

# 面心晶格的固溶体的自由能\*

丁 厚 昌      喬 登 江      張 宗 燧

(江苏师范学院)

(中国科学院数学研究所)

## 提 要

本文应用了 Kirkwood 方法去计算面心立方体的固溶体  $AB_3$  的自由能. 在这个方法中, 自由能被表为  $(kT)^{-1}$  的幂级数. 我们的计算一直算到了  $(kT)^{-4}$  的系数.

如果称原子排列的秩为  $S$ , 称忽略  $O(kT)^{-n}$  的自由能为  $F_n$ , 那末  $F_n$  与  $S$  的关系对于不同的  $n$  ( $n=2, 3, 4, 5$ ) 是极不同的. 事实上,  $F_3, F_5$  和  $S=0$  处始终为极小, 使理论中看不到超点阵的结论. 这说明自由能  $F$  对  $(kT)^{-1}$  的展开的级数收敛极慢.

将  $F$  表为

$$\eta \equiv e^{-(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})/kT - 1}$$

的级数(式中  $V_{AA}, V_{BB}, V_{AB}$  代表最近邻  $AA, BB, AB$  对的作用能) 而称忽略  $O(\eta^n)$  的自由能为  $F'_n$ , 那末  $F'_2, F'_3$  依然不给我们超点阵的结论, 但由  $F'_4, F'_5$  我们非但获得了超点阵, 也看到了  $S$  的突变及固溶体的潜热.  $F'_4, F'_5$  是极相似的, 使我们相信它们近似于真正的  $F$ .

## 一、引言

这篇短文的目的, 乃是应用 Kirkwood<sup>[1]</sup> 方法来计算面心晶格的固溶体的自由能, 及由此讨论有关的超点阵问题.

关于面心晶格的超点阵理论, 已经有了不少. 在 1935 年, Bragg 和 Williams<sup>[2]</sup> 已经给出了一个初步的理论. 自 Bethe<sup>[3]</sup> 提出一个方法来讨论 AB 型晶体的超点阵后, Peierls<sup>[4]</sup> 曾用这个方法研究面心晶格的问题. 他的结果有一点与事实不符, 即根据他的理论,  $\text{AuCu}_3$  合金在任何低温下的超点阵不相当于稳定的平衡. 应用推广的准化学方法, 也必须取一群适当的晶体格点, 来计算各种近邻对的数目, 才能获得超点阵存在的结论<sup>[5]</sup>; 即使如此, Bragg-William 方法与准化学方法的结果, 由数量上来说, 仍有很大的距离, 例如在临界温度下秩的突变.

至于应用 Kirkwood 方法来解决面心晶格的问题, Nix 和 Shockley 曾在<sup>[6]</sup> 一篇论文中讨论过. 他们计算了 Thiele 半不变量  $\lambda_2$  [亦即自由能对  $(kT)^{-1}$  展开的幂级数中

\* 1957 年 5 月 13 日收到.

$(kT)^{-2}$  的系数]; 但不难看出, 如果在自由能对  $(kT)^{-1}$  展开的幂级数中忽略  $O(kT)^{-3}$ , 那末超点阵现象便不存在。

在本文中, 我们应用这个方法来计算自由能的这个展开式的高次项<sup>1)</sup>, 计算了  $(kT)^{-3}$  及  $(kT)^{-4}$  的系数<sup>[7]</sup>。理由有二: 首先, Kirkwood 方法是一个严格的方法, 因此用它来计算自由能的工作是值得作的; 其次, 面心体的结构特点, 为任何一格点的近邻, 可以彼此互为近邻(这一点对于 AB 型晶体格是不出现的), 近邻间的相互作用不在  $\lambda_1, \lambda_2$  中出现, 而在  $\lambda_3$  中才开始出现, 因此为了照顾到面心体的特点起见, 我们必须计算  $\lambda_3$ 。

计算的结果是这样的。当我们在自由能的式中忽略  $\lambda_4, \lambda_5, \dots$  等等 (亦即忽略  $O[(kT)^{-4}]$  时, 在理论的结果中, 正同 AB 型的情形一样, 我们只看到比热的突变, 而看不到潜热。当我们忽略  $\lambda_5, \lambda_6, \dots$  等等 (亦即忽略  $O[(kT)^{-5}]$  时, 在理论的结果中我们根本看不到任何突变。

这并不意味着 Kirkwood 方法有问题。这只说明自由能对  $(kT)^{-1}$  的展开在我们所研究的温度  $T$  附近收敛得极慢。显然地, 固溶体的配分函数是

$$\exp[-(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})/kT]$$

的多项式(上式各项的意义见下节), 因此也是

$$\eta \equiv \exp\{-(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})/kT\} - 1$$

的多项式。因此自由能也可以对  $\eta$  展开, 而这个展开比对  $(kT)^{-1}$  的展开似乎更有理由一些。在这样的展开中, 如果我们忽略  $O(\eta^2)$  或  $O(\eta^3)$ , 我们看不到任何突变, 但如果我们忽略  $O(\eta^4)$  或  $O(\eta^5)$ , 我们便获得了潜热, 这个结果显然比讨论对  $(kT)^{-1}$  的展开时所获得的结果可靠多了(详情见第三节)。

## 二. 计算的过程

这里的计算完全与文献[8]中的计算相似。我们在此只说明此间的计算与该论文的不同处。

一个面心立方品格可视为由四个简单立方品格交叉构成。这四个简单立方品格上的格点, 可以用  $a, b_1, b_2, b_3$  来代表。当我们令  $a$  点占据一个标准立方的顶点时,  $b$  等便占据立方的六个面的中心。 $b_1, b_2, b_3$  三个子点阵, 就其在晶体中的地位而言是相同的。在以下的计算中, 我们可以用  $b$  来代表它们的格点, 而不将  $b_1, b_2, b_3$  区别开来。这样, 我们才能使计算简单化。

令固溶体的原子为  $A, B$  二种。引入  $\xi_a, \xi_b, \lambda_{ab}, \lambda_{bb'}$ , 定义为:

1) 承王竹溪教授见告, 他曾在 1943 年作了此项工作, 计算了  $\lambda_3$ , 但结果未发表。

$$\left. \begin{aligned} \xi_a &= 1 && \text{当 } a \text{ 上有一个 } A \text{ 原子,} \\ &= 0 && \text{当 } a \text{ 上有一个 } B \text{ 原子;} \\ \xi_b &= 1 && \text{当 } b \text{ 上有一个 } A \text{ 原子,} \\ &= 0 && \text{当 } b \text{ 上有一个 } B \text{ 原子;} \\ \lambda_{ab} &= 1 && \text{当 } a, b \text{ 为近邻,} \\ &= 0 && \text{当 } a, b \text{ 不为近邻;} \\ \lambda_{bb'} &= 1 && \text{当 } b, b' \text{ 为近邻,} \\ &= 0 && \text{当 } b, b' \text{ 不为近邻;} \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

式中  $b, b'$  代表不同的  $b$  格点. 令  $4N$  代表整个晶体的格点数, 令  $N\theta$  为在  $a$  子点阵上的  $A$  原子的数,  $3N\theta'$  为在  $b$  子点阵上的  $A$  原子的数, 我們得

$$\sum_a \xi_a = N\theta, \quad \sum_b \xi_b = 3N\theta'. \quad (2)$$

令  $V_{AA}, V_{BB}, V_{AB}$  分别表示  $AA$  对,  $BB$  对,  $AB$  对近邻的作用能, 则晶体的位形能量显然是<sup>1)</sup>

$$\text{常数} + V [\sum \lambda_{ab} \xi_a \xi_b + \frac{1}{2} \sum \lambda_{bb'} \xi_b \xi_{b'}], \quad (3)$$

$$V = V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}.$$

上式方括号中项即是  $AA$  对近邻数, 可以用  $X$  代表. 于是, 面心晶格的固溶体的配分函数  $\Omega$  可以写为 [忽略 (3) 中的常数]

$$\Omega(\theta, \theta', T) = \sum f(4N, N\theta, 3N\theta', X) e^{\alpha X}, \quad (5)$$

式中  $\alpha$  代表  $-V/kT$ ;  $f(4N, N\theta, 3N\theta', X)$  代表将  $N\theta, 3N\theta'$  个  $A$  原子分配于总格点数为  $4N$  的面心晶格固溶体上的分配数, 分配时, 使  $N\theta$  个  $A$  原子处在  $a$  子点阵上,  $3N\theta'$  个  $A$  原子在  $b$  子点阵上, 而同时使  $AA$  对近邻数为  $X$ . 依照 [1], [8] 中的办法, 上式可以改为

$$\Omega(\theta, \theta', T) = (\sum f) (1 + \alpha M_1 + \frac{1}{2!} \alpha^2 M_2 + \cdots), \quad (6)$$

式中  $M_n$  代表  $X^n$  在各种分配下的平均, 意义见文献 [8], 而

$$(\sum f) = \binom{N}{N\theta} \binom{3N}{3N\theta'}. \quad (7)$$

求得  $M$  后, 可以将  $\log \Omega$  表为

$$\log \binom{N}{N\theta} \binom{3N}{3N\theta'} + \sum_{i=1} \lambda_i (kT)^{-i},$$

因此自由能可以表为

$$-kT \left\{ \log \binom{N}{N\theta} \binom{3N}{3N\theta'} + \sum \lambda_i (kT)^{-i} \right\}. \quad (8)$$

1) (3) 式可以验证如下: 位形能量为

$$\begin{aligned} & \sum \lambda_{ab} [\xi_a \xi_b V_{AA} + (1 - \xi_a)(1 - \xi_b) V_{BB} + (1 - \xi_a) \xi_b V_{AB} + \xi_a (1 - \xi_b) V_{AB}] + \\ & + \sum \frac{1}{2} \lambda_{bb'} [\xi_b \xi_{b'} V_{AA} + (1 - \xi_b)(1 - \xi_{b'}) V_{BB} + (1 - \xi_b) \xi_{b'} V_{AB} + \xi_b (1 - \xi_{b'}) V_{AB}]. \end{aligned}$$

利用 (2) 式及下面的 (12) 和 (13) 式, 可以证明上式能化为 (3) 式.

$\lambda$  等与  $M$  等的关系式見[8].

正如文献[8]中一样,主要問題为求  $M_n$ . 此处的  $M_n$  为

$$\left\langle \left( \sum \lambda_{ab} \xi_a \xi_b + \frac{1}{2} \sum \lambda_{bb'} \xi_b \xi_{b'} \right)^n \right\rangle,$$

式中  $\langle \rangle$  代表平均,見文献[1]及[8]. 为求上項起見,展开上式括号中的項. 因此我們所欲求的乃是一些似

$$\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \dots \langle \xi_a \xi_{a'} \dots \rangle \langle \xi_b \xi_{b'} \dots \rangle \quad (9)$$

的項. 在此类式中,  $a, a', \dots$  都不相等,  $b, b', \dots$  也互不相等,而任何下标  $a, a', \dots, b, b', \dots$  可以不止出現一次(見文献[8]).

因  $\langle \xi_a \xi_{a'} \dots \rangle, \langle \xi_b \xi_{b'} \dots \rangle$  与  $a, a', \dots, b, b', \dots$  的位置無关, (9)式成为  $\langle \xi_a \xi_{a'} \dots \rangle, \langle \xi_b \xi_{b'} \dots \rangle$  乘上

$$\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \dots. \quad (10)$$

利用文献[8]中的方法,可以算出

$$\left. \begin{aligned} \langle \xi_a \rangle &= \theta, \\ \langle \xi_a \xi_{a'} \rangle &= N\theta(N\theta - 1)/N(N-1), \dots, \\ \langle \xi_b \rangle &= \theta', \\ \langle \xi_b \xi_{b'} \rangle &= 3N\theta'(3N\theta' - 1)/3N(3N-1), \dots \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

至于类似(10)式等式子的計算,我們自

$$\sum_b \lambda_{ab} = z, \quad \sum_a \lambda_{ab} = \frac{1}{3}z, \quad \sum_{b'} \lambda_{bb'} = \frac{2}{3}z \quad (12)$$

出發(式中  $z$  代表一格点的总近鄰数,等于12),可以算出

$$\left. \begin{aligned} \sum_{a,b} \lambda_{ab} &= Nz, \\ \sum_{b,b'} \lambda_{bb'} &= 2Nz, \\ \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b} &= Nz \left( \frac{1}{3}z - 1 \right), \\ \sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} &= Nz(z - 1), \dots \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

等等. 所援用的方法完全与文献[8]中的方法相同,所以不再叙述. 我們將含有二个、三个  $\lambda$  的各种(10)式,放入附录,以便讀者参考.

結果是:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= Nz(\theta\theta' + \theta'^2), \\ \lambda_2 &= Nz\theta\theta'(1-\theta)(1-\theta') + Nz\theta'^2(1-\theta')^2, \\ \lambda_3 &= Nz\theta\theta'(1-\theta)(1-\theta')(1-2\theta)(1-2\theta') + Nz\theta'^2(1-\theta')^2(1-2\theta')^2 + \\ &\quad + NY\theta'^2(1-\theta')^2\{3\theta(1-\theta) + \theta'(1-\theta')\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\lambda_4 = & Nz\theta\theta'(1-\theta)(1-\theta')(1-6\theta+6\theta^2)(1-6\theta'+6\theta'^2) + \\
& + Nz\theta'^2(1-\theta')^2(1-6\theta'+6\theta'^2)^2 + 6N(Y_1-z)\theta^2\theta'^2(1-\theta)^2(1-\theta')^2 + \\
& + 3N(Y_2-2z)\theta'^4(1-\theta')^4 + 12NY_3\theta\theta'^3(1-\theta)(1-\theta')^3 + \\
& + 6NY\theta'^2(1-\theta')^2(1-2\theta')\{\theta'(1-\theta')(1-2\theta') + \\
& + 2\theta(1-\theta)(1-2\theta) + \theta(1-\theta)(1-2\theta')\}.
\end{aligned} \quad (14)$$

在上式中,  $Y$  代表

$$N^{-1}\sum\lambda_{ab}\lambda_{ab'}\lambda_{bb'}, \quad (15.1)$$

$$N^{-1}\sum\lambda_{bb'}\lambda_{b'b''}\lambda_{b''b}, \quad (15.2)$$

的共同值;  $Y_1, Y_2, Y_3$  分别代表

$$\left. \begin{aligned}
& N^{-1}\sum\lambda_{ab}\lambda_{ab'}\lambda_{a'b}\lambda_{a'b'}, \\
& N^{-1}\sum\lambda_{bb'}\lambda_{b'b''}\lambda_{b''b'''}\lambda_{b'''b}, \\
& N^{-1}\sum\lambda_{ab}\lambda_{bb'}\lambda_{b'b''}\lambda_{ab''}.
\end{aligned} \right\} \quad (16)$$

为証明(15.1)和(15.2)相等起见, 令  $\hat{z}_{ab}$  为一对近鄰  $a, b$  的共同近鄰数. 显然地, 它等于 4, 于是

$$\sum\lambda_{ab}\lambda_{ab'}\lambda_{bb'} = \sum_{ab}\lambda_{ab}\hat{z}_{ab} = \sum_{ab}\lambda_{ab}4 = 4Nz. \quad (17)$$

另一方面, 令  $\hat{z}_{bb'}$  为一对近鄰  $b, b'$  的共同近鄰数, 它也为 4. 于是

$$\begin{aligned}
\sum\lambda_{bb'}\lambda_{b'b''}\lambda_{b''b} &= \sum\lambda_{bb'}(\lambda_{b'b''}\lambda_{b''b} + \lambda_{b'a}\lambda_{ba}) - \sum\lambda_{bb'}\lambda_{b'a}\lambda_{ba} = \\
&= \sum\lambda_{bb'}\hat{z}_{bb'} - \sum\lambda_{ab}\lambda_{ab'}\lambda_{bb'} = 2Nz \cdot 4 - 4Nz = 4Nz.
\end{aligned} \quad (18)$$

这同时証明了  $Y=48$ . 至于  $Y_1, Y_2, Y_3$ , 我們有以下的式子:

$$\left. \begin{aligned}
Y_1 &= N^{-1}\left\{\sum_{b,b'}\left[\sum_a\lambda_{ab}\lambda_{ab'}\right]^2 - \sum\lambda_{ab}\lambda_{ab'}\right\}, \\
Y_2 &= N^{-1}\left\{\sum_{b,b''}\left[\sum_{b'''}\lambda_{bb''}\lambda_{b''b'''}\right]^2 - \sum\lambda_{bb''}\lambda_{b''b'''}\right\}, \\
Y_3 &= N^{-1}\left\{\sum_{ab}\left[\sum_{b'}\lambda_{ab}\lambda_{bb'}\right]^2 - \sum\lambda_{ab}\lambda_{bb'}\right\};
\end{aligned} \right\} \quad (19)$$

由此可得

$$Y_1=72, \quad Y_2=144, \quad Y_3=144. \quad (20)$$

为验证(14)式起见, 不妨討論  $\theta=\theta'$  的特殊情形. 該时

$$X = \frac{1}{2}\sum\lambda_{cc'}\xi_c\xi_{c'}, \quad (21)$$

$c$  代表晶體格上任意点. 計算便与 AB 型晶体的自由能的計算完全相同, 所不同的只是

$$\sum\lambda_{cc'}\lambda_{cc''}\dots \quad (22)$$

等的值. 对于 AB 型,

$$\sum\lambda_{cc'}\lambda_{c'e''}\lambda_{e''e} = 0, \quad (23)$$

$$\sum\lambda_{cc'}\lambda_{c'e''}\lambda_{e''e'''}\lambda_{e'''e} = \sum\lambda_{ab}\lambda_{ba'}\lambda_{a'b''}\lambda_{b''a} + \sum\lambda_{ba}\lambda_{ab'}\lambda_{b'a''}\lambda_{a''b}. \quad (24)$$

如果对于 AB 型晶体格,我们也令  $4N$  为总格点数,那末文献[8]中的  $y$  应定义为

$$(2N)^{-1} \sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b} \lambda_{a'b'},$$

(24)右方便成为  $4Ny$ . 因此,如果我们令(14)式中的  $Y$  为 0,  $2Y_1 + 4Y_3 + Y_2$  为  $4y$ , (14)式应该变为 AB 型的相应结果,亦即与文献[8]中的相应结果相同. 当然为比较起见,我们必须在文献[8]的结果上乘以 4 倍,因为在此总格点数是  $4N$ , 而在文献[8]中总格点数是  $N$ . 由这一点,我们几乎可以自文献[8]中的结果猜出(14)中除  $Y$  外的所有项. 含有  $Y$  的项乃是我們最主要的项.

### 三. 结果的讨论

引入  $\theta + 3\theta' = 1$  的假定,亦即假定 A 原子总数为  $N$ , 再引入  $z, Y, \dots$  等值,得

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{NkT} \left[ F(\theta) - F\left(\frac{1}{4}\right) \right] \\ & = \theta \ln \theta + (1-\theta) \ln (1-\theta) + (1-\theta) \ln \frac{(1-\theta)}{3} + (2+\theta) \ln \frac{2+\theta}{3} + 4 \ln 4 - 3 \ln 3 + \\ & + \left\{ 1.5 - \frac{4}{3} (1+\theta - 2\theta^2) \right\} \alpha + \left\{ 0.422 - \frac{4}{27} (2+7\theta - 15\theta^2 + \theta^3 + 5\theta^4) \right\} \alpha^2 + \\ & + \left\{ 0.246 - \frac{4}{81} (2+25\theta - 54\theta^2 - 5\theta^3 + 50\theta^4 - 6\theta^5 - 12\theta^6) \right\} \alpha^3 + \\ & + \left\{ 0.206 - \frac{1}{4874} (236 + 5090\theta - 6958\theta^2 - 19174\theta^3 + 32894\theta^4 + \right. \\ & \left. + 1964\theta^5 - 19672\theta^6 + 1976\theta^7 + 3644\theta^8) \right\} \alpha^4 + \dots; \end{aligned} \quad (25)$$

式中  $F$  代表自由能. 在不同温度下  $\left[ F(\theta) - F\left(\frac{1}{4}\right) \right] / kT$  对于  $\theta$  的依赖情形可以用图表画出. 在上式中只保留  $\alpha$  项时,曲线的情形告诉我们有一个  $\theta$  的突变,在突变时有潜热的情形;只保留  $\alpha, \alpha^2$  项时,曲线的情形告诉我们没有突变;保留  $\alpha, \alpha^2, \alpha^3, \alpha^4$  项时的情形与此相同;保留  $\alpha, \alpha^2, \alpha^3$  项时的曲线情形告诉我们  $\frac{d\theta}{dT}$  有一个突变,相当于比热有突变的情形. 这些曲线将不在此画出.

可以看出:所以有以上的情形,乃是因为在我们所关心的温度附近, (25) 式的收敛是极慢的. 因此在保留  $\alpha, \alpha^2$  时及在保留  $\alpha, \alpha^2, \alpha^3, \alpha^4$  时,自由能式中最主要的一项成为最末一项,而最末一项的符号与  $V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}$  的符号无关. 因为超点阵的形成主要是由于  $V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB} > 0$ ,  $\alpha^2, \alpha^4$  项与超点阵的形成无关,亦即在保留  $\alpha, \alpha^2$  时及在保留  $\alpha, \alpha^2, \alpha^3, \alpha^4$  时自由能式中的最主要项与超点阵的形成无关,因而使  $F-\theta$  曲线有以上所述的情形.

为避免上述缺点起见,可以将  $F$  对  $(kT)^{-1}$  的展开,换为对

$$\eta \equiv \exp\{- (V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) / kT\} - 1 = \exp \alpha - 1 \quad (26)$$

的展开. 依照配分函数的定义, 它是  $\exp \alpha$  的多项式, 亦即  $\eta$  的多项式. 因此当自由能表为

$$-kT \left\{ \log \left( \frac{N}{N\theta} \right) \left( \frac{3N}{3N\theta'} \right) + g(\theta, \theta', T) \right\}$$

时,  $g$  应该表为  $\eta$  的级数. 至少比表为  $(kT)^{-1}$  的级数, 似乎更有理由一些. 这样作时, 我們获得

$$\begin{aligned} & \left[ F(\theta) - F\left(\frac{1}{4}\right) \right] / NkT = \theta \ln \theta + (1-\theta) \ln (1-\theta) + (1-\theta) \ln \frac{(1-\theta)}{3} + \\ & + (2+\theta) \ln \frac{2+\theta}{3} + 4 \ln 4 - 3 \ln 3 + \left[ 1.5 - \frac{4}{3} (1+\theta-2\theta^2) \right] \eta + \\ & + \left[ -0.3280 - \frac{4}{27} (-2.5 + 2.5\theta - 6\theta^2 + \theta^3 + 5\theta^4) \right] \eta^2 + \\ & + \left[ 0.3241 - \frac{4}{81} (5 + 13\theta - 27\theta^2 - 8\theta^3 + 35\theta^4 - 6\theta^5 - 12\theta^6) \right] \eta^3 + \\ & + \left[ -0.1513 + \frac{1}{2 \times 3^7} (682 + 310\theta - 4544\theta^2 + 16960\theta^3 - 19664\theta^4 - 3908\theta^5 + \right. \\ & \left. + 15784\theta^6 - 19760\theta^7 - 36440\theta^8) \right] \eta^4 + \dots \end{aligned} \quad (27)$$

由于  $V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB} > 0$  的假定,  $\eta$  只在  $(0, -1)$  中变化, 因此上面的展开的收敛是比较好的. 当我们只保留  $\eta$  而忽略  $O(\eta^2)$  项时,  $F-\theta$  曲线告诉我们没有任何突变. 这时的(27)右方与在(25)右方只保留  $(kT)^{-1}$  项的形式相同, 但在这里  $\eta$  的变化区域是  $-1$  至零而在(25)式中  $\alpha$  的变化自  $(-\infty)$  至  $0$ . 所以虽然形式相同, 在这里依然可以有“没有突变”的情形. 当我们在(27)右方保留  $\eta, \eta^2$  项而忽略  $O(\eta^3)$  时,  $\theta$  依然没有突变. 当我们在(27)中保留  $\eta, \eta^2, \eta^3$  而忽略  $O(\eta^4)$  项时, 我們看到了  $\theta$  的突变. 临界的情形如下:

$$\eta_c = -0.984, \quad \frac{V}{kT_c} = 4.13, \quad \theta_c = 0.85. \quad (28)$$

当我们在(27)中保留  $\eta, \eta^2, \eta^3, \eta^4$  而忽略  $O(\eta^5)$  时, 我們依然有  $\theta$  的突变.

$$\eta_c = -0.954, \quad \frac{V}{kT_c} = 3.08, \quad \theta_c = 0.90. \quad (29)$$

这两个情形的  $F-\theta$  曲线是相近的, 因此我们相信它们也近于真正的  $F-\theta$  曲线, 亦即不忽略任何  $\eta$  幂数的(27)右方.

为比较起见, 我們列出楊振宁<sup>[5]</sup>的结果:

$$\frac{V}{kT_c} = 2.432, \quad \theta_c = 0.9556. \quad (30)$$

为参考起见, 我們也将在(27)中保留  $\eta, \eta^2, \eta^3, \eta^4$  而获得的  $F-\theta$  曲线画出.

不妨指出, 在引入  $\eta^3$  项前, 突变是不出现的, 而  $\eta^3$  项基本上含有三个互为近鄰的原

子的作用的影响。换句话说,在我们的理论(27)式中,在考虑突变时,我们必须同时考虑近邻中的近邻作用。这一点在以前理论中是不突出的。

$$\left[ F(\theta) - F\left(\frac{1}{4}\right) \right] / NkT$$

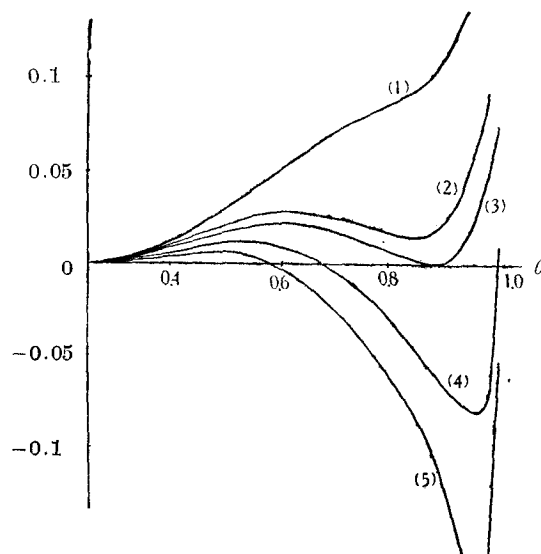


图 1.

$\left[ F(\theta) - F\left(\frac{1}{4}\right) \right] / NkT$  与  $\theta$  的关系

(1)  $\eta = -0.9$     (2)  $\eta = -0.94$     (3)  $\eta = \eta_c = -0.954$   
(4)  $\eta = -0.98$     (5)  $\eta = -1.$

## 附 录

在这里我们列出类似(10)式而含有二个及三个  $\lambda$  的各个  $\Sigma$  的值,以便参考.

$$\Sigma \lambda_{ab} \lambda_{a'b} = Nz \left( \frac{1}{3} z - 1 \right),$$

$$\Sigma \lambda_{ab} \lambda_{ab'} = Nz(z-1),$$

$$\Sigma \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} = Nz \left( Nz - \frac{4}{3} z + 1 \right),$$

$$\Sigma \lambda_{ab} \lambda_{bb'} = \frac{2}{3} Nz^2,$$

$$\Sigma \lambda_{ab} \lambda_{b'b''} = 2N^2 z^2 - \frac{4}{3} Nz^2,$$

$$\Sigma \lambda_{bb} \lambda_{bb'} = 2Nz \left( \frac{2}{3} z - 1 \right),$$

$$\Sigma \lambda_{bb} \lambda_{bb''} = 4N^2 z^2 - \frac{16}{3} Nz^2 + 4Nz,$$

$$\Sigma \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{ab''} = Nz(z-1)(z-2),$$



$$\begin{aligned}
\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} &= Nz(z-1) \left( Nz - \frac{5}{3}z + 2 \right), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a''b''} &= Nz(z-1) \left( \frac{1}{3}z - 1 \right), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} &= Nz^3 + N^2z^2(3-4z) + \frac{2}{9}Nz^3 + 4(z-1)^2Nz, \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b} &= Nz \left( \frac{1}{3}z - 1 \right) \left( \frac{1}{3}z - 2 \right), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b'} &= Nz \left( \frac{1}{3}z - 1 \right) \left( Nz - \frac{7}{3}z + 2 \right), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{bb'} &= NY, \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{bb''} &= Nz(z-1) \cdot \frac{2}{3}z - NY, \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a''b''} &= \frac{2}{3}Nz^2(z-1)(3N-4) + 2NY, \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{bb'} &= \frac{2}{3}Nz^2 \left( \frac{1}{3}z - 1 \right), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{bb''} &= \frac{2}{3}Nz^2 \left( \frac{1}{3}z - 1 \right) (3N-2), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{bb'} &= \frac{2}{9}Nz^3 - NY, \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{bb''} &= \frac{2}{3}Nz^2 \left( Nz - \frac{4}{3}z + 1 \right) - \frac{2}{9}Nz^3 + NY, \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{bb''} &= \frac{2}{3}Nz^2 \left( Nz - \frac{4}{3}z + 1 \right) (3N-4) + \frac{4}{9}Nz^3 - 2NY, \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{bb'} \lambda_{bb''} &= \frac{2}{3}Nz^2 \left( \frac{2}{3}z - 1 \right), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{bb'} \lambda_{bb''} &= 2Nz^2 \left( \frac{2}{3}z - 1 \right) (N-1), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{bb'} \lambda_{bb''} &= \frac{2}{3}Nz^2 \left( \frac{2}{3}z - 1 \right), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{bb'} \lambda_{bb''} &= \frac{4}{3}Nz^2 \left( Nz - \frac{4}{3}z + 1 \right), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{bb'} \lambda_{bb''} &= 4Nz^2 \left( N - \frac{4}{3} \right) \left( Nz - \frac{4}{3}z + 1 \right), \\
\sum \lambda_{bb'} \lambda_{bb''} \lambda_{bb''} &= 2Nz \left( \frac{2}{3}z - 1 \right) \left( \frac{2}{3}z - 2 \right), \\
\sum \lambda_{bb'} \lambda_{bb''} \lambda_{bb''} &= NY, \\
\sum \lambda_{bb'} \lambda_{bb''} \lambda_{bb''} &= 2Nz \left( \frac{2}{3}z - 1 \right)^2 - NY, \\
\sum \lambda_{bb'} \lambda_{bb''} \lambda_{bb''} &= 4Nz \left( \frac{2}{3}z - 1 \right) (Nz - 2z + 2) + 2NY,
\end{aligned}$$

$$\sum \lambda_{bb} \lambda_{b'v'm} \lambda_{bv's} = \left( 4N^2 z^2 - \frac{16}{3} N z^2 + 4N z \right) \frac{2}{3} z (3N - 4) - \\ - 16N z \left( \frac{2}{3} z - 1 \right) (N z - 2z + 2) - 8N V.$$

含有 4 个  $\lambda$  的 (10) 式, 因过于冗长, 兹不录.

### 参 考 文 献

- [1] Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* **6** (1938), 70. Bethe, H. A. and Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* **7** (1939), 758.
- [2] Bragg, W. L. and Williams, E. J., *Proc. Roy. Soc. A* **145** (1934), 699.
- [3] Bethe, H. A., *Proc. Roy. Soc. A* **150** (1935), 552.
- [4] Peierls, R., *Proc. Roy. Soc. A* **154** (1936), 207.
- [5] 楊振宁, *J. Chem. Phys.* **13** (1945), 66. 李蔭远, *J. Chem. Phys.* **17** (1949), 447.
- [6] Nix, F. C. and Shockley, W., *Rev. Mod. Phys.* **10** (1938), 1.
- [7] 王竹溪, 未发表.
- [8] 張宗燧, *J. Chem. Phys.* **9** (1941), 169.
- [9] 張宗燧, *J. Chem. Phys.* **9** (1941), 174.

## FREE ENERGY OF A SOLID SOLUTION ON A FACE-CENTRED CUBIC LATTICE

TIN HOU-CHANG TSIAO TUNG-KIANG

(Kiangsu Normal College)

CHANG TSUNG-SUI

(Institute of Mathematics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

This paper applies Kirkwood's method for calculating the configurational free energy  $F$  of a solid solution to a solid solution  $AB_3$  inhabiting a face-centred cubic lattice. In this method, the free energy  $F$  is expressed as a series in  $(kT)^{-1}$ , and our calculation goes as far as the coefficient of  $(kT)^{-4}$ .

If the order of the solid solution is denoted by  $S$  and the free energy on neglecting  $O(kT)^{-n}$  by  $F'_n$ , the relation between  $F'_n$  and  $S$  are found to depend on  $n$  in a marked manner. In particular,  $F'_3$  and  $F'_5$  have always a minimum at  $S=0$ , implying no superlattice may exist. The foregoing is actually nothing but an indication of the slow convergence for the expansion of  $F$  in  $(kT)^{-1}$ .

On expressing  $F$  as a series in

$$\eta \equiv \exp\{-(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})/kT\} - 1$$

where  $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$  and  $V_{AB}$  are interaction energies between  $AA$ ,  $BB$  and  $AB$  pairs of nearest neighbours and denoting by  $F'_n$  the free energy on neglecting  $O(\eta^n)$ , we find that  $F'_2$  and  $F'_3$  do not give us any superlattice, but  $F'_4$ ,  $F'_5$  do. In fact, from  $F'_4$ ,  $F'_5$ , we get a sudden change of  $S$  accompanied by a latent heat, just as in the earlier theories.  $F'_4$ ,  $F'_5$  behave similarly, so we may hope they approximate the actual free energy.