z_2)^{\frac{1}{2}N-1}, \cdots,
\end{aligned}
$$

（不論上式左方最末寫出的 $\theta_a, \theta_a', \theta_b$ 中 a, a', b 等在什麽處），我們得

$$
\begin{aligned}
\Xi = (1+z_1)^{\frac{1}{2}N}(1+z_2)^{\frac{1}{2}N}\Big\{1 + \xi\,R_1 R_2\,\Sigma\,\lambda_{ab} + \frac{1}{2}\xi^2\,[R_1 R_2\,\Sigma\,\lambda_{ab} + R_1^2 R_2\,\Sigma\,\lambda_{ab}\,\lambda_{a'b} + \\
+ R_1 R_2^2\,\Sigma\,\lambda_{ab}\,\lambda_{ab'} + R_1^2 R_2^2\,\Sigma\,\lambda_{ab}\,\lambda_{a'b'}] + \cdots\Big\},
\end{aligned}
$$

式中 R_1, R_2 代表 $z_1/(1+z_1)$，$z_2/(1+z_2)$．以已知的 $\Sigma\,\lambda_{ab}\cdots$ 代入上式，即求得了 Ξ 及 $\ln\Xi$．利用自巨配分函數求配分函數的理論，即可求出配分函數．

四. $B(\nu_1, \nu_2)$ 的討論

由以上的討論,我們知 $B(\nu_1, \nu_2)$ 乃是 $(\eta-1)$ 的多項式,係數全是

$$\int \lambda_{11'}\lambda_{\cdots}\cdots \tag{35}$$

的類型. 我們現在根據 Rushbrooke 論文的精神,來討論 $B(\nu, \nu')$ 的性質. 我們有兩個結果.

(i) 在 $B(\nu_1, \nu_2)$ 中出現的不等於零的係數,全是 (35) 的類型,而其中每一個都有 ν_1 個不同下註 $1, 2, \cdots, \nu_2$ 個不同下註 $1', 2', \cdots$,亦即是說 λ 的數目至少等於 max (ν_1, ν_2),至多等於 $\nu_1\nu_2$. 因此 $B(\nu_1, \nu_2)$ 是 $(\eta-1)$ 的多項式,最低的冪是 max (ν_1, ν_2),最高的冪是 $\nu_1\nu_2$.

證明是極簡單的. 先將 $B(\nu_1, \nu_2)$ 寫爲

$$\int \sum B'B''B''', \tag{36}$$

$$B' = \Pi f_{ij} f\cdots, \qquad B'' = \Pi g_{i_1 i_2}\cdots, \qquad B''' = \Pi g_{j_1 j_2}\cdots, \tag{37}$$

意即 B' 只含有 f, B'' 中只含有帶下註 $i_1, i_2\cdots$ 的 g, B''' 中只含有帶下註 $j_1, j_2, \cdots$ 的 g. 如果 ν_1 個不同的 i 不完全在 B' 中出現,那末一部分 i 必然在 B'' 中出現. 稱這樣的一個 i 爲 i^*. 令 $i', i''\cdots$ 等爲在 B' 中出現的 i. 爲組成一個不可約集團起見,我們令 B'' 爲

$$g_{i^*i'}\, g_{i^*i''}, \tag{38}$$

$$g_{i^*i'}\, g_{i^*i''}\, g_{i^*i'''}, \cdots \tag{39}$$

等等. 顯然地我們也可以令 B'' 爲

$$g_{i^*i'}\, g_{i^*i''}\, g_{i'i''}, \tag{40}$$

或

$$g_{i^*i'}\, g_{i^*i''}\, g_{i^*i'''}\ 乘上 \begin{cases} g_{i'i''},\ g_{i''i'''},\ g_{i'''i'}, \\ g_{i'i''}\, g_{i''i'''},\ g_{i''i'''}\, g_{i'''i'},\ g_{i'''i'}\, g_{i'i''}, \\ \quad g_{i'i''}\, g_{i''i'''}\, g_{i'''i'} \\ 中之一. \end{cases} \tag{41}$$

(38),(40) 對於 $B(\nu_1, \nu_2)$ 的總供獻等於零, (39) 與 (41) 對於 $B(\nu_1, \nu_2)$ 的總供獻也等於零. 利用這個方法,可以證明只有 ν_1 個不同的 i 均出現在 f 的乘積中時,$B'B''B'''$ 才能眞正地供獻於 $B(\nu_1, \nu_2)$. 由於對稱性,這一點對於 j 也有效.

(ii) 可以證明: $(\eta-1)$ 的多項式 $B(\nu_1, \nu_2)$ 的係數都是 x, y, γ_1, γ_2 及類似的

數的線性組合. 證明如下. 已知所有的下註 i, j 都在 B' 中出現. 如果

$$B' = \Pi f_{ij} j \ldots \cdots \tag{42}$$

不相當於一個不可約集團（以 f 爲聯繫物）,亦卽如果有兩個 i（或兩個 j）, 在它們中只有一串的 f 將它們聯起來,那末在 B'' 中（或在 B''' 中）必然有一串 g 將這兩個 i 聯起來. 對某些下註取和後,這一串 g 的效果卽等於將這兩個 i 寫爲同一個字母 i（除開可能有一個符號上的改變外）. 通過這樣的改變, 我們總可以將 (42) 式中的 $\Pi f \cdots$ 變爲一個不可約集團.

討論如此獲得的不可約集團 B'

$$\int f_{ij}, \tag{43}$$

$$\int f_{i_1 i_1} f_{i_1 i_2} f_{i_2 i_1} f_{i_2 i_2}, \cdots. \tag{44}$$

注意 (44) 與

$$\int f_{i_1 i_1} f_{i_1 i_2} f_{i_2 i_1} f_{i_2 i_2} \text{ 乘上} \left\{ \begin{matrix} g_{i_1 i_2} \\ g_{i_1 i_2} \\ g_{i_1 i_2} \, g_{i_1 i_2} \end{matrix} \quad \text{之一} \right\} \tag{45}$$

在 B 中是同時出現的,它們合併成爲文獻 [3] 中之

$$\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b} \lambda_{a'b'} (\eta - 1)^4.$$

用這樣的方法,可以證明 $B(\nu_1, \nu_2)$ 對於 $z, y, \gamma_1, \gamma_2 \cdots$ 而言是線性的.

$B(\nu_1, \nu_2)$ 的這二項性質可以使它的計算簡單化, 同時使我們在應用這裏的理論至超點陣現象時, 可以對高級 $B(\nu_1 \nu_2)$ 的忽略而帶來的錯誤作一個適當的估計. 高級 $B(\nu_1, \nu_2)$ 的計算及應用至超點陣現象的計算,將在另一篇論文中討論.

五. 多元非理想氣體的買厄理論的一個補充

我們現在討論多元非理想氣體的買厄理論的現有證明的一個模糊處, 將它寫得更清楚一些. 我們用文獻 [4] 中的符號,不加解釋. 文獻 [4] 的 (3.21) 式是

$$l_1 b(\boldsymbol{l}) = \sum_{\mu_i(\boldsymbol{\nu})} \left| \delta_{ij} - \frac{1}{l_j} \sum (\nu_i - \delta_{ij}) \, \mu_i(\boldsymbol{\nu}) \right|_\sigma \times$$

$$\times \prod_{i=1}^{\sigma} \prod_{\boldsymbol{\nu}} \frac{1}{\mu_i(\boldsymbol{\nu})!} \{ i_i \nu_i B(\boldsymbol{\nu}) \}^{\mu_i(\boldsymbol{\nu})}, \tag{46}$$

式中 $\mu(\boldsymbol{\nu})$ 等滿足以下的條件:

$$\sum_{j=1}^{\sigma}\sum_{\nu}(\nu_i-\delta_{ij})\,\mu_j(\boldsymbol{\nu})=\begin{cases} l_i & (i\neq 1),\\ l_i-1 & (i=1);\end{cases} \tag{47}$$

$$\sum_{\nu}\mu_j(\boldsymbol{\nu})\geqslant 1. \tag{48}$$

(46) 右方是第一，第二，… 第 σ 種氣體分子所構成的集團對於 $l_1\,b(\boldsymbol{l})$ 的貢獻. 將所有的各種集團對於 $l_1\,b(\boldsymbol{l})$ 的供獻加起來，我們想像結果是

$$l_1\,b(\boldsymbol{l})=\sum_{\mu_j(\nu)}\left|\,\delta_{ij}-\frac{1}{l_i}\sum(\nu_i-\delta_{ij})\,\mu_j(\boldsymbol{\nu})\right|_{\rho}\prod_{i=1}^{\rho}$$

$$\prod_{\nu}\frac{1}{\mu_i(\boldsymbol{\nu})!}\{l_i\,\nu_i\,B(\boldsymbol{\nu})\}^{\mu_i(\nu)}, \tag{49}$$

式中的 $\mu(\boldsymbol{\nu})$ 滿足 (47) 式及

$$\sum_{\nu}\mu_j(\boldsymbol{\nu})\geqslant 0. \tag{50}$$

這一點在以往的計算中曾被用到，但沒有證明. 另一方面，(49) 右方中的 $l_2, l_3, \cdots$ 可能等於零. 的確，在 $l_i=0$ 時 $(i\neq 1)$，$\mu_i(\boldsymbol{\nu})$ 也等於零，使 (49) 右方出現了 (0/0) 項. 這些 (0/0) 項的出現，極易使計算結果錯誤，因爲它應該了解爲零，而在計算中它們極易被了解爲 1.

爲避免這些 (0/0) 項的出現，我們分別地討論 $\sigma=1$, $\sigma=2$, … 等時的 (46) 式. 爲簡單起見，在這裏只討論二元非理想氣體的混合氣體. 這個討論不難推廣至多元非理想氣體的混合氣體.

討論 $\sigma=2$ 時 (46) 右方對於

$$\sum l_1\,b(l_1,l_2)\,\xi_1^{l_1}\,\xi_2^{l_2} \tag{51}$$

的貢獻. 不引入條件 (47) 時，供獻是

$$\xi_1\sum_{\mu(\nu)}\left|\,\delta_{ij}-\frac{1}{l_i}\sum(\nu_i-\delta_{ij})\,\mu_j(\boldsymbol{\nu})\right|\prod_{i=1}^{2}\prod_{\nu}\frac{1}{\mu_i(\boldsymbol{\nu})!}\left[l_i\,\nu_i\,B(\boldsymbol{\nu})\prod_{k}\xi_k^{\nu_k-\delta_{ik}}\right]^{\mu_i(\nu)}=$$

$$=\xi_1\sum\frac{1}{l_1\,l_2}\left(\sum\mu_1(\boldsymbol{\nu})\,\nu_2\right)\prod_{i=1}^{2}\prod_{\nu}\frac{1}{\mu_i(\boldsymbol{\nu})!}\left[l_i\,\nu_i\,B(\boldsymbol{\nu})\prod_{k}\xi_k^{\nu_k-\delta_{ik}}\right]^{\mu_i(\nu)}=$$

$$=\xi_1\,\xi_2\frac{1}{l_1\,l_2}\left(e^{l_2\,G_2^2(\xi)}-1\right)\frac{\partial}{\partial\xi_2}\left(e^{l_1\,G_1^2(\xi)}-1\right). \tag{52}$$

這裏的式子與以往文獻的不同處，即在多出了 "-1" 的字樣. 所以必須引入 "-1" 的字樣，乃是因爲在 $\sigma=2$ 時，(46) 式中的 $\Sigma\,\mu_1(\boldsymbol{\nu})$, $\Sigma\,\mu_2(\boldsymbol{\nu})$ 均至少等於 1. 自(52) 式，得

$$l_1 b(l) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \oint\oint \frac{1}{l_2} \xi_1 \xi_2 e^{l_1 G_1^2} (e^{l_2 G_2^2} - 1) G_{12}^2 \frac{d\xi_1 d\xi_2}{\xi_1^{l_1+1} \xi_2^{l_2+1}}. \tag{53}$$

當"－1"項不存在時,上式所決定的 $l_1 b(\boldsymbol{l})$ 對於

$$\sum l_1 b(l_1, l_2) z_1^{l_1} z_2^{l_2} \tag{54}$$

的貢獻是

$$\int \frac{dz_2}{z_2} \frac{1}{(2\pi i)^2} \oint\oint \sum_l \xi_1 \xi_2 e^{l_1 G_1^2} e^{l_2 G_2^2} G_{12}^2 z_1^{l_1} z_2^{l_2} \frac{d\xi_1 d\xi_2}{\xi_1^{l_1+1} \xi_2^{l_2+1}} =$$

$$= \int \frac{dz_2}{z_2} \frac{1}{(2\pi i)^2} \oint\oint \frac{z_1 z_2 e^{G_1^2} e^{G_2^2}}{(\xi_1 - z_1 e^{G_1^2})(\xi_2 - z_2 e^{G_2^2})} G_{12}^2 d\xi_1 d\xi_2 =$$

$$= \int \frac{dz_2}{z_2} z_1 z_2 e^{G_1^2} e^{G_2^2} G_{12}^2 \left| \frac{D(\xi_1 - z_1 e^{G_1^2}, \xi_2 - z_2 e^{G_2^2})}{D(\xi_1, \xi_2)} \right|^{-1}. \tag{55}$$

在上式最右方的被積項中, ξ_1, ξ_2 乃 z_1, z_2 的函數,由

$$\xi_i = z_i e^{G_i^2(\xi_1, \xi_2)} \qquad (i = 1, 2) \tag{56}$$

決定. 不難自 (56) 式證明

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial z_2} = \xi_1 e^{G_2^2} G_{12}^2 \left| \frac{D(\cdots)}{D(\cdots)} \right|^{-1}.$$

因此 (55) 右方成爲

$$\int_0^{z_2} dz_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z_2} = \xi_1 - \xi_1^0, \tag{57}$$

式中 ξ_1^0 乃 z_1 的函數,由

$$\xi_1^0 = z_1 e^{G_1^2(\xi_1^0, 0)} \tag{58}$$

決定.

由於 (52) 中增多了一項"－1", (54) 增多了下面的一項:

$$-\sum_{l_1 l_2} \frac{1}{(2\pi i)^2} \oint\oint \frac{1}{l_2} \xi_1 \xi_2 e^{l_1 G_1^2} G_{12}^2 \frac{d\xi_1 d\xi_2}{\xi_1^{l_1+1} \xi_2^{l_2+1}} z_1^{l_1} z_2^{l_2} =$$

$$= \int \frac{dz_2}{z_2} \left\{ -\frac{1}{(2\pi i)^2} \oint\oint \sum_{l_1 l_2} \xi_1 \xi_2 e^{l_1 G_1^2} G_{12}^2 \frac{d\xi_1 d\xi_2}{\xi_1^{l_1+1} \xi_2^{l_2+1}} z_1^{l_1} z_2^{l_2} \right\}.$$

對 l_1, l_2 取和時, l_1, l_2 均不等於零,得

$$\int \frac{dz_2}{z_2} \left\{ -\frac{1}{(2\pi i)^2} \oint\oint \frac{z_1 e^{G_1^2}}{(\xi_1 - z_1 e^{G_1^2})} \frac{z_2}{\xi_2 - z_2} G_{12}^2 d\xi_1 d\xi_2 \right\} =$$

$$= \int_0^{z_2} \frac{dz_2}{z_2} \left[-z_1 e^{G_1^2(\xi_1^*, z_2)} z_2 G_{12}^2(\xi_1^*, z_2) \frac{1}{1 - \xi_1^* G_{11}^2(\xi_1^*, z_2)} \right], \tag{59}$$

式中 ξ_1^* 爲 z_1, z_2 的函數,由

$$\xi_1^* = z_1 e^{G_1^2(\xi_1^*, z_2)} \tag{60}$$

決定. 由 (60) 式,可得

$$\frac{d\xi_1^*}{\xi_1^*} = \frac{dz_1}{z_1} + G_{11}^2 d\xi_1^* + G_{12}^2 dz_2,$$

$$\therefore \frac{\partial \xi_1^*}{\partial z_2} = \frac{\xi_1^* G_{12}^2}{1-\xi_1^* G_{11}^2}. \tag{61}$$

因此 (59) 式成爲

$$\int_0^{z_2} \frac{dz_2}{z_2}\left[-z_2 \frac{\partial \xi_1^*}{\partial z_2}\right] = -\xi_1^* + \xi_1^0; \tag{62}$$

上式中的 ξ_1^0 即是 (57) 式中的 ξ_1^0.

另一方面,我們必須補入 $\sigma = 1$ 的 (46) 式. 當 $\sigma = 1$ 時,(46) 成爲

$$l_1 b(\boldsymbol{l}) = \left(1 - \frac{1}{l_1} \Sigma \mu_1(\boldsymbol{\nu}) \nu_2\right) \prod_{\boldsymbol{\nu}} \frac{1}{\mu_1(\boldsymbol{\nu})!} \{l_1 \nu_1 B(\boldsymbol{\nu})\}^{\mu_1(\boldsymbol{\nu})}. \tag{63}$$

不引入條件 (47) 時,上式對於 (51) 的貢獻爲

$$\xi_1\left(1 - \frac{1}{l_1} \Sigma \mu_1(\boldsymbol{\nu}) \nu_2\right) \prod_{\boldsymbol{\nu}} \frac{1}{\mu_1(\boldsymbol{\nu})!} \left\{l_1 \nu_1 B(\boldsymbol{\nu}) \prod_k \xi_k^{\nu_k - \delta_{1k}}\right\}^{\mu_1(\boldsymbol{\nu})}. \tag{64}$$

上式在 $\Sigma \mu_1(\boldsymbol{\nu}) = 0$ 時也成立,因此成爲

$$\xi_1\left(1 - \frac{1}{l_1} \xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_1}\right) e^{l_1 G_1^2}. \tag{65}$$

因此

$$l_1 b(\boldsymbol{l}) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \oint\oint \xi_1 \left(1 - \frac{1}{l_1} \xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_1}\right) e^{l_1 G_1^2} \frac{d\xi_1 \, d\xi_2}{\xi_1^{l_1+1} \xi_2^{l_2+1}} =$$

$$= \frac{1}{(2\pi i)^2} \oint\oint \xi_1 (1-\xi_1 G_{11}^2) e^{l_1 G_1^2} \frac{d\xi_1 \, d\xi_2}{\xi_1^{l_1+1} \xi_2^{l_2+1}}. \tag{66}$$

以上的 $l_1 b(\boldsymbol{l})$ 對於 (54) 的貢獻爲

$$\sum_{l_1>0} \sum_{l_2 \geqslant 0} l_1 b(\boldsymbol{l}) z_1^{l_1} z_2^{l_2} = \frac{1}{(2\pi i)^2} \oint\oint (1-\xi_1 G_{11}^2) \frac{z_1 e^{G_1^2}}{(\xi_1 - z_1 e^{G_1^2})} \frac{1}{(\xi_2 - z_2)} d\xi_1 \, d\xi_2 =$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \oint [1-\xi_1 G_{11}^2(\xi_1, z_2)] \frac{z_1 e^{G_1^2(\xi_1, z_2)}}{\xi_1 - z_1 e^{G_1^2(\xi_1, z_2)}} d\xi_1. \tag{67}$$

令上式被積分項的極爲 ξ_1^{**}, 則 ξ_1^{**} 滿足

$$\xi_1^{**} = z_1 e^{G_1^2(\xi_1^{**}, z_2)}, \tag{68}$$

因此即是 ξ_1^*. 應用留數定理,積分 (67) 右方,得 ξ_1^*. 將此與 (57) 右方、(62) 右方相合併,便獲得了以往的文獻的結果 ξ_1.

這樣的討論顯然可以推廣至多元氣體的混合氣體．因爲這個討論本身沒有很多價值，同時推廣時並沒有帶來任何新的結果，只是增加了符號上的複雜性，因此不擬在此討論．

參　考　文　獻

[1] Fuchs, K. *Proc. Roy. Soc.* A **179** (1942), 340.
[2] Rushbrooke and Scoins, *Proc. Roy. Soc.* A **230** (1955), 74.
[3] Chang, T. S.（張宗燧）*J. Chem. Phys.* **9** (1941), 169.
[4] Fuchs, K. *Proc. Roy. Soc.* A **179** (1942), 408.
[5] Macmillan and Mayer, *J. Chem. Phys.* **13** (1945), 276.
Mayer, *J. Phys. Chem.* **43** (1939), 71.
[6] Б. Т. Гейликман: статистическая теория фазовых превращений (Москва 1954).

A REMARK ON THE APPLICATION OF MAYER'S THEORY OF IMPERFECT GASES TO REGULAR SOLID SOLUTIONS

Chang Tsung-sui

(*Normal University of Peking*)

Abstract

It is pointed out that the calculations of cluster integrals and irreducible cluster integrals in the application of Mayer's theory to binary solid solutions inhabiting a lattice of the type *AB* may be immensely simplified by considering atoms on two different sublattices as forming different components. It is shown that, if $\lambda_{ab}, \lambda_{a'b'}, \ldots$ are defined for points $a, a', \ldots$ on the α sublattice and for points $b, b', \ldots$ on the β sublattice satisfying

$$\lambda_{ab} = 1 \quad \text{when } a, b \text{ are mearest neighbours}$$
$$= 0 \quad \text{when otherwise,}$$

and if V denotes the interaction between two neighbouring atoms, the cluster integrals and irreducible cluster integrals are polynominals in

$$\exp(-V/kT) - 1$$

with coefficients as polynominals in

$$\frac{1}{\frac{1}{2}N}\sum \lambda_{ab}, \qquad \frac{1}{\frac{1}{2}N}\sum \lambda_{ab}\lambda_{ab'}\lambda_{a'b}\lambda_{a'b'},$$

etc, N being the total number of sites, $a, a', \ldots, b, b', \ldots$ being different α and β sites, and the summation taken over all possible positions of $a, a', \ldots b, b', \ldots$ The above are all of the

order N^0 and may be understood as coordination numbers describing the structure of the lattice. The first few of such coordination numbers were given in a paper by the author.

It is further shown that the irreducible cluster integrals $B(\nu_1, \nu_2)$ are polynominals in exp $(-V/kT)-1$ with maximum exponent equal to $\nu_1 \nu_2$ and minimum exponent equal to max (ν_1, ν_2). It is also shown that $B(\nu_1, \nu_2)$ are linear in the coordination numbers. These considerations enable us to estimate errors in neglecting the higher $B(\nu_1, \nu_2)$ in the free energy of the binary solution. Detailed calculations of the higher $B(\nu_1, \nu_2)$ and the application of the expression for the free energy so obtained will follow in a subsequent paper.