

# 體心立方晶二元合金超點陣理論\*

徐 錫 申

(西北大學物理系)

## 提 要

本文把王氏理論應用到體心立方晶  $AB$  型二元合金超點陣問題；討論它的平衡態性質，如秩序度與溫度的關係，比熱的性質，臨界溫度等；採取近鄰作用假設及二級近似。計算結果較布拉格-威廉近似為佳，而與倍脫一級近似結果則相差不多。至於與有關  $\beta$ -黃銅實驗結果的比較，定量的符合還較差；特別是在臨界溫度附近 ( $T < T_c$ ) 實驗曲線遠比理論曲線為陡，比熱的臨界值要比理論值大很多，而且比熱的實驗曲線是連續的，並不如理論結果那樣在臨界點有不連續的情形。

## 一. 引 言

某一二元合金，在一定成分的狹小範圍內形成某種晶體結構。當溫度不太高時，兩類原子有規則地交替地排列着，形成所謂超點陣；排列規則性的程度隨溫度升高而降低，直至到達和超過一臨界溫度  $T_c$ ，就突然消失了規則性。合金從有規則變為無規則的現象叫做秩序變換現象。

二元合金中超點陣的存在，早經 X 射線衍射光譜中發現所謂超點陣線而直接證實。同時合金中的秩序變換現象，使合金顯示很多異常性質：例如當溫度昇高漸趨近於臨界溫度時，比熱很快地增加上去；當到達和超過臨界溫度時，又突然地降下來，最後漸趨近於正常值。其他如熱膨脹係數、電阻等也有與比熱類似的情況<sup>[1][1]</sup>。

這類現象是屬於普遍的合作現象的一種<sup>[2]</sup>。由於原子間的相互作用，合金的平衡性質與兩類原子在點陣上排列的位形有關。超點陣理論就是要解決它們之間的關係。

首先應用統計理論來研究二元合金超點陣問題的是布拉格和威廉<sup>[3]</sup>。他們把原子排列的規則性用秩序度這一概念來表示。由於原子間有相互作用，要維持原子排列的一定秩序度，合金必須具有一定的位形能；他們用一個平均場來形容原子間的相互作

\* 1956 年 5 月 10 日收到。

1) 關於超點陣問題的一般情況，參閱 Nix 和 Shockley 的文章<sup>[1]</sup>。

用，並使這一平均場直接與秩序度聯繫起來。這樣就定性地解決了二元合金超點陣的性質。

倍脫<sup>[4]</sup>引進局部秩序度的概念而把理論向前推進了一大步。當長程秩序度完全消失後，還有一定的局部秩序度，因而能够解釋超過臨界溫度時比熱並不完全與正常值重合這一性質。倍脫近似法的要點在於考慮選擇一個由少數陣點所組成的集團，引進一些參數以代替忽略其他陣點的影響，找出這集團的巨配分函數（名為局部巨配分函數），求出其平衡性質而推廣至整個合金。倍脫最初討論了  $AB$  型點陣，以後由派爾斯推廣到  $AB_3$  型的點陣<sup>[4]</sup>。他們都祇考慮到近鄰作用。

王竹溪教授對倍脫的理論作了重要的推廣和補充<sup>[5]</sup>。王氏的貢獻主要有以下三方面：（一）推廣到包括長程作用，（二）證明了應用巨配分函數的正確性，（三）提供了求得近似配分函數的方法。這樣就把倍脫的方法發展成為有完整系統的普遍的近似理論了。

與倍脫近似法密切類似的有古根海姆的準化學方法，這一方法得到楊振寧和李蔭遠的進一步發展<sup>[6]</sup>。其他的近似理論還有克喇末和瓦聶爾的變分方法<sup>[7]</sup>，菊池的方法<sup>[8]</sup>，克客武德的級數展開法<sup>[9]</sup>等。

另外有昂沙格的代數法<sup>[10]</sup>，卡克和瓦德的組合法<sup>[11]</sup>，可以得到配分函數的嚴格的閉合的表達式，可稱為嚴格的理論。然而由於數學上的困難，上述方法目前還祇限於二維空間點陣，近鄰作用和組成合金的兩種原子數目相等的情形<sup>[12]</sup>。

本文把王氏理論<sup>[13]</sup>應用到體心立方晶二元合金超點陣問題；討論它的平衡性性質，如秩序度與溫度的關係、比熱的性質、臨界溫度等。採取近鄰作用假設及二級近似。着重討論了組成合金的兩類原子數相等的情形，並和有關  $\beta$ -黃銅的實驗數據以及其他理論結果作了比較。

## 二. 基本方程

我們討論體心立方晶二元合金的超點陣問題。把晶體陣點分成  $\alpha$  陣點（體心）和  $\beta$  陣點（體角）兩類，陣點數各為  $\frac{1}{2}N$ 。設組成合金的  $A, B$  兩種原子的數目各為  $N\theta$ ,  $N(1 - \theta)$ 。在某一溫度  $T$ ，令  $\theta_\alpha, \theta_\beta$  分別表示  $\alpha$  陣點， $\beta$  陣點中被  $A$  原子佔據的分數，則有

$$\theta_\alpha + \theta_\beta = 2\theta. \quad (1)$$

秩序度  $s$  的定義為

$$s = \theta_\alpha - \theta_\beta. \quad (2)$$

秩序度  $s$  的意義，可以用二元合金  $AB$  ( $\theta = \frac{1}{2}$ ) 的例子來說明。當所有  $\alpha$  陣點均為  $A$  原子所佔據，所有  $\beta$  陣點均為  $B$  原子所佔據時，稱之為完全有序；這時  $\theta_\alpha = 1$ ,  $\theta_\beta = 0$  而  $s = 1$ ；這祇有在絕對零度時才能達到。當  $\alpha$  陣點及  $\beta$  陣點中各有  $\theta$  部分為  $A$  原子佔據時，稱之為無序；這時  $\theta_\alpha = \theta_\beta = \theta$  而  $s = 0$ ；這是當溫度到達和超過臨界溫度時的情形。當合金從有序變到無序時，秩序度  $s$  的值從 1 變到 0。由此可見，秩序度表示就整個合金來說， $\alpha$  陣點和  $\beta$  陣點被  $A$  原子佔據的程度如何。當溫度超過臨界值時， $s$  恒為零。但這時還有近鄰排列的秩序度即所謂局部秩序度存在；它表示平均說來每一原子的近鄰陣點被別種原子佔據的程度如何。祇有當溫度趨於無限大時，這一秩序度才會完全消失。

對於合金中原子排列的每一位形有相應的位形能，可以寫出配分函數，而平衡態的性質就可從配分函數得到。然而要得到嚴格的配分函數，目前還辦不到。王氏理論在於由倍脫近似法求得位形能的近似表達式，然後反轉來由近似位形能求積分而得近似配分函數，再應用統計力學的通常方法來解決合金的平衡態性質問題。

倍脫近似法在於選擇一個由少數陣點所組成的局部集團。在二級近似中，所選局部集團包括一個中心陣點，與中心陣點為近鄰的  $z_1$  個第一層陣點，與第一層陣點為近鄰的  $z_v$  個第  $v$  層陣點 ( $v = 2, 3, 4$ )。可以注意到，若中心為  $\alpha$  (或  $\beta$ ) 陣點，則第一層全部為  $\beta$  (或  $\alpha$ ) 陣點，其餘各層均為  $\alpha$  (或  $\beta$ ) 陣點 (參閱圖 1)。對於中心  $\alpha$  陣點上的  $A$  原子引進參數  $\lambda_\alpha$ ，第  $v$  層陣點上的  $A$  原子引進參數  $\epsilon_v$  ( $v = 1, 2, 3, 4$ )；其平衡值根據由局部巨配分函數所求得的  $A$  原子在該層陣點所佔分數應等於  $\theta_\alpha$  (對於  $\alpha$  陣點) 或  $\theta_\beta$  (對於  $\beta$  陣點) 的條件而決定。即

$$\left. \begin{aligned} \theta_\alpha &= \lambda_\alpha \frac{\partial}{\partial \lambda_\alpha} \ln K_\alpha, \\ \theta_\beta &= \frac{\epsilon_1}{z_1} \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} \ln K_\alpha, \\ \theta_\alpha &= \frac{\epsilon_v}{z_v} \frac{\partial}{\partial \epsilon_v} \ln K_\alpha \quad (v=2, 3, 4); \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

其中  $K_\alpha$  是中心為  $\alpha$  陣點集團的局部巨配分函數

$$K_\alpha = \sum \gamma \lambda_\alpha^{n_0} \epsilon_1^{n_1} \epsilon_2^{n_2} \epsilon_3^{n_3} \epsilon_4^{n_4} \eta^{m_1}, \quad (4)$$

其中

$$\eta = e^{-V/kT}, \quad V = V^{AA} + V^{BB} - 2V^{AB}; \quad (5)$$

在  $K_\alpha$  的表示式中  $n_0$  代表某一位形時在中心陣點的  $A$  原子數，其值可以是 0 或 1：

$n_v$  代表在第  $v$  層中的  $A$  原子數，其值可從 0 至  $z_v$  ( $v = 1, 2, 3, 4$ )， $z_v$  的數值為

$$z_1 = z = 8, \quad z_2 = 6, \quad z_3 = 12, \quad z_4 = 8; \quad (6)$$

$m'_1$  代表集團中近鄰  $AA$  原子對總數；而  $\gamma$  是給定  $n_0$ ， $n_v$  及  $m'_1$  後各種可能排列情形的總數；求和號是對所有可能的  $n_0$ ， $n_v$  及  $m'_1$  各組值求和。對於中心為  $\beta$  陣點的集團同樣引進另一組參數  $\lambda_\beta$ ， $\zeta_v$ ：與 (3)，(4) 類似的方程是

$$\left. \begin{aligned} \theta_\beta &= \lambda_\beta \frac{\partial}{\partial \lambda_\beta} \ln K_\beta, \\ \theta_a &= \frac{z_1}{z_1} \frac{\partial}{\partial \zeta_1} \ln K_\beta, \\ \theta_\beta &= \frac{\zeta_v}{z_v} \frac{\partial}{\partial \zeta_v} \ln K_\beta \quad (v=2, 3, 4); \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$K_\beta = \sum \gamma \lambda_\beta^{n_0} \zeta_1^{n_1} \zeta_2^{n_2} \zeta_3^{n_3} \zeta_4^{n_4} \eta^{m'_1}. \quad (8)$$

在目前情形下，王氏文章<sup>[13]</sup>中關於近似位形能  $E_1$  和近似配分函數  $Q$  的表達式 (35) 及 (36) 變為

$$E_1 = \frac{Nz}{4\mu} kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln K_a + \ln K_\beta), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \ln Q &= \frac{Nz}{4\mu} \left\{ \left[ \left( 1 + \sum_1^4 z_v \right) - \frac{2\mu}{z} \right] [\theta_a \ln \theta_a + (1-\theta_a) \ln (1-\theta_a) + \theta_\beta \ln \theta_\beta + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (1-\theta_\beta) \ln (1-\theta_\beta) \right] + \left[ \ln K_a - \theta_a \ln \lambda_a - z_1 \theta_\beta \ln \epsilon_1 - \sum_2^4 z_v \theta_\beta \ln \epsilon_v \right] + \right. \\ &\quad \left. \left. + \left[ \ln K_\beta - \theta_\beta \ln \lambda_\beta - z_1 \theta_\beta \ln \zeta_1 - \sum_2^4 z_v \theta_\beta \ln \zeta_v \right] \right\}; \right. \end{aligned} \quad (10)$$

其中  $\mu$  是所選集團中近鄰對總數：

$$\mu = z^2 = 64. \quad (11)$$

有了近似配分函數，就可以應用使  $Q$  為極大的平衡條件（在求微商時保持  $\eta$  不變）

$$2 \frac{\partial}{\partial s} \ln Q = \frac{\partial}{\partial \theta_a} \ln Q - \frac{\partial}{\partial \theta_\beta} \ln Q = 0$$

確定  $\theta_a$ ， $\theta_\beta$  的平衡態值。應用 (10) 式及 (3)，(7) 式可求得

$$\begin{aligned} - \frac{8\mu}{Nz} \frac{\partial}{\partial s} \ln Q &= - \left[ \left( 1 + \sum_1^4 z_v \right) - \frac{2\mu}{z} \right] \ln \frac{\theta_a(1-\theta_\beta)}{\theta_\beta(1-\theta_a)} + \\ &\quad + \ln \frac{\lambda_a}{\lambda_\beta} - z_1 \ln \frac{\epsilon_1}{\zeta_1} + \sum z_v \ln \frac{\epsilon_v}{\zeta_v} = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

可以看到  $s = 0$  總是方程 (12) 的一個根。因為當  $s = 0$  (即  $\theta_a = \theta_b = \theta$ ) 時， $\alpha$  陣點與  $\beta$  陣點變得沒有區別了，因此有  $\lambda_a = \lambda_b$ ,  $\epsilon_v = \zeta_v$  而 (12) 式恆為零。一般地說，方程 (12) 有三個實根。除  $s = 0$  一根外，還有不等於零的兩個實根，它們的數值相同而符號相反；負值相當於把  $\alpha$  陣點與  $\beta$  陣點名稱互換的結果，它們實質上祇代表同一秩序度。當溫度低於臨界溫度時，不等於零的實根相當於平衡態；當溫度到達和超過臨界溫度時，這三個根重合為一個根，即  $s = 0$ 。所以臨界溫度  $T_c$  相當於方程 (12) 有重根時的溫度，故確定臨界溫度的條件為

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial s^2} \ln Q \right)_{s=0} = 0. \quad (13)$$

由於對稱性，在臨界溫度時 ( $s = 0$ )， $\alpha$  陣點與  $\beta$  陣點變得沒有區別了，因此有

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial \theta_a} \ln \lambda_a \right)_{s=0} &= \left( \frac{\partial}{\partial \theta_b} \ln \lambda_b \right)_{s=0}, & \left( \frac{\partial}{\partial \theta_b} \ln \lambda_a \right)_{s=0} &= \left( \frac{\partial}{\partial \theta_a} \ln \lambda_b \right)_{s=0}, \\ \left( \frac{\partial}{\partial \theta_a} \ln \epsilon_v \right)_{s=0} &= \left( \frac{\partial}{\partial \theta_b} \ln \zeta_v \right)_{s=0}, & \left( \frac{\partial}{\partial \theta_b} \ln \epsilon_v \right)_{s=0} &= \left( \frac{\partial}{\partial \theta_a} \ln \zeta_v \right)_{s=0}; \end{aligned}$$

故得確定臨界溫度的基本方程為

$$\begin{aligned} \frac{\left( 1 + \sum_1^4 z_v \right) - \frac{2\mu}{z}}{\theta(1-\theta)} - \left\{ \left( \frac{\partial}{\partial \theta_a} - \frac{\partial}{\partial \theta_b} \right) \ln \lambda_a - \right. \\ \left. - z_1 \left( \frac{\partial}{\partial \theta_a} - \frac{\partial}{\partial \theta_b} \right) \ln \epsilon_1 + \sum_2^4 z_v \left( \frac{\partial}{\partial \theta_a} - \frac{\partial}{\partial \theta_b} \right) \ln \epsilon_v \right\}_{s=0} = 0. \quad (14) \end{aligned}$$

對於組成合金的兩類原子數目相等，即  $\theta = \frac{1}{2}$  的特殊情形，由於完全對稱性，參數  $\lambda_a$ ,  $\epsilon_v$  與  $\lambda_b$ ,  $\zeta_v$  之間存在簡單關係，可使基本方程大大化簡。在巨配分函數  $K_a$  和  $K_b$  中<sup>1)</sup> (見 (4) 及 (8) 式) 作下列變換<sup>1)</sup>，

1) 對於集團的某一位形，若把  $A$  原子換為  $B$  原子， $B$  原子換為  $A$  原子時，則換後的近鄰  $AA$  對數為原來的近鄰  $BB$  對數，而  $\gamma$  不變。若令  $M^{AA}$ ,  $M^{AB}$ ,  $M^{BB}$  分別表示該一位形中近鄰  $AA$ ,  $AB$ ,  $BB$  原子對數，則有

$$\begin{aligned} 2M^{AA} + M^{AB} &= \sum_0^4 c_v n_v, \\ 2M^{BB} + M^{AB} &= \sum_0^4 c_v (z_v - n_v); \end{aligned}$$

其中  $c_v$  表示與一個第  $v$  層陣點為近鄰的陣點數，目前情形顯然有

$$c_0 = 8, c_1 = 8, c_2 = 4, c_3 = 2, c_4 = 1.$$

解前列方程，得

$$M^{BB} = M^{AA} + \frac{1}{2} \sum_0^4 c_v (z_v - 2n_v).$$

$$n_0 \rightarrow 1 - n_0, \quad n_v \rightarrow z_v - n_v, \quad m'_1 \rightarrow m'_1 + \frac{1}{2} \sum_0^4 c_v (z_v - 2n_v) \quad (15)$$

後 ( $c_v$  表示與一個第  $v$  層陣點為近鄰的陣點數,  $z_0 = 1$ ), 互配分函數保持不變, 可以得到

$$\begin{aligned} K_\beta(\lambda_\beta, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4) &= \\ &= \lambda_\beta \left( \prod_1^4 \zeta_v^{z_v} \right) \eta^{-\frac{1}{2} \sum_0^4 c_v z_v} K_\beta(\eta^{-c_0} \lambda_\beta^{-1}, \eta^{-c_1} \zeta_1^{-1}, \eta^{-c_2} \zeta_2^{-1}, \eta^{-c_3} \zeta_3^{-1}, \eta^{-c_4} \zeta_4^{-1}). \end{aligned} \quad (16)$$

現在如果做一個變換, 使

$$\lambda_\beta \rightarrow \eta^{-c_0} \lambda_a^{-1}, \quad \zeta_v \rightarrow \eta^{-c_v} \epsilon_v^{-1}; \quad (17)$$

則有

$$K_\beta(\lambda_\beta, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4) \rightarrow \lambda_a^{-1} \left( \prod_1^4 \epsilon_v^{-1} \right) \eta^{-\frac{1}{2} \sum_0^4 c_v z_v} K_a(\lambda_a, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4). \quad (18)$$

由此可得

$$\begin{aligned} \lambda_\beta \frac{\partial}{\partial \lambda_\beta} \ln K_\beta &\rightarrow 1 - \lambda_a \frac{\partial}{\partial \lambda_a} \ln K_a, \\ \zeta_v \frac{\partial}{\partial \zeta_v} \ln K_\beta &\rightarrow z_v - \epsilon_v \frac{\partial}{\partial \epsilon_v} \ln K_a. \end{aligned} \quad (19)$$

顯然對於  $\theta = \frac{1}{2}$  的情形, 做了上述變換後, 就使得確定  $\lambda_\beta, \zeta_v$  的一組參數方程 (7) 變成與確定  $\lambda_a, \epsilon_v$  的一組參數方程 (3) 恒等. 由此可見,

$$\lambda_\beta = \eta^{-8} \lambda_a^{-1}, \quad \zeta_1 = \eta^{-8} \epsilon_1^{-1}, \quad \zeta_2 = \eta^{-4} \epsilon_2^{-1}, \quad \zeta_3 = \eta^{-2} \epsilon_3^{-1}, \quad \zeta_4 = \eta^{-1} \epsilon_4^{-1} \quad (20)$$

是在  $\theta = \frac{1}{2}$  情形下的一個對稱變換關係而且是唯一的關係. 在此情形下, 確定平衡態的方程 (12) 化為

$$-\left[ \left( 1 + \sum_1^4 z_v \right) - \frac{2\mu}{z} \right] \ln \frac{\theta_a}{1-\theta_a} + \ln \lambda_a - z_1 \ln \epsilon_1 + \sum_2^4 z_v \ln \epsilon_v = 0. \quad (21)$$

位形能  $E_1$  的表示式 (9) 由於  $\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \ln K_\beta = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \ln K_a$  化為

$$E_1 = \frac{NzV}{2\mu} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \ln K_a. \quad (22)$$

方程 (1), (2), (3), (4), (5), (14), (21), (22) 就是我們應用的基本方程.

### 三. 基本方程的具體化及簡化

現在來具體化簡基本方程以便進行計算。

對於體心立方晶格，在二級近似中，所選局部集團中包括的陣點如圖 1 所示。

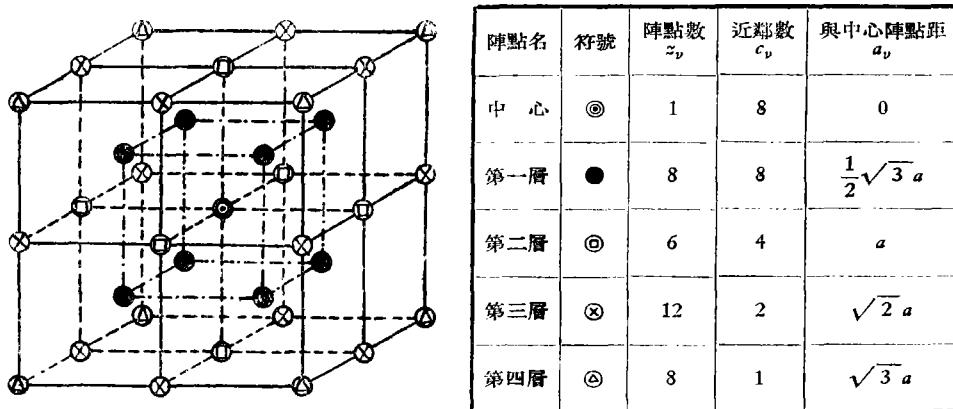


圖 1. 二級近似所選局部集團圖

局部巨配分函數  $K_a$  的表示式 (4) 可以依下列方法化簡。因為與中心陣點為近鄰的是第一層陣點，令  $m_1$  為集團中除中心陣點外的近鄰  $AA$  原子對數，則整個集團中近鄰  $AA$  原子對數  $m'_1$  為

$$m'_1 = n_0 n_1 + m_1;$$

故  $K_a$  可化為

$$K_a = F + \lambda_a F_\eta; \quad (23)$$

其中

$$\begin{aligned} F &= F(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon, \epsilon_4) = \sum \gamma \epsilon_1^{n_1} \epsilon_2^{n_2} \epsilon_3^{n_3} \epsilon_4^{n_4} \eta^{m_1}, \\ F_\eta &= F(\eta \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4). \end{aligned} \quad (24)$$

$F$  函數的進一步化簡如下。因為與第二、三、四層陣點為近鄰的祇是第一層陣點；並且第二層每一陣點有四個近鄰，對應於第一層面上四陣點；第三層每一陣點有兩個近鄰，對應於第一層邊上兩陣點；第四層每一陣點有一個近鄰，對應於第一層角上一陣點；所以首先研究第一層陣點上  $A$  原子在面、邊、角上的分佈。對於給定  $n_1$  後的某一分佈情形：令  $p_2^\mu$  ( $\mu = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 表示在六個面當中有  $\mu$  個  $A$  原子的面的數目， $p_3^\mu$  ( $\mu = 0, 1, 2$ ) 表示在十二條邊當中有  $\mu$  個  $A$  原子的邊的數目， $p_4^\mu$  ( $\mu = 0, 1$ ) 表示在八個角當中有  $\mu$  個  $A$  原子的角的數目。對於給定的第一層陣點上的這一種分佈，

我們來看集團中  $A$  原子分佈的可能情形如何。由於第二、三、四層陣點的近鄰分別對應於第一層面、邊、角上的陣點，若令  $n_v^\mu$  ( $v = 2, 3, 4$ ;  $\mu = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 表示為  $A$  原子佔據的第  $v$  層陣點中有  $\mu$  個近鄰  $A$  原子的陣點數，則可能的  $n_v^\mu$  值是從 0 至  $p_v^\mu$ 。同時對應於第一層陣點的這一種分佈，當給定  $n_v^\mu$  值後，這  $n_v^\mu$  個  $A$  原子在第  $v$  層陣點上的分佈情形共有  $\binom{p_v^\mu}{n_v^\mu}$  種，而且  $n_v^\mu$  之間無其他限制及聯繫。因此，對於給定的一種分佈，有

$$n_2 = n_2^0 + n_2^1 + n_2^2 + n_2^3 + n_2^4,$$

$$n_3 = n_3^0 + n_3^1 + n_3^2,$$

$$n_4 = n_4^0 + n_4^1;$$

而  $m_1$  顯然為

$$m_1 = n_2^1 + 2n_2^2 + 3n_2^3 + 4n_2^4 + n_3^1 + 2n_3^2 + n_4^1.$$

因此  $F$  函數可表示為

$$F = \sum \gamma \epsilon_1^{n_1} \prod_{v=2}^4 \prod_{\mu=0}^4 (\eta^\mu \epsilon_v)^{n_v^\mu}.$$

在  $F$  函數中首先對  $n_v^\mu$  求和，則  $F$  函數的形式可化為

$$\begin{aligned} F' &= \sum \gamma \epsilon_1^{n_1} \prod_{v=2}^4 \prod_{\mu=0}^4 \left[ \sum_{n_v^\mu=0}^{p_v^\mu} \binom{p_v^\mu}{n_v^\mu} (\eta^\mu \epsilon_v)^{n_v^\mu} \right] = \\ &= \sum \gamma \epsilon_1^{n_1} \prod_{v=2}^4 \prod_{\mu=0}^4 (1 + \eta^\mu \epsilon_v)^{p_v^\mu}; \end{aligned} \quad (25)$$

其中  $\gamma$  是第一層陣點上具有一定  $n_1$  及  $p_v^\mu$  值的分佈可能情形的總數，而求和號是對所有可能的  $n_1$ ,  $p_v^\mu$  值求和。

現在來決定第一層陣點上  $A$  原子的各種可能分佈情形以及確定  $n_1$  (以後簡寫為  $n$ ),  $p_v^\mu$  及  $\gamma$  之值。我們發現當給定  $A$  原子數  $n$ , 分佈為  $AA$  的邊數  $m$  (即  $p_3^2$ ), 以及六個面上的十二條對角線中分佈為  $AA$  的線數  $l$  後，第一層陣點上  $A$  原子分佈的位形就確定了。下面就討論給定一組可能的  $n, m, l$  值後確定  $p_v^\mu$  的情形。

確定  $p_4^\mu$  最簡單，很容易看出

$$p_4^0 = 8 - n, \quad p_4^1 = n. \quad (26)$$

確定  $p_3^\mu$  的情形也較簡單，因為從給定條件和圖形的幾何性質，顯然有以下三個關係：

$$p_3^0 + p_3^1 + p_3^2 = 12,$$

$$p_3^1 + 2p_3^2 = 3n,$$

$$p_3^2 = m;$$

解之得

$$p_3^0 = 12 - 3n + m, \quad p_3^1 = 3n - 2m, \quad p_3^2 = m. \quad (27)$$

最後看確定  $p_2^*$  的情形。從給定條件和圖形的幾何性質，有以下四個關係：

$$p_2^0 + p_2^1 + p_2^{20} + p_2^{2P} + p_2^3 + p_2^4 = 6,$$

$$p_2^1 + 2p_2^{20} + 2p_2^{2P} + 3p_2^3 + 4p_2^4 = 3n,$$

$$p_2^{2P} + 2p_2^3 + 4p_2^4 = 2m,$$

$$p_2^{20} + p_2^3 + 2p_2^4 = l.$$

以上是我們所可能得到的四個線性關係，尚不足以完全決定六個未知量 [在上面把  $p_2^2$  分成  $p_2^{20}$  (相當於  $\frac{AB}{BA}$ ) 和  $p_2^{2P}$  (相當於  $\frac{AB}{BA}$ )]. 然而經過附加的考慮仍然可以根據  $n$ ,  $m$ ,  $l$  的值而決定。

總之，第一層陣點的一種確定排列情形相當於一組可能的  $n, m, l$  值；這樣值一共有 22 組。當給定一組可能的  $n, m, l$  值後，所有  $p_v^*$  以及相當於該組值時第一層陣點上各種可能分佈的總數目  $\gamma$  都完全確定了。下表列出所有可能的 22 組  $n, m, l$  值以及對應的  $\gamma$  及  $p_v^*$  值。

表 1.  $n, m, l$  及對應的  $\gamma, p_v^*$  諸值表\*

項	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$n$	0	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	4	4	4
$m$	0	0	0	0	1	0	1	2	0	2	2	3	3	4
$l$	0	0	0	1	0	3	1	1	6	2	3	2	3	2
$\gamma$	1	8	4	12	12	8	24	24	2	6	24	24	8	6
$p_2^0$	6	3	0	1	2	0	0	1	0	0	0	0	0	1
$p_2^1$	0	3	6	4	2	3	3	2	0	0	1	2	3	0
$p_2^2$	0	0	0	1	2	3	3	2	6	6	4	2	0	4
$p_2^3$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	2	3	0
$p_2^4$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

\* 1.  $p_4^0 = 8 - n, \quad p_4^1 = n.$

2.  $p_3^0 = 12 - 3n + m, \quad p_3^1 = 3n - 2m, \quad p_3^2 = m.$

3. 15—22 八項可從下列變換求得：

當  $(n, m, l) \rightarrow (8 - n, 12 - 3n + m, 12 - 3n + l)$  時，

則  $\gamma \rightarrow \gamma, (p_2^0, p_2^1, p_2^2, p_2^3, p_2^4) \rightarrow (p_2^0, p_2^1, p_2^2, p_2^3, p_2^4).$

$F$  函數最後可化爲<sup>1)</sup>

$$F = (1+\epsilon_3)^{12} (1+\epsilon_4)^8 \sum \gamma \left[ \epsilon_1 \left( \frac{1+\eta\epsilon_3}{1+\epsilon_3} \right)^3 \left( \frac{1+\eta\epsilon_4}{1+\epsilon_4} \right) \right]^n \cdot \left[ \frac{(1+\epsilon_3)(1+\eta^2\epsilon_3)}{(1+\eta\epsilon_3)^2} \right]^m \prod_{\mu=0}^4 (1+\eta^\mu\epsilon_2)^{p_2^\mu}. \quad (28)$$

下面討論基本方程的化簡。

由於 (23) 式，參數方程 (3) 可化爲

$$\left. \begin{aligned} \frac{\theta_\alpha}{1-\theta_\alpha} &= \lambda_\alpha \frac{F_\eta}{F}, \\ \theta_\beta &= (1-\theta_\alpha) \varphi_1 + \theta_\alpha \varphi_{1\eta}, \\ \theta_\alpha &= (1-\theta_\alpha) \varphi_v + \theta_\alpha \varphi_{v\eta} \quad (v=2, 3, 4); \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

其中

$$\varphi_v = \varphi_v(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4) = \frac{\epsilon_v}{z_v} \frac{\partial}{\partial \epsilon_v} \ln F,$$

$$\varphi_{v\eta} = \varphi_v(\eta\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4).$$

根據 (28)，可把 (29) 的最後兩個方程化爲

$$\begin{aligned} \theta_\alpha &= \frac{\epsilon_3}{1+\epsilon_3} - 2 \left( \frac{\epsilon_3}{1+\epsilon_3} - \frac{\eta\epsilon_3}{1+\eta\epsilon_3} \right) \theta_\beta + \\ &\quad + \left( \frac{\epsilon_3}{1+\epsilon_3} - \frac{2\eta\epsilon_3}{1+\eta\epsilon_3} + \frac{\eta^2\epsilon_3}{1+\eta^2\epsilon_3} \right) [(1-\theta_\alpha) \varphi_3^* + \theta_\alpha \varphi_{3\eta}^*], \\ \theta_\alpha &= \frac{\epsilon_4}{1+\epsilon_4} - \left( \frac{\epsilon_4}{1+\epsilon_4} - \frac{\eta\epsilon_4}{1+\eta\epsilon_4} \right) \theta_\beta; \end{aligned} \quad (30)$$

其中  $\varphi_3^* = \frac{1}{F} \sum \left( \frac{m}{z_3} \right) f$ ,  $f$  是  $F$  函數中的一項。 (30) 及 (29) 中前三方程就是中心爲  $\alpha$  陣點集團的平衡態參數方程。對於中心爲  $\beta$  陣點集團有類似的方程。再加上確定平衡態的 (12) 式就是普遍組成情形下確定平衡態時  $\theta_\alpha$ ,  $\theta_\beta$  及參數值的基本方程。

對於  $\theta = \frac{1}{2}$  的情形，確定平衡態的方程是 (30) 及 (29) 中前三方程和經過化簡後的 (12) 式

$$-19 \ln \frac{\theta_\alpha}{1-\theta_\alpha} + \ln \lambda_\alpha - z_1 \ln \epsilon_1 + \sum_2^4 z_v \ln \epsilon_v = 0, \quad (31)$$

其中已經用  $z_v$  及  $\mu (= 64)$  的數值代入。

求得  $\theta_\alpha$ ,  $\theta_\beta$  後，由定義  $s = \theta_\alpha - \theta_\beta$  就可得到平衡態的秩序度了。

1) 由於不能把  $p_2^\mu$  與  $n, m, l$  的函數關係用簡單函數寫出來，就不能把  $F$  函數進一步化簡。

對於確定臨界溫度的方程(14)，可以利用平衡態參數方程(29)求參數的微商所應滿足的方程，消去 $\left(\frac{\partial}{\partial\theta_a}-\frac{\partial}{\partial\theta_\beta}\right)\ln\lambda_a$ ， $\left(\frac{\partial}{\partial\theta_a}-\frac{\partial}{\partial\theta_\beta}\right)\ln\epsilon_v$ 的結果可得一行列式方程<sup>1)</sup>。如已解得平衡態參數為 $\eta$ 及 $\theta$ 的函數，則此行列式方程為 $\eta$ 及 $\theta$ 的函數方程，解這方程就可以求得 $\eta_c(\theta)$ 了。

確定臨界溫度的方程在 $\theta=\frac{1}{2}$ 的情形有特殊簡單的形式。因為在臨界溫度時有 $\lambda_a=\lambda_\beta$ ， $\epsilon_v=\zeta_v$ ，由對稱關係(20)可得

$$\lambda_a=\eta^{-4}，\quad \epsilon_1=\eta^{-4}，\quad \epsilon_2=\eta^{-2}，\quad \epsilon_3=\eta^{-1}，\quad \epsilon_4=\eta^{-\frac{1}{2}}。 \quad (32)$$

所以可求得確定臨界溫度的方程為<sup>2)</sup>

$$\begin{vmatrix} 18-8\eta^{\frac{1}{2}} & \varphi_1-1 & \varphi_2 & \varphi_3 \\ \varphi_1-1 & \varphi_{11} & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_2 & \varphi_{21} & \varphi_{22} & \varphi_{23} \\ \varphi_3 & \varphi_{31} & \varphi_{32} & \varphi_{33} \end{vmatrix}=0, \quad (33)$$

其中

$$\varphi_{vv'}=\frac{\epsilon_{v'}}{z_{v'}}\frac{\partial}{\partial\epsilon_{v'}}\varphi_v。$$

利用(23)及(29)第一式，當 $\theta=\frac{1}{2}$ 時定位形能 $E_1$ 的公式化為

$$E_1=\frac{NzV}{2\mu}\left[(1-\theta_a)\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\ln F+\theta_a\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\ln F_\eta\right]。 \quad (34)$$

將解得的各個溫度下的平衡態值 $\theta_a$ ， $\theta_\beta$ ， $\epsilon_v$ 代入上式即可求得各個溫度下的位形能 $E_1$ 的平衡態值；對它用數值微分法求微商就可以得到位形比熱了。

#### 四. 計 算 結 果

對於 $\theta=\frac{1}{2}$ 的情形，我們進行了計算。

為了減少計算上的麻煩，我們考慮了如何引進新的假設以減少參數的問題。首先想到的是 $\epsilon_3=\epsilon_2$ 的假設。然而進一步考察的結果，發現引進這一假設後，在 $\theta=\frac{1}{2}$ 情形下的對稱關係(20)就不復存在，反而使問題更複雜；故不能採用。因此就從保持對稱性關係(20)這方面來考慮而引進了 $\epsilon_3=\eta\epsilon_2$ 這一新的假設。

但是在引進這假設後，在近似位形能及近似配分函數中引起一系列的修改。仔細考察的結果，這樣的修改並沒有嚴重影響。例如中心為 $a$ 陣點的局部巨配分函數(4)

1) 見附錄一。

2) 同上。

變爲

$$K_a = \sum \gamma \lambda_a^{n_0} \epsilon_1^{n_1} \epsilon_2^{n_2+n_3} \epsilon_4^{n_4} \eta^{m'_1+n_3}. \quad (35)$$

原來確定參數  $\epsilon_2, \epsilon_3$  平衡態值的 (7) 中相應的兩個方程，現在變爲一個，即

$$\theta_a = \frac{\epsilon_2}{(z_2+z_3)} \cdot \frac{\partial}{\partial \epsilon_2} \ln K_a. \quad (36)$$

從 (35) 可以求得中心爲  $\alpha$  陣點的集團平均值

$$(m'_1+n_3)_a = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \ln K_a,$$

對於中心爲  $\beta$  陣點集團有類似結果。因此，近似位形能  $E_1$  為

$$E_1 = \frac{Nz}{4\mu} \{ (\bar{m}'_1)_a + (\bar{m}'_1)_\beta \} V = \frac{NzV}{4\mu} \left[ \eta \frac{\partial}{\partial \eta} (\ln K_a + \ln K_\beta) - \{ (n_3)_a + (n_3)_\beta \} \right],$$

經過簡單考慮，發現仍可應用

$$(n_3)_a + (n_3)_\beta = z_3(\theta_a + \theta_\beta) = z_3 \cdot 2\theta$$

的條件，結果得修改後的位形能  $E_1$  為

$$E_1 = \frac{NzV}{4\mu} \left[ \eta \frac{\partial}{\partial \eta} (\ln K_a + \ln K_\beta) - z_3 \cdot 2\theta \right]. \quad (37)$$

由於近似位形能  $E_1$  中多了  $-\frac{NzV}{4\mu} \cdot z_3 \cdot 2\theta$  的一項，所以由近似位形能積分而得的近似配分函數中也多了相應的一項爲  $-\frac{Nz}{4\mu} z_3 \cdot 2\theta \cdot \ln \eta$ ；又原來的  $z_2 \theta_a \ln \epsilon_2 + z_3 \theta_a \ln \epsilon_3$  及  $z_2 \theta_\beta \ln \zeta_2 + z_3 \theta_\beta \ln \zeta_3$  當然相應地改變爲  $(z_2 + z_3) \theta_a \ln \epsilon_2$  及  $(z_2 + z_3) \theta_\beta \ln \zeta_2$ ；結果得近似配分函數 (10) 經修改後的形式爲

$$\begin{aligned} \ln Q &= \frac{Nz}{4\mu} \left\{ 19 [\theta_a \ln \theta_a + (1-\theta_a) \ln (1-\theta_a) + \theta_\beta \ln \theta_\beta + (1-\theta_\beta) \ln (1-\theta_\beta)] + \right. \\ &\quad + [\ln K_a - \theta_a \ln \lambda_a - z \theta_\beta \ln \epsilon_1 - (z_2+z_3) \theta_a \ln \epsilon_2 - z_4 \theta_a \ln \epsilon_4] + \\ &\quad \left. + [\ln K_\beta - \theta_\beta \ln \lambda_\beta - z \theta_a \ln \zeta_1 - (z_2+z_3) \theta_\beta \ln \zeta_2 - z_4 \theta_\beta \ln \zeta_4] - z_3 \cdot 2\theta \cdot \ln \eta \right\}. \quad (38) \end{aligned}$$

顯然這樣的修改並不影響平衡條件 (12) 式或 (21) 式，修改後的 (21) 式爲 ( $\theta = \frac{1}{2}$  的情形)

$$-19 \ln \frac{\theta_a}{1-\theta_a} + \ln \lambda_a - z_1 \ln \epsilon_1 + (z_2+z_3) \ln \epsilon_2 + z_4 \ln \epsilon_4 + z_3 \ln \eta = 0. \quad (39)$$

至於局部巨配分函數仍同樣可以得到化簡。因此在  $\theta = \frac{1}{2}$  的情形，引用  $\epsilon_3 = \eta \epsilon_2$  假

設後，確定平衡態的方程 (29)，(30) 及 (31)（引進簡單的修改）在消去  $\lambda_a$  並經過簡單運算後可寫成

$$\log \frac{\theta_a}{1-\theta_a} = \log \frac{\eta \epsilon_4(1+\epsilon_4)}{1+\eta \epsilon_4}, \quad (40)$$

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1 &\equiv \log \frac{\eta \epsilon_4(1+\epsilon_4)}{1+\eta \epsilon_4} + \log \frac{F}{F-F_1} + \log \frac{F_{1\eta}}{F_\eta} = 0, \\ \Phi_2 &\equiv \log \frac{\eta \epsilon_4(1+\epsilon_4)}{1+\eta \epsilon_4} + \log \frac{F}{F_2} + \log \frac{F_\eta-F_{2\eta}}{F_\eta} = 0, \\ \Phi_0 &\equiv 9 \left[ \log \frac{\eta \epsilon_4(1+\epsilon_4)}{1+\eta \epsilon_4} - \log \epsilon_2 \right] + 4(\log \epsilon_1 - \log \epsilon_4) + \frac{1}{2} \log \frac{F_\eta}{F} - 6 \log \eta = 0; \end{aligned} \right\} (41)$$

其中  $F_v = \frac{\epsilon_v}{z_v} \frac{\partial}{\partial \epsilon_v} F$ ，具體形式如下：

$$\begin{aligned} F &= \sum \gamma \left( \frac{1+\eta \epsilon_4}{1+\epsilon_4} \epsilon_1 \right)^n \prod_{\mu=0}^4 (1+\eta^\mu \epsilon_2)^{\nu^\mu} = \sum f, \\ F_1 &= \sum \left( \frac{n}{8} \right) f, \quad F_2 = \sum \frac{1}{18} \left( \sum_{\mu=0}^4 \frac{\nu^\mu \eta^\mu \epsilon_2}{1+\eta^\mu \epsilon_2} \right) f; \end{aligned} \quad (42)$$

而  $F_\eta, F_{v\eta}$  與以前一樣表示在  $F, F_v$  中把  $\epsilon_1$  換成  $\eta \epsilon_1$ 。 $F$  中的  $\nu^\mu$  現在是  $\nu^\mu = p_2^\mu + p_3^\mu$  而所有的  $z_2$  現在等於 18 (原來  $z_2, z_3$  之和)。

解平衡態方程的具體計算方法是：對於一個固定溫度，假設一組試用解  $\log \epsilon_v$ ，計算得  $\Phi_0, \Phi_1, \Phi_2$  之值；如不全為零，稍改變  $\log \epsilon_v$  而求  $\Phi_0, \Phi_1, \Phi_2$  的相應改變，令  $\frac{d\Phi_k}{d \log \epsilon_v} = \alpha_{kv}$  ( $k = 0, 1, 2; v = 1, 2, 4$ )；下一步解一組線型方程  $\sum_{v=1}^4 \alpha_{kv} \Delta_v = -\Phi_k$  ( $k = 0, 1, 2$ )，其中  $\Phi_k$  即為第一次求得之值；以解得之  $\Delta_v$  作為  $\log \epsilon_v$  的第一次改正項，重複數次即可得近似解。至於第一次試用解是從低溫極限值公式得來的，公式為<sup>1)</sup>

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 &\simeq \left( \frac{2}{3} \right)^{\frac{9}{8}} \eta^{-\frac{35}{8}} \left( 1 + \frac{9}{16} \eta \right), \\ \epsilon_2 &\simeq \left( \frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{8}} \eta^{-\frac{37}{8}} \left( 1 - \frac{1}{16} \eta \right), \\ \epsilon_4 &\simeq \left( \frac{3}{2} \right)^{\frac{9}{8}} \eta^{-\frac{29}{8}} \left( 1 - \frac{9}{16} \eta \right). \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

1) 不引用  $\epsilon_3 = \eta \epsilon_2$  假設時的低溫極限值公式為

$\epsilon_1 \simeq \eta^{-4}, \quad \epsilon_2 \simeq \eta^{-4}(1-4\eta^8+4\eta^4), \quad \epsilon_3 \simeq \eta^{-4}(1-6\eta^8+6\eta^4), \quad \epsilon_4 \simeq \eta^{-4}(1-7\eta^8+7\eta^4).$

解得了參數的平衡態值，就可由(40)解得  $\theta_a$  的平衡態值；而根據定義  $s = \theta_a - \theta_\beta = 2\theta_a - 1$  可計算得秩序度。圖2中畫出了計算得的秩序度-溫度曲線，為了比較，還畫出了布拉格和威廉理論的結果、倍脫一級近似理論的結果以及關於  $\beta$ -黃銅的實驗結果，實驗結果是根據各個溫度下對X射線衍射光譜中超點陣線強度的分析得到的<sup>[14]</sup>。

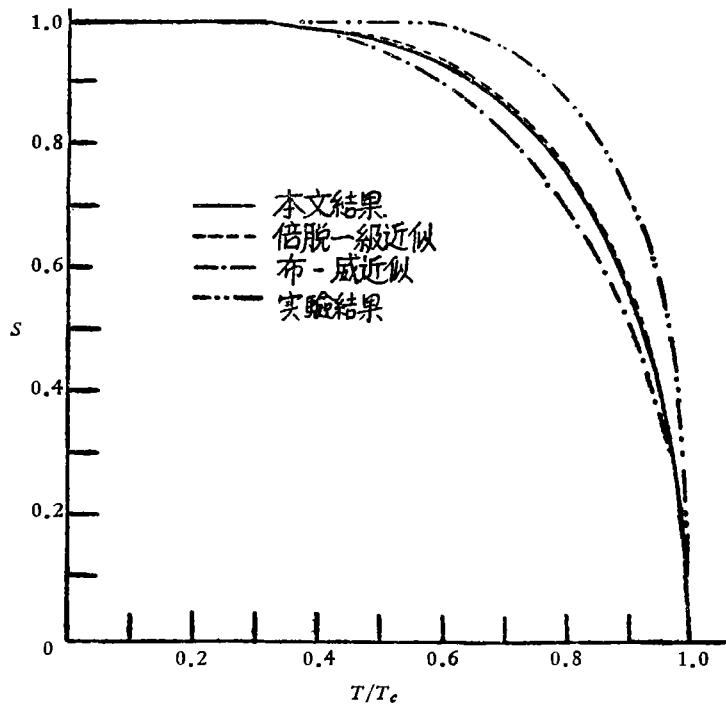


圖2. 秩序度-溫度曲線

關於臨界溫度的計算，在  $\theta = \frac{1}{2}$  的情形是比較簡單的。引進  $\epsilon_3 = \eta\epsilon_2$  假設後，確定臨界溫度的方程(33)化為

$$\begin{vmatrix} 18 - 8\eta^{\frac{1}{2}} & \varphi_1 - 1 & \varphi_2 \\ \varphi_1 - 1 & \varphi_{11} & \varphi_{12} \\ \varphi_2 & \varphi_{21} & \varphi_{22} \end{vmatrix} = 0; \quad (44)$$

由於(32)，上列方程是祇含一個變數  $\eta$  的方程。用通常的數值解法計算得的結果是

$$\log \eta_c = -0.25031 \text{ 或 } \frac{kT_c}{V} = 1.7350.$$

現在來計算位形能。位形能  $E_1$  的公式(34)在目前情形下可寫成

$$\frac{E_1}{NV} = \left\{ \left( 1 - \theta_a \right) \left[ \frac{9}{8} \frac{F_e}{F} + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{F_1}{F} \right) \right] + \theta_a \left[ -\frac{3}{4} + \frac{9}{8} \frac{F_{e\eta}}{F_\eta} + \frac{1}{2(1+\epsilon_4)} \right] \right\}, \quad (45)$$

其中

$$F_c = \sum \frac{1}{18} \left( \sum_{\mu=1}^4 \frac{\mu p^\mu \eta^\mu \epsilon_2}{1 + \eta^\mu \epsilon_2} \right) f.$$

把計算得的平衡態時的參數值及  $\theta_a$  代入就可直接算出。在圖 3 中畫出了位形能-溫度曲線，為了比較，也畫出了布拉格和威廉理論的結果以及倍脫一級近似理論的結果。

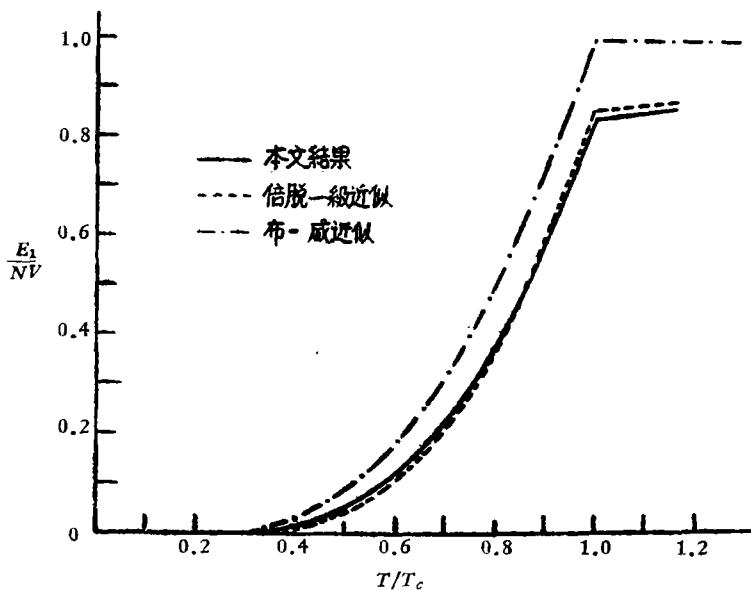


圖 3. 位形能-溫度曲線

最後來求位形比熱。位形比熱固然可以從位形能  $E_1$  的公式 (45) 對溫度求微商而得到，但這樣的計算是很麻煩的；所以我們採用數值微分的方法，就是從求得的各個溫度下  $E_1$  的平衡態值應用定差微分的方法來求位形比熱。計算得的位形比熱-溫度曲線與布拉格和威廉理論結果、倍脫一級近似理論結果以及關於  $\beta$ -黃銅的實驗結果<sup>[15]</sup>都畫在圖 4 上。關於實驗結果，都是定壓比熱而且還包括正常比熱部分；我們採用了能斯脫-林得曼近似公式<sup>[16]</sup>：

$$\begin{aligned} \frac{c_V}{R} &= \frac{c_p}{R} - 0.0425 \left( \frac{c_p}{R} \right)^2 \frac{T}{T_m} = \\ &= \frac{c_p}{R} - 3.623 \times 10^{-5} \left( \frac{c_p}{R} \right)^2 T, \end{aligned} \quad (46)$$

後一步曾用了融解溫度  $T_m = 1173^\circ\text{K}$ ；這樣就把定壓比熱化為定體比熱；並應用德拜理論以求得正常比熱；因而可求得實驗的位形比熱。

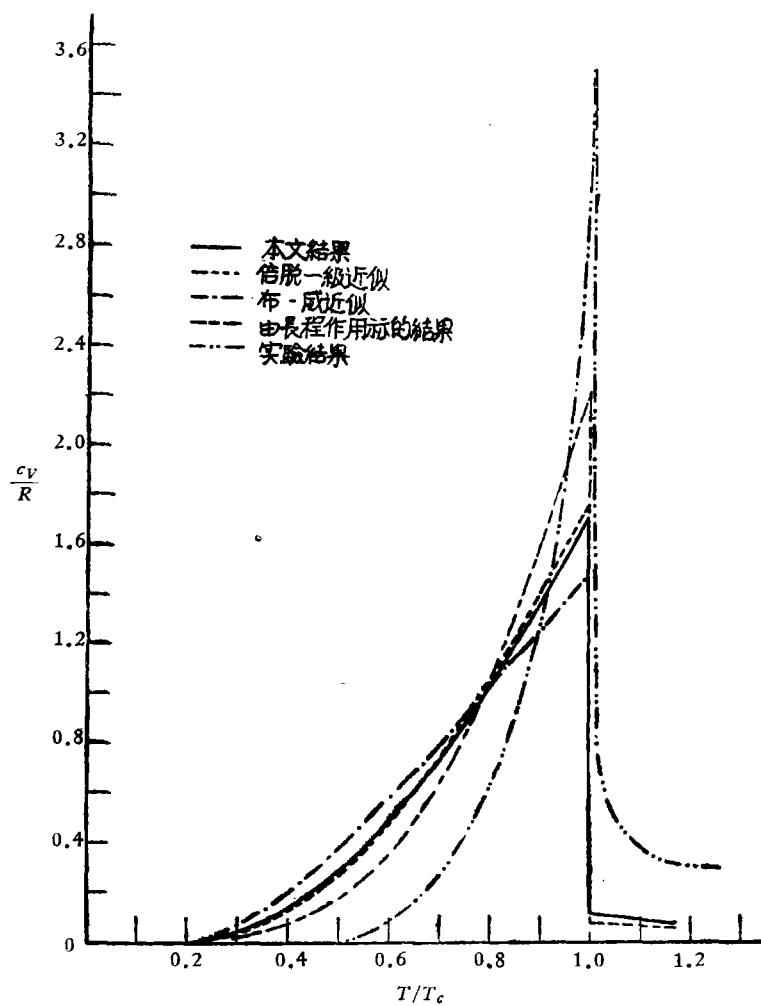


圖4. 位形比熱-溫度曲線

在臨界溫度附近，應用數值微分所得結果是不太準確的<sup>1)</sup>。所以為了研究臨界溫度附近的性質，特別是臨界溫度時比熱的數值，我們做了級數展開<sup>2)</sup>。計算的主要結果與有關  $\beta$ -黃銅的實驗數據以及其他理論結果的比較如表 2。

可以看出，與實驗比較的結果，定性的符合是很好的，但定量的符合還較差；特別是在臨界溫度附近 ( $T < T_c$ ) 實驗曲線遠比理論曲線為陡，比熱的臨界值 ( $T_c = 738^\circ\text{K}$  時， $\frac{c_V}{R} = 3.558$ ) 要比理論值大很多，而且比熱的實驗曲線是連續的 ( $T = 749^\circ\text{K}$  時，

1) 應用數值微分計算得的結果是  $c_V(T_c -)/R = 1.741$ ，用準確公式算的結果是 1.7535，相差在 1% 以下；這說明數值微分的方法還是相當可靠的。

2) 見附錄二。

表 2. 主要結果比較表

	$\frac{kT_c}{V}$	$s(T_c \text{ 附近})$	$c_v(T_c -)/R$	$c_v(T_c +)/R$
實驗數據	$T_c = 738^\circ\text{K}$	$\sim 2.9 \sqrt{1-T/T_c}$	3.558	0.867 ( $T = 749^\circ\text{K}$ )
本文結果	1) 1.7350	$1.9941\sqrt{1-T/T_c}$	1.7535	0.1156
	2) 1.7061	$2.0869\sqrt{1-T/T_c}$	1.8867	0.1209
倍脫一級近似	1.7380	$1.9863\sqrt{1-T/T_c}$	1.7836	0.0811
布-威近似	2.0000	$1.7321\sqrt{1-T/T_c}$	1.5000	0.0000

1) 引用  $\epsilon_3 = \eta\epsilon_2$  假設的計算結果。2) 不引用  $\epsilon_3 = \eta\epsilon_2$  假設計算的結果。

$\frac{c_v}{R} = 0.867$ ，並不如理論結果那樣在臨界點有不連續的情形。當然本文結果較布拉格-威廉近似為佳，而與倍脫一級近似結果則相差不多。

為了研究  $\epsilon_3 = \eta\epsilon_2$  假設對結果的影響，所以也對不用該假設的情形在臨界溫度附近用級數展開法進行了計算，計算結果也在表 2 中給出了。結果雖較好但好得有限。這也說明第二級近似並不比第一級近似好多少。

理論結果與實驗差別的問題可能是由於模型的毛病。二級近似中所採用的基本圖形（按照菊池的說法）實際上是菱形，並且忽略了次近鄰作用；由於次近鄰距 ( $a_2 = a$ ,  $a$  是點陣常數) 與近鄰距 ( $a_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ ) 相差不大，次近鄰作用或許會有較大的影響。關於這一點曾利用王竹溪教授從前用長程作用算的能量圖樣底稿估計能量數值<sup>[17]</sup>，用數值微分法計算了比熱，結果是比倍脫近似好得多。為了比較，也把它畫在圖 4 上。

最後，作者對於王竹溪教授的熱情指導表示衷心的感謝。這一工作原來是由孫瑞蕃先生開始的，在這裏也對他致以謝意。

### 附錄一。確定臨界溫度的方程

確定臨界溫度的方程 (14) 是

$$\frac{19}{2\theta(1-\theta)} - \left\{ \frac{\partial}{\partial s} \ln \lambda_a - z_1 \frac{\partial}{\partial s} \ln \epsilon_1 + \sum_2^4 z_v \frac{\partial}{\partial s} \ln \epsilon_v \right\}_{s=0} = 0, \quad (47)$$

這裏把 (14) 式中的運算符號  $\left( \frac{\partial}{\partial \theta_a} - \frac{\partial}{\partial \theta_\beta} \right)$  換成了  $2 \frac{\partial}{\partial s}$  並且應用到了  $\left( 1 + \sum_1^4 z_v \right) - \frac{2\mu}{z} = 19$  的數值代入。利用平衡態參數方程 (29) 對  $s$  求微商，在臨界點得到

$$\frac{1}{2\theta(1-\theta)} - \left\{ \frac{\partial}{\partial s} \ln \lambda_a - \sum_1^4 (\varphi_v - \varphi_{v\eta}) z_v \frac{\partial}{\partial s} \ln \epsilon_v \right\}_{s=0} = 0,$$

$$\frac{1}{2} (\mp 1 + \varphi_v - \varphi_{v\eta}) - \sum_{v'=1}^4 \left\{ [(1-\theta) \varphi_{vv'} + \theta \varphi_{vv'\eta}] z_v \frac{\partial}{\partial s} \ln \epsilon_v \right\}_{s=0} = 0 \quad (v=1, 2, 3, 4); \quad (48)$$

其中 ( $\mp 1$ ) 當  $v=1$  時取負號,  $v=2, 3, 4$  時取正號; 而

$$\varphi_{vv'} = \frac{\epsilon_{v'}}{z_{v'}} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{v'}} \varphi_v.$$

在上列方程 (47), (48) 中消去  $1, \frac{\partial}{\partial s} \ln \lambda_a, z_v \frac{\partial}{\partial s} \ln \epsilon_v$  可以得到一個行列式方程。根據 (28), 不難證明有

$$\begin{aligned} \varphi_4 &= \frac{\epsilon_4}{1+\epsilon_4} - \left( \frac{\epsilon_4}{1+\epsilon_4} - \frac{\eta \epsilon_4}{1+\eta \epsilon_4} \right) \varphi_1, \\ \varphi_{v'4} = \varphi_{4v'} &= - \left( \frac{\epsilon_4}{1+\epsilon_4} - \frac{\eta \epsilon_4}{1+\eta \epsilon_4} \right) \varphi_{v'1} \quad (v=1, 2, 3), \\ \varphi_{44} &= \frac{\epsilon_4}{z_4(1+\epsilon_4)^2} - \frac{1}{z_4} \left[ \frac{\epsilon_4}{(1+\epsilon_4)^2} - \frac{\eta \epsilon_4}{(1+\eta \epsilon_4)^2} \right] \varphi_1 + \left( \frac{\epsilon_4}{1+\epsilon_4} - \frac{\eta \epsilon_4}{1+\eta \epsilon_4} \right)^2 \varphi_{11}; \end{aligned}$$

對於  $\varphi_{4\eta}, \varphi_{v'4\eta}, \varphi_{44\eta}$  有類似的結果。利用這些結果把行列式化簡, 最後得到

$$\begin{vmatrix} \left[ \frac{18}{\theta(1-\theta)} - \frac{u^2}{v} \right] & -1 + \varphi_1 - \varphi_{1\eta} & 1 + \varphi_2 - \varphi_{2\eta} & 1 + \varphi_3 - \varphi_{3\eta} \\ -1 + \varphi_1 - \varphi_{1\eta} & (1-\theta)\varphi_{11} + \theta\varphi_{11\eta} & (1-\theta)\varphi_{12} + \theta\varphi_{12\eta} & (1-\theta)\varphi_{13} + \theta\varphi_{13\eta} \\ 1 + \varphi_2 - \varphi_{2\eta} & (1-\theta)\varphi_{21} + \theta\varphi_{21\eta} & (1-\theta)\varphi_{22} + \theta\varphi_{22\eta} & (1-\theta)\varphi_{23} + \theta\varphi_{23\eta} \\ 1 + \varphi_3 - \varphi_{3\eta} & (1-\theta)\varphi_{31} + \theta\varphi_{31\eta} & (1-\theta)\varphi_{32} + \theta\varphi_{32\eta} & (1-\theta)\varphi_{33} + \theta\varphi_{33\eta} \end{vmatrix} = 0, \quad (49)$$

其中

$$u = 1 - \left( \frac{\epsilon_4}{1+\epsilon_4} - \frac{\eta \epsilon_4}{1+\eta \epsilon_4} \right), \quad v = \frac{1}{z_4} \left[ \frac{\epsilon_4}{(1+\epsilon_4)^2} - \left\{ \frac{\epsilon_4}{(1+\epsilon_4)^2} - \frac{\eta \epsilon_4}{(1+\eta \epsilon_4)^2} \right\} \theta \right];$$

還有行列式中的所有函數都是在臨界點 ( $s=0$ ) 之值。至於解臨界溫度時參數值的方程, 可從 (29) 及 (30) 經過簡單運算得到, 其方程如下:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\varphi_v}{1-\varphi_{v\eta}} \quad (v=1, 2, 3) \quad \text{及} \quad \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\epsilon_4(1+\eta \epsilon_4)}{1+\epsilon_4}. \quad (50)$$

(49) 和 (50) 即為確定臨界溫度的方程。由 (50) 解出參數為  $\eta$  及  $\theta$  的函數, 則 (49) 為  $\eta, \theta$  的函數方程, 解這方程就可以求得  $\eta_c(\theta)$  了。

在  $\theta = \frac{1}{2}$  的情形下, 在臨界溫度時有 (32) 式

$$\lambda_a = \eta^{-4}, \quad \epsilon_1 = \eta^{-4}, \quad \epsilon_2 = \eta^{-2}, \quad \epsilon_3 = \eta^{-1}, \quad \epsilon_4 = \eta^{-\frac{1}{2}};$$

並可證明有  $\varphi_{v\eta} = 1 - \varphi_v, \varphi_{vv'\eta} = \varphi_{vv'}$  的關係。所以確定臨界溫度的方程化為下列特殊簡單的形式:

$$\begin{vmatrix} 18 - 8\eta^{\frac{1}{2}} & \varphi_1 - 1 & \varphi_2 & \varphi_3 \\ \varphi_1 - 1 & \varphi_{11} & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_2 & \varphi_{21} & \varphi_{22} & \varphi_{23} \\ \varphi_3 & \varphi_{31} & \varphi_{32} & \varphi_{33} \end{vmatrix} = 0. \quad (51)$$

## 附錄二。臨界溫度附近的性質

我們把確定平衡態的方程在臨界點附近做級數展開，研究了合金在臨界溫度附近的性質。下面祇討論  $\theta = \frac{1}{2}$  和引進  $\epsilon_3 = \eta \epsilon_2$  假設後的情形。至於不引用  $\epsilon_3 = \eta \epsilon_2$  假設的情形，有類似的結果。

在臨界點 ( $s = 0$ ) 有

$$\theta_a = \theta_b = \frac{1}{2}, \quad \epsilon_1 = \eta^{-4}, \quad \epsilon_2 = \eta^{-2}, \quad \epsilon_4 = \eta^{-\frac{1}{2}}; \quad (52)$$

在臨界點附近 ( $s \ll 1$ ) 令

$$\left. \begin{aligned} \theta_a &= \frac{1}{2}(1+s), & \theta_b &= \frac{1}{2}(1-s), \\ \ln \epsilon_1 &= -4 \ln \eta + \frac{1}{z_1} (\epsilon_{11}s + \epsilon_{12}s^2 + \epsilon_{13}s^3 + \dots), \\ \ln \epsilon_2 &= -2 \ln \eta + \frac{1}{z_2} (\epsilon_{21}s + \epsilon_{22}s^2 + \epsilon_{23}s^3 + \dots), \\ \ln \epsilon_4 &= -\frac{1}{2} \ln \eta + \frac{1}{z_4} (\epsilon_{41}s + \epsilon_{42}s^2 + \epsilon_{43}s^3 + \dots). \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

把平衡態方程 (40), (41) 在臨界點附近展開為  $s$  的級數至三次項，得到

$$\left. \begin{aligned} &\left[ \sum_v (\varphi_v - \delta_{v1}) \epsilon_{v1} - 18 \right] + \left[ \sum_v (\varphi_v - \delta_{v1}) \epsilon_{v2} \right] s + \\ &+ \left[ \left\{ \sum_v (\varphi_v - \delta_{v1}) \epsilon_{v3} - 6 \right\} + \frac{1}{6} \sum_{v, v', v''} \varphi_{vv'v''} \epsilon_{v1} \epsilon_{v'1} \epsilon_{v''1} \right] s^2 = 0, \\ &\left[ \sum_v \varphi_{v\mu} \epsilon_{v1} - (\varphi_\mu - \delta_{\mu1}) \right] + \left[ \sum_v \varphi_{v\mu} \epsilon_{v2} \right] s + \left[ \left\{ \sum_v \varphi_{v\mu} \epsilon_{v3} - \frac{1}{3}(\varphi_\mu - \delta_{\mu1}) \right\} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{3} \frac{(\sum_v \varphi_{v\mu} \epsilon_{v1})^3}{(\varphi_\mu - \delta_{\mu1})^2} - \frac{1}{2} \frac{(\sum_v \varphi_{v\mu} \epsilon_{v1})}{(\varphi_\mu - \delta_{\mu1})} \left( \sum_{v', v''} \varphi_{v'v''\mu} \epsilon_{v'1} \epsilon_{v''1} \right) + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{6} \left( \sum_{v, v', v''} \varphi_{vv'v''\mu} \epsilon_{v1} \epsilon_{v'1} \epsilon_{v''1} \right) \right] s^2 = 0 \quad (\mu=1, 2), \\ &[\epsilon_{41} - 8(1+\eta^{\frac{1}{2}})] + [\epsilon_{42}] s + \left[ \left\{ \epsilon_{43} - \frac{8}{3}(1+\eta^{\frac{1}{2}}) \right\} - \frac{1}{6} \frac{\eta^{\frac{1}{2}}(1-\eta^{\frac{1}{2}})}{64(1+\eta^{\frac{1}{2}})^2} \epsilon_{41}^3 \right] s^2 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

其中  $\varphi_v = \frac{\epsilon_v}{z_v} \frac{\partial}{\partial \epsilon_v} \ln F$ ,  $\varphi_{vv'} = \frac{\epsilon_{v'}}{z_{v'}} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{v'}} \varphi_v$ ,  $\varphi_{vv'v''} = \frac{\epsilon_{v''}}{z_{v''}} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{v''}} \varphi_{vv'}$ ,  $\varphi_{vv'v''v'''} = \frac{\epsilon_{v'''}}{z_{v'''}} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{v'''}} \varphi_{vv'v''}$ ; 在展開過程中還曾經利用了  $F_\eta = \eta^4 F$ ,  $\varphi_{v\eta} = 1 - \varphi_v$ ,  $\varphi_{vv'\eta} = \varphi_{vv'}$ ,  $\varphi_{vv'v''\eta} = -\varphi_{vv'v''}$ ,  $\varphi_{vv'v''v'''\eta} = \varphi_{vv'v''v'''}$ , 因為現在它們都祇是  $\eta$  的函數, 利用對稱變換關係立刻可以證明上列結果。

引進下列行列式：

$$P \equiv \begin{vmatrix} 18 & \varphi_1 - 1 & \varphi_2 & \varphi_4 \\ \varphi_1 - 1 & \varphi_{11} & \varphi_{21} & \varphi_{41} \\ \varphi_2 & \varphi_{12} & \varphi_{22} & \varphi_{42} \\ 8(1+\eta^{\frac{1}{2}}) & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 18 - 8\eta^{\frac{1}{2}} & \varphi_1 - 1 & \varphi_2 \\ \varphi_1 - 1 & \varphi_{11} & \varphi_{21} \\ \varphi_2 & \varphi_{12} & \varphi_{22} \end{vmatrix} \equiv R. \quad (55)$$

以代數餘子式  $P_{11}, P_{21}, P_{31}, P_{41}$  分別乘 (54) 中各式, 並相加, 得

$$P - W s^2 = 0 \quad \text{或} \quad R - W s^2 = 0, \quad (56)$$

其中  $W$  是一較複雜的行列式。令  $s = 0$  乃得確定臨界溫度的方程爲

$$R_c = 0, \quad (57)$$

與前面求得的 (44) 式完全一樣。同時在 (54) 各式中令  $s = 0$ , 可求得在臨界溫度時  $\epsilon_{v1}$  之值爲

$$\epsilon_{11} = -\frac{R_{12}}{R_{11}} + 8(1-\eta^{\frac{1}{2}}), \quad \epsilon_{21} = -\frac{R_{13}}{R_{11}}, \quad \epsilon_{41} = 8(1+\eta^{\frac{1}{2}}); \quad (58)$$

其中  $R_{11}, R_{12}, R_{13}$  是  $R_c$  的代數餘子式。

因為 (56) 式中的  $R$  和  $W$  都祇是  $\eta$  的函數, 在臨界點附近, 再令

$$\ln \eta = \ln \eta_c + \xi, \quad \text{即} \quad \xi = \ln \eta_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right); \quad (59)$$

將 (56) 式在  $\eta_c$  附近展開, 忽略比  $\xi$  或  $s^2$  更高次的項乃得

$$\left(\eta \frac{d}{d\eta} R\right)_c \xi - W_c s^2 = 0, \quad (60)$$

其中  $\left(\eta \frac{d}{d\eta} R\right)_c$  和  $W_c$  都表示臨界點的值。因此解得在臨界點附近的秩序度爲

$$s = \sqrt{\frac{\left(\eta \frac{d}{d\eta} R\right)_c}{W_c}} \xi = \sqrt{\frac{\left(\eta \frac{d}{d\eta} R\right)_c}{W_c} \ln \eta_c} \cdot \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}; \quad (61)$$

其中  $W_c$  是把行列式  $R_c$  中第一行元素以下列元素

$$\begin{aligned}w_{11} &= \frac{4}{3} \eta(1-\eta^{\frac{1}{2}}) + \frac{1}{6} \sum \varphi_{vv'v''} \epsilon_{v1} \epsilon_{v'1} \epsilon_{v''1}, \\w_{21} &= \frac{1}{3} (\varphi_1 - 1) - \frac{1}{2} \sum \varphi_{vv'1} \epsilon_{v1} \epsilon_{v'1} + \frac{1}{6} \sum \varphi_{vv'v''1} \epsilon_{v1} \epsilon_{v'1} \epsilon_{v''1}, \\w_{31} &= \frac{1}{3} \varphi_2 - \frac{1}{2} \sum \varphi_{vv'2} \epsilon_{v1} \epsilon_{v'1} + \frac{1}{6} \sum \varphi_{vv'v''2} \epsilon_{v1} \epsilon_{v'1} \epsilon_{v''1},\end{aligned}$$

代替的結果。

位形能的表達式在目前情形是

$$\frac{E_1}{NV} = \frac{1}{16} \left[ (1-\theta_a) \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \ln F + \theta_a \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \ln F_\eta - 12 \theta_a \right]. \quad (62)$$

為了把位形能做級數展開，分下列幾步驟進行。首先把它展開為  $s$  的級數；由於 (62) 式中的  $\eta \frac{\partial}{\partial \eta}$  是在  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_4$  不變條件下對  $\eta$  求偏微商，而在把 (62) 式展開為  $s$  的級數後，展開式中  $\ln F, \ln F_\eta, \varphi_v, \varphi_{v\eta}, \dots$  等全變成祇是  $\eta$  的函數了，因此把  $\eta \frac{\partial}{\partial \eta}$  換為  $\eta \frac{d}{d\eta}$  較為方便，根據 (53) 很容易得到下列變換關係：

$$\eta \frac{\partial}{\partial \eta} = \eta \frac{d}{d\eta} + \frac{1}{2} \sum c_v z_v \cdot \frac{\epsilon_v}{z_v} \frac{\partial}{\partial \epsilon_v}, \quad (63)$$

其中  $c_v$  表示與一個第  $v$  層陣點為近鄰的陣點數，其數值為

$$c_1 = 8, \quad c_2 = 4, \quad c_4 = 1; \quad (64)$$

經過這一變換後，再應用展開平衡態方程時所用到的一些關係，使結果化簡；最後再在  $\eta_c$  附近展開，忽略比  $\xi$  或  $s^2$  更高次的項，得到

$$\begin{aligned}\frac{E_1}{NV} &= \frac{1}{16} \left\{ \left[ 32 + \eta \frac{d}{d\eta} \ln F \right]_c + \left[ \eta \frac{d}{d\eta} \left( \eta \frac{d}{d\eta} \ln F \right) \right]_c \xi + \right. \\&\quad \left. + \left[ \frac{1}{2} \sum \left( \eta \frac{d}{d\eta} \varphi_{vv'} \right) \epsilon_{v1} \epsilon_{v'1} - \sum \left( \eta \frac{d}{d\eta} \varphi_v \right) \epsilon_{v1} \right] s^2 \right\}. \quad (65)\end{aligned}$$

位形能的計算結果是：引用  $\epsilon_3 = \eta \epsilon_2$  假設的情形：

$$\frac{E_1}{NV} = 0.8388 - 0.2005 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) - 0.7147 s^2, \quad (66)$$

不引用  $\epsilon_3 = \eta \epsilon_2$  假設的情形：

$$\frac{E_1}{NV} = 0.8354 - 0.2063 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) - 0.6918 s^2. \quad (67)$$

其他結果已經在表 2 中給出了。

由秩序度的公式 (61) 可以看出，當  $T > T_c$  時，該式是沒有意義的， $s = 0$  是唯一的實根；而在位形能中包含  $s^2$  一項，它引起在臨界點比熱的不連續。

## 參 考 文 獻

- [1] Nix, F. C. and Shockley, W., *Rev. Mod. Phys.* **10** (1938), 1.  
[2] 見 Fowler, R. H., *Statistical Mechanics*, Ch. XXI; 2nd ed. (1936).  
[3] Bragg, W. L. and Williams, E. J., *Proc. Roy. Soc. A* **145** (1934), 699; **A151** (1935) 540; Williams, E. J., *ibid*, **A152** (1935), 231.  
[4] Bethe, H. A., *Proc. Roy. Soc. A* **150** (1935), 552; Peierls, R., *ibid*, **A154** (1936), 207.  
[5] Wang Ju-shi (王竹溪), *Proc. Roy. Soc., A* **168** (1938), 56, 68; *Phys. Rev.* **67** (1945) 98; *Sci. Rep. Tsing Hua Univ.* (清華大學理科報告) **A4** (1947), 341.  
[6] Yang, C. N. (楊振寧), *J. Chem. Phys.* **13** (1945), 66; Yang, C. N. and Li, Y. Y. (李蔭遠), *Chinese J. Phys.* (中國物理學報) **7** (1947), 59.  
[7] Kramers, H. A. and Wannier, G. H., *Phys. Rev.* **60** (1941), 252, 263.  
[8] Kikuchi, R., *Phys. Rev.* **81** (1951), 988; Kurata, M. and Kikuchi, R., *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 434.  
[9] Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* **6** (1938), 70; Bethe, H. A. and Kirkwood, J. G., *ibid*, **7** (1939), 578.  
[10] Onsager, L., *Phys. Rev.* **65** (1944), 17; Kaufman, B., *ibid*, **79** (1949), 1232; Kaufman, B. and Onsager, L., *ibid*, **79** (1949), 1244.  
[11] Kac, M. and Ward, J. C., *Phys. Rev.* **88** (1952), 1332.  
[12] Newell, G. F. and Montroll, E. W., *Rev. Mod. Phys.* **25** (1953), 353.  
[13] Wang, J. S. (王竹溪), *Phys. Rev.* **67** (1945), 98; 參閱 Hsu Yee-Chuang (徐亦莊), *Chinese J. Phys.* (中國物理學報) **7** (1949), 207.  
[14] Chipman and Warren, *J. Appl. Phys.* **21** (1950), 696.  
[15] Moser, H., *Physik. Zeits.* **37** (1936), 737.  
[16] 見王竹溪：統計物理學導論，第二章，§19,(5)式和(6)式。  
[17] Wang, J. S. (王竹溪), *Prog. Roy. Soc. A* **168** (1938), 68.

## STATISTICAL THEORY OF SUPERLATTICES OF THE TYPE AB IN A BODY-CENTRED CUBIC LATTICE

HSU HSI-SHEN

*(North-Western University)*

## ABSTRACT

In this paper Wang's generalization of Bethe's theory of superlattices is applied to the case of a binary alloy *AB* in a body-centred cubic lattice. Only neighbour interaction is taken into consideration. All the calculations are carried out to the second approximation.

The degree of order, the energy and the specific heat are calculated for the special case of equal numbers of *A* and *B* atoms at various temperatures. It is found that the results differ very little from those obtained by using Bethe's first approximation.