

二元固溶体的配分函数*

王德懋

許永煥

張宗燧

(貴陽师范学院)

(延邊大学师范学院)

(中国科学院数学研究所)

提 要

这篇論文是作者之一的某一篇論文的繼續。論文分四节。在第一节中我們討論的对象是应用二元混合气体的买厄理論至一个在 AB 型晶体上的二元固溶体而获得的不可約集团积分 $B(\nu_1, \nu_2)$ 。我們严格地証明了它們是某一些晶体常数 $z_1, z_2, \dots$ 的綫性函数。这些常数的定义为

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

式中 N 代表晶点陣的点的总数, λ_{ab} 为鄰矩陣, 定义为

$$\lambda_{ab} = \begin{cases} 1 & \text{如果 } ab \text{ 为近鄰,} \\ 0, & \text{如果 } ab \text{ 不是近鄰,} \end{cases}$$

$a, a', \dots$ 互不相等, $b, b', \dots$ 也互不相等, 而乘积 $\lambda_{ab} \dots$ 为全部下标的一个不可約乘积。証明共用了三个定理, 同时也援用了一个所謂基本不可約集团的定义。

在第二节中, 我們应用了第一节的討論对 $B(2, 3)$ 作了計算。

在第三节中, 我們应用第一节的結果, 簡化了求固溶体自由能的 Kirkwood 方法, 同时也利用了簡化的方法求得了自由能对 $(kT)^{-1}$ 展开的幂級数中 $(kT)^{-1}$ 的系数。比 $(kT)^{-1}$ 更早的項的系数早已在作者之一的一篇論文中求得。

在第四节中, 我們利用第一节的結果, 証明了严格理論在忽略 $z_2, z_3, \dots$ 时即成了 Bethe 理論的第一級近似。如果將自由能表为 $z_1, z_2, \dots$ 的函数而称它們的系数为 $f_1, f_2, \dots$, 那末我們指出: 只消研究在某些點陣上的固溶体的配分函数, 便可以求出 $f_1, f_2, \dots$ 。同时我們也指出: 在这些點陣上的固溶体的配分函数是可以(而也容易)严格地求出的, 因此以上的理論供給了我們一个較好的求固液体的自由能的方法。

在作者之一的一篇論文^[1]中, 我們曾討論了如何应用二元混合气体的买厄理論到一个二元的固溶体上(固溶体的原子假定处在 AB 型的晶点陣上), 并說明如何利用鄰矩陣 λ_{ab} 的性質去計算可約的及不可約的集团积分。这篇論文中提出一个結果: 不可約集团积分只是晶体的某些結構常数的綫性組合。具体講来, 这些常数是

$$\frac{1}{\frac{1}{2}N} \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \dots^{[2]},$$

* 1957年5月13日收到。

式中 N 是晶体点阵上总点子数, λ_{ab} 是鄰矩陣, λ 乘积是它們的下标 $a, a', \dots, b, b', \dots$ 的一个不可約乘积, 而在对 $a, a', \dots$ 取和时, $a, a', \dots, b, b', \dots$ 不取相等的值, 亦即 $a, a', \dots$ 不取相同的位置¹⁾. 我們此后以 $z_1, z_2, \dots$ 代表这些常数.

無疑地, 这个結果本身是極饒有兴趣的. 但不幸地, 在以上所指的論文中, 它的証明是極不完全的. 因此我們在本文中作一个严格而詳尽的証明(第一节). 这个証明同时也供給我們一个求不可約集团积分的值的办法. 作为示例, 我們將用这个办法去計算 $B(2, 3)$ (第二节).

这个結果也是有用途的. 例如: 可以用它来大大地簡化求固溶体的配分函数的 Kirkwood 方法^[2,3]. 在本文中, 我們將指出所以能簡化 Kirkwood 方法的理由, 并利用簡化的方法对于固溶体的自由能作进一步的計算. 在 Kirkwood 方法中, 我們所欲求的自由能乃是 $(kT)^{-1}$ 的一个幂級数. 在以往的工作中, 我們只計算到 $(kT)^{-6}$ 項的系数^[2]. 利用了簡化的方法, 我們算出了 $(kT)^{-7}$ 項的系数(第三节).

另一个用途是供給了一个較可靠的求自由能的方法(第四节). 在那里, 我們也討論了 Bethe 方法相当于什么样的近似, 証明了它正是在严格理論中忽略了 $z_2, z_3, \dots$ 而获得的結果.

一. 不可約集团积分的值为 $z_1, z_2, \dots$ 等的綫性函数的証明

讓我們用文献[1]中的符号. 因此, $B(\nu_1, \nu_2)$ 乃是含有 ν_1 种不同下标 i, ν_2 种不同下标 j 的不可約集团积分. 它可以写为許多項的和, 每一項的形式为

$$\int B' B'' B''', \quad (1)$$

$$B' = \prod f_{ij} f_{ij'} \dots, \quad B'' = \prod g_{i_1 i_2} g_{i_1 i_3} \dots, \quad B''' = \prod g_{j_1 j_2} g_{j_1 j_3} \dots,$$

式中 B' 只含有 f , B'' 只含有帶下标 i 的 g , B''' 只含有帶下标 j 的 g , 而 $B' B'' B'''$ 構成全部下标 i, j 的不可約集团²⁾. (1)式的解釋也見文献[1]³⁾. 在那里我們也証明了为了使(1)不等于零, 所有的 ν_1 种不同下标 i, ν_2 种不同下标 j , 都在 B' 中出現. 現在讓我們証明不等于零的(1)等于

$$\int' f_{ij} f_{ij'} \dots \text{ 或 } \sum' f_{ij} f_{ij'} \dots, \quad (2)$$

式中 f 乘积对于它們下标而言成为一个不可約集团, 而 $\int', \sum'$ 为在任何二个不同的 i 下标, 任何二个不同的 j 下标不取同样的位置的情形下的积分或取和. 以 $\lambda_{ij}(\eta-1)$, $\lambda_{ij'}(\eta-1)$ 等代替 $f_{ij}, f_{ij'}$ (η 的意义見文献[1]), (2)式便成为 $z_1, z_2, \dots$ 的綫性函数.

1) 为强调这一点起見, 我們在本文中以 $\sum'$ (或 $\int'$) 代表在这个情形下的取和 (或取积分).

2) 严格地講, 这里的“不可約集团”, 以改称“不可約乘积”为妥. 在以下所討論的“不可約集团”, 其意义往往即是不可約乘积.

3) 特別值得提醒的是 $g_{i_1 i_2} = -\delta_{i_1 i_2}, g_{j_1 j_2} = -\delta_{j_1 j_2}$.

因为自(1)至(2)的证明是复杂的,讓我們先討論两个特殊情形.

(1) B' 本身已構成不可約集团.

在这个情形下,不論 B'' , B''' 是什么, $B'B''B'''$ 是不可約集团. 因此,对于 $B(\nu_1, \nu_2)$ 的贡献是

$$\int B' \prod (1+g_{i_r i_s}) \prod (1+g_{j_\mu j_\nu}), \quad (3)$$

式中第一个 $\prod$ 对于各种不同 " $i_r i_s$ 对" 取乘积,第二个 $\prod$ 对于各种不同 " $j_\mu j_\nu$ 对" 取乘积. 如果 B' 写为

$$B'_{i_1 i_2 \dots j_1 j_2 \dots},$$

两个 $\prod$ 乘积的作用即是將(3)成为

$$\int' B'_{i_1 i_2 \dots j_1 j_2 \dots} \text{ 或 } \sum' B'_{i_1 \dots},$$

亦即在 i 互不相等、 j 互不相等的情形下的积分(或称为取和). 上式即是我們所欲求的(2)式.

(2) 如果 B' 不是不可約集团而 $B'g(i_k i_l)$ 是不可約集团. 这里我們將 g 的下标写在 g 后的一个括号中,以减少印刷上的困难.

显然地,含有 $B'g(i_k i_l)$ 因子的 $B'B''B'''$ 的总和乃是

$$B'g(i_k i_l) \prod (1+g(i_r i_s)) \prod (1+g(j_\mu j_\nu)), \quad (4)$$

而式中第一个乘积 $\prod$ 不包含 $1+g(i_k i_l)$ 項. 將(4)式的第一乘积写为

$$[1+g(i_k i_{m'})][1+g(i_k i_{m''})] \dots \prod \{1+g(i_r i_s)\}, \quad (5)$$

使上式的 $\prod$ 中的 i_r, i_s 从不等于 i_k . 显然地, $i_{m'}, i_{m''}, \dots$ 等都不等于 i_l . 將(5)式对第一个因子 $1+g(i_k i_{m'})$ 展开,含有 $g(i_k i_{m'})$ 的一项含有一个等于零的因子

$$g(i_k i_l)g(i_k i_{m'})[1+g(i_l i_{m'})], \quad (6)$$

因而可以忽略. 因此 $1+g(i_k i_{m'})$ 可以换为 1. 同样处理第二个因子 $1+g(i_k i_{m''})$, 也將它换为 1. 这样作下去,使(5)式成为

$$B'g(i_k i_l) \prod_{i_r, i_s \neq i_k} \{1+g(i_r i_s)\} \prod \{1+g(j_\mu j_\nu)\}. \quad (7)$$

$B'g(i_k i_l)$ 是一个集团,可以用圖来表示. 如果我們在此圖中逐漸令 i_k 趋近于 i_l , 最后使它們相叠, 那末我們得到一个新圖形, 相当于一个新集团. 我們称这个集团为 $B'\bar{g}(i_k i_l)$ 集团. 現在我們說 $B'\bar{g}(i_k i_l)$ 也是不可約集团. 理由如下.

約定 $B'g(i_k i_l)$ 是不可約集团, 而 B' 本身不是不可約集团. 討論在 $B'g(i_k i_l)$ 圖形中自 i_k 走出的各支. 換句話說, 即討論与 i_k 所連接的某一下标, 与这个下标所連接的另一些下标, 等等. 这些支最后一定可以通到 i_l (同样, 自 i_l 走出的各支最后一定可以通到 i_k); 因为不然的話, $B'g(i_k i_l)$ 是可約集团了. 显然地, 我們可以將这些支分为許多“除开 $i_k i_l$ 外不相交”的支(如果二支相交, 便將它們合并認為一支). 因此 $B'g(i_k i_l)$ 可

以写为

$$g(i_k i_l) F_1(i_k i_l i_r i_s \dots) F_2(i_k i_l i_s i_r \dots) \dots, \quad (8a)$$

式中各个 F 都是一个集团 (意即 F 的全部下标都通过 F 中的 f 互相连接起来), 而 $i_r, i_s, i_r, \dots$ 的任一个不与 $i_k, i_l, \dots$ 的任一个相等. 因为 $B'g(i_k i_l)$ 是不可约的, $g(i_k i_l) F_1, g(i_k i_l) F_2, \dots$ 都是不可约的. 当 $B'g(i_k i_l)$ 写为 (8a) 式时, $B'g(i_k i_l)$ 便成为

$$F_1(i_l i_r i_s i_r \dots) F_2(i_l i_s i_r i_s \dots) \dots. \quad (8b)$$

为证明 $B'g(i_k i_l)$ 是不可约的, 让我们假定 $B'g$ 是可约的, 看这是否与原来的约定矛盾. 假定 $B'g$ [亦即 (8b)] 是可约的, 亦即假定它可以分为二个 (或多个) 只含有一个共同下标的因子, 这个共同下标是 $i_r i_r \dots i_s i_s \dots$ 中之一的情形是不可能的 [因为这个情形带来了 (8a) 的可约性]. 因此这个共同下标一定是 i_l , 所以 (8b) 式中的 F 的数目, 亦即 (8a) 式中的 F 的数目一定等于或大于 2. 这时, B' 是不可约的, 因为如果说

$$F_1(i_k i_l i_r i_r \dots) F_2(i_k i_l i_s i_s \dots) \dots \quad (8c)$$

可以分为二个 (或多个) 只含有一个共同下标的因子的话, 这个下标不可能是 i_k, i_l , 而这个共同下标是 $i_r i_r \dots i_s i_s \dots$ 中之一的情形也依然是不可能的 [因为这个情形带来了 (8a) 的可约性]. 因此 (8c) 亦即 B' 是不可约的, 与约定矛盾. 这证明了 $B'g$ 的不可约性.

因 $B'g(i_k i_l)$ 是不可约集团, $B'g(i_k i_l)$ 对 i_k 取和后成为一个不可约集团

$$f_{ij} f_{ij} \dots \quad (i_k \text{ 不出現}).$$

(7) 式的两个 Π 的作用乃是使取和时下标不取同值, 因此 (7) 式对下标的取和即是上式的取和 Σ' (注意 Σ 上的一撇), 因而即是类如 (2) 式的式子.

以上的例子给我们一条道路去研究一般情形. 为讨论一般情形起见, 我们首先建立“基本不可约集团”的概念. 已给了一个 B' , 让我们乘上某一个“ g 的乘积” $\Pi^{(1)} g$, 使 $B' \Pi^{(1)} g$ 成为一个不可约集团. 为叙述方便起见, 我们常常不写出带有 j 下标的 g , 而令 $k, l, r, s, t, \dots$ 等代表

$$i_k, i_l, i_r, i_s, i_t, \dots$$

等等. $\Pi^{(1)} g$ 本身即是许多互不相交的集团的乘积,

$$\Pi^{(1)} g = (\Pi_1 g) (\Pi_2 g) (\Pi_3 g) \dots, \quad (9)$$

式中 $\Pi_1, \Pi_2, \dots$ 的每一个代表一个集团, 意即 $\Pi_1 g$ 的下标都通过 $\Pi_1 g$ 中的 g 而互相连接起来等等. 无庸多说, “ Π_1, Π_2 不相交”的意义即它们没有共同的下标. 我们令 $k_1, k_2, \dots, k_{f_1}$ 为 Π_1 的下标, $t_1, t_2, \dots, t_{f_2}$ 为 Π_2 的下标等等. 考虑将 $B' \Pi^{(1)}$ 的图形中的 f_1 个 k 逐渐趋近变为一点, f_2 个 t 逐渐趋近变为一点... 而构成的新图形, 为方便起见, 称这个新图形为

$$B' \bar{\Pi}^{(1)} \text{ 或 } B' \bar{\Pi}_1 \bar{\Pi}_2 \dots \quad (10)$$

集团. 我們所拟引入的基本不可約集团的定义乃是: 如果 $B'\Pi^{(1)}$ 是不可約集团, 而 $B'\Pi^{(1)}$ 也是不可約集团, 那末 $B'\Pi^{(1)}$ 称为基本不可約集团.

所以要討論基本不可約集团, 乃是由于以下的定理.

定理一 已知 $B'\Pi^{(1)}$ 为一个基本不可約集团. 写下

$$[B'\Pi^{(1)}(g)]\Pi(1+g), \quad (11)$$

使任何不在 $\Pi^{(1)}$ 中出現的 $g(i_r i_s)$, $g(j_\mu j_\nu)$ 都在 $\Pi(1+g)$ 中出現. 这时(11)式对全部下标的取和成为类似(2)的式子.

証明如下. 先討論 $\Pi^{(1)}$ 中只有一个集团 Π_1 的情形. 那时我們总可以用符号的一个适当改变, 將 Π_1 写为

$$[g(k_1 k_2)g(k_2 k_3)g(k_3 k_4)\cdots g(k_{l_1-1}, k_{l_1})]\{g(\cdots)\cdots\}, \quad (12)$$

大括号中的項代表方括号各項以外的項. 以(12)式代替(11)的 $\Pi^{(1)}$, 將(11)式中 $\Pi(1+g)$ 中含有 k_1 下标的項分出, 得

$$B'g(k_1 k_2)g(k_2 k_3)\cdots g(k_{l_1-1}, k_{l_1})\{g(\cdots)\cdots\} \prod_m [1+g(k_1 l_m)] \prod_{i_r, i_s \neq k_1} [1+g(i_r i_s)]. \quad (13)$$

观察 $1+g(k_1 l_1)$ 項. 如果 l_1 是 k 中之一, 称为 k_α , 那末上式含有一个等于零的因子

$$g(k_1 k_2)g(k_2 k_3)\cdots g(k_{\alpha-1}, k_\alpha) [1+g(k_1 k_\alpha)]. \quad (14a)$$

如果 l_1 不是 k 中之一, 那末將(13)对 $1+g(k_1 l_1)$ 展开, 含有 $g(k_1 l_1)$ 的項含有一个等于零的因子

$$g(k_1 k_2)g(k_1 l_1) [1+g(k_2 l_1)]. \quad (14b)$$

因此 $1+g(k_1 l_1)$ 总可以换为零或 1. 在换后, 观察 $[1+g(k_1 l_2)]$ 項, 再將它换为零或 1. 这样下去, 將(13)式中的 $\prod_m [1+g(k_1 l_m)]$ 换为零或 1. 在换后的式子中, 在最后的乘积中分出含有 k_2 下标的項, 再重复以上的討論. 这样重复下去, 最后得零¹⁾ 或

$$B'g(k_1 k_2)\cdots g(k_{l_1-1} k_{l_1})\{g(\cdots)\cdots\} \prod [1+g(k_{l_1} l_m)] \times \prod [1+g(i_r i_s)] \\ (l_m, i_r, i_s \neq k_1, k_2, \cdots k_{l_1}).$$

上式亦即

$$B'\Pi_1 g \Pi [1+g(k_{l_1} l_m)] \Pi [1+g(i_r i_s)]. \quad (15)$$

如果 $\Pi^{(1)}$ 中有二个集团 Π_1, Π_2 , 那末將 Π_2 写为

$$[g(l_1 l_2)g(l_2 l_3)g(l_3 l_4)\cdots g(l_{l_2-1} l_{l_2})]\{g(\cdots)\cdots\}, \quad (16)$$

在(15)式中补入 Π_2 , 重复以上的討論, 証明(11)或者是零, 或者是

¹⁾ 可以指出: 如果 Π_1 不包含全部的 $g(k_\alpha k_\beta)$, 那末(11)便等于零. 因为如果 Π_1 不包含 $g(k_\gamma k_\delta)$, $\delta > \gamma$, 那末(11)式最末一个乘积便包含了因子 $1+g(k_\gamma k_\delta)$, (11)式便包含了一个等于零的因子

$$g(k_\gamma k_{\gamma+1})g(k_{\gamma+1} k_{\gamma+2})\cdots g(k_{\delta-1} k_\delta) [1+g(k_\gamma k_\delta)],$$

因而等于零.

$$B'\Pi_1\Pi_2[1+g(t_{f_1}k_{f_1})]\Pi[1+g(t_{f_1}h_m)] \\ \Pi[1+g(k_{f_1}l_m)]\Pi[1+g(i_r, i_s)] \quad (l_m, h_m, i_r, i_s \neq k_1 \cdots, t_1 \cdots t_{f_1}). \quad (17)$$

因为(15)式中 $B'\Pi_1$, (17)式中的 $B'\Pi_1\Pi_2$ 都是基本不可约集团, (15), (17) 对全部下标的取和必然成为类似(2)的式子. 注意(15)式中除 $B'\Pi_1$ 外的项及(17)式中除 $B'\Pi_1\Pi_2$ 的项的作用, 即是在取和时使 $B'\Pi_1, B'\Pi_1\Pi_2$ 的下标不取相同的值. 推广至 $\Pi^{(1)}$ 含有许多集团的情形是极显然的, 不必再写出.

为达到我们的目的, 我们要证明

(1) $B(\nu_1, \nu_2)$ 为类似(11)式的各式的和, 如果我们在其中减去重复的项.

(2) 类似(11)的各式的重复处的积分(或取和)也是类似(2)式的式子.

为这两点, 我们分别建立两个定理.

定理二 如果 B' 乘上 g 等的某一个乘积 $\Pi^{(2)}$ 是不可约集团, 那末 $B'\Pi^{(2)}$ 必然可以表为

$$(B'\Pi^{(1)})\{g(\cdots)\cdots\},$$

式中 $B'\Pi^{(1)}$ 为一个基本不可约集团, 而大括号中项为一些 g 的乘积.

这个定理的作用是显然的. 如果令不同的基本不可约集团所构成的(11)加起来(再减去重复的项), 而将之认为是 $B(\nu_1, \nu_2)$, 那末由于这个定理, 任何不可约集团 $B'\Pi$ 本身及它所构成的

$$[B'\Pi(g)]\Pi(1+g) \quad (18)$$

一定也被包括进去了.

定理二的证明如下: 将 $B'\Pi^{(2)}(g)$ 写出, 成为

$$B' \cdots g(k_1 k_2) g(\cdots) \cdots. \quad (19)$$

如果上式第一个 g 的下标为 $k_1 k_2$, 正如以上所写的, 让我们将所有在上式出现的下标 k_1 改为 k_2 , 同时取走原来的 $g(k_1 k_2)$ 字样, 这样我们构成了一个不含有 k_1 的集团

$$B' \cdots g(l_1 l_2) g(\cdots) \cdots \quad (\text{下标 } k_1 \text{ 不出现}). \quad (20)$$

如果由于这个过程在上式中出现了似 $g^2(k_2 l)$ 的因子, 那末我们用 $-g(k_2 l)$ 去代替它. 为讨论方便起见, 我们称这样的整个过程为 $\Gamma(k_1 k_2)$ 过程. 在新的式子(20)中, 如果第一个 g 是 $g(l_1 l_2)$, 像以上所写的, 那末我们进行 $\Gamma(l_1 l_2)$ 过程, 又获得了一个新式子

$$B' \cdots g(\cdots) g(\cdots) \cdots \quad (\text{下标 } k_1, l_1 \text{ 不出现}). \quad (21)$$

这样的过程可以永远地进行下去, 直等到所有的 g 都被拿走. 于是 $B'\Pi^{(2)}$ 成为 $B' \cdots$. 如果在这整个过程中, (20), (21) 及类似的式子都是不可约集团, 那末 $B'\Pi^{(2)}$ 即是基本不可约集团, 也无需证明了. 因此我们假定在进行 Γ 过程某些次后, 可以获得一个可约集团. 让我们约定在进行 Γ 过程 p 次后, 我们才获得一个可约集团. 在进行 Γ 过程 $p-1$ 次后, $B'\Pi^{(2)}$ 的形式必然是

$$g(r_1 r_2) E_1(r_1 r_2 m_1 m_2 \cdots) E_2(r_1 r_2 n_1 n_2 \cdots) E_3(\cdots) \cdots, \quad (22)$$

式中 E 等都是集团 (意即各个 E 的下标都通过 E 中的 f, g 而连接起来), $(m_1, m_2, \cdots)$, $(n_1, n_2, \cdots)$, $\cdots$ 是完全不同的下标 (意即 m 的任一个不与 n 的任一个相同). 理由是显然的, 进行 Γ 过程 $p-1$ 次后的 $B' \Pi^2$ 必然还有一些 g . 称第一个 g 为 $g(r_1 r_2)$. 在进行 Γ 过程 $p-1$ 次后的 $B' \Pi^{(2)}$ 的圖形中, 自 r_1 点走出的各支必然都可以通到 r_2 点, 不然这个圖形是可約的, 与約定相反. 同样, 自 r_2 走出的各支必然可以通到 r_1 . 这些走出的綫显然可以分为“除 r_1, r_2 外不相交”的組, 因此进行 $p-1$ 次 Γ 过程的 $B' \Pi^{(2)}$ 成为 (22) 的形式; E 中都含有 r_1, r_2 而 m, n 等互不相等. 现在可以看出 (22) 式中 $g(r_1 r_2) E_1, g(r_1 r_2) E_2, \cdots$ 都是不可約集团, 同时 E 至少有二个. 因为如果 $g(r_1 r_2) E_1$ 是可約的, (22) 即是可約的, 与約定相反; 如果只有一个 E_1 , 那末由于 $g(r_1 r_2) E_1$ 是不可約的, 在进行一次 $\Gamma(r_1 r_2)$ 过程后, $B' \Pi^{(2)}$ 依然是不可約的, 也与約定相反. 因此在 (22) 中取去 $g(r_1 r_2)$ 并不改变它的不可約性. 因此 (22) 的結構, 正如圖中所画出的.

在圖中, $E_3, E_4, \cdots$ 沒有画出. A, B 代 r_1, r_2 二点, 虛綫代表 $g(r_1 r_2)$, $AEFB, ACDB$ 代表 E_1, E_2 .

現在讓我們进行 Γ 的逆过程. 所謂逆过程, 即是將一点 s 变为二点 s_1, s_2 (其中之一即是 s), 在被变的集团上乘以 $g(s_1 s_2)$ 因子, 再改变集团中的一些因子. 如果在改变前集团含有 $g(st_1), f(st_2), \cdots$ 因子, 那末在改变后集团至少含有 $g(s_1 t_1), g(s_2 t_1)$ 中一个, $f(s_1 t_2), f(s_2 t_2)$ 中一个, 等等. 这样講来, 逆过程不是唯一的, 但显然地, 采取适当的逆过程, 进行适当次,

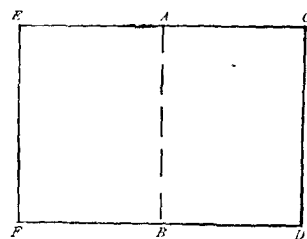


圖 1.

便获得了原来的 $B' \Pi^{(2)}$.

在进行將 s 变为 s_1, s_2 的 Γ 逆过程中, 我們可以不改变圖形, 只消將 s 点了解为用 $g(s_1 s_2)$ 来连接的 s_1, s_2 兩点, st_1 綫了解为 $s_1 t_1$ 綫或 $s_2 t_1$ 綫或 $s_1 t_1, s_2 t_1$ 兩綫等等. 自圖 1 中的圖形, 逐步推回到 $B' \Pi^{(2)}$, 便証明了 $B' \Pi^{(2)}$ 的圖形正同圖 1 一样, 不过其中一点代表許多点, 其中一綫代表某一些綫. 必須指出: 由 A 所变成的許多点与由 B 所变成的許多点沿虛綫 AB 的连接是全部通过 g 的. 因此只消在 $B' \Pi^{(2)}$ 中取去这些 g , 那末在进行 Γ 过程 $p-1$ 次后, 我們获得了不可約集团

$$E_1(r_1 r_2 m_1 m_2 \cdots) E_2(r_1 r_2 \cdots) \cdots.$$

如果說在原来的 $B' \Pi^{(2)}$ 上进行最少次的 Γ 过程, 使圖形变为可約集团而称該时余下的 g 因子数为 q , 那末对于取去上述的 g 的 $B' \Pi^{(2)}$, 进行 Γ 过程使余下的 g 因子数为 q 时的圖形依然是不可約的, 而必須进行更多的 Γ 过程, 方能使圖形变为可約, 換句話說, 取去上述的 g 必然使 q 减少. 注意取去上述的 g 并不影响 $B' \Pi^{(2)}$ 的不可約性, 正如在 (22) 中取去 $g(r_1 r_2)$ 不改变 (22) 的不可約性一样.

对取去上述的 g 后的 $B'\Pi^{(2)}$ 再进行以上的讨论. 这样便可以再取去一些 g . 重复以上的办法, 一直等到取去某些 g 后的 $B'\Pi^{(2)}$ 不因经过所有的 Γ 过程而改变它的不可约性. 这是可以达到的, 因为每一次取去 g 便必然减少 q , 这样, 我们便证明了 $B'\Pi^{(2)}$ 为一个基本不可约集团乘上一些 g , 证明了定理二.

依照以上所说, 我们准备将不同的基本不可约集团所构成的 (11) 的和, 减去重复的项, 认为是 $B(\nu_1, \nu_2)$, 因此我们必须研究不同的 $\Pi^{(1)}$ 所构成的 (11) 式的重复处. 这些重复处显然是

$$B'C'C''\cdots \Pi(1+g) \quad (24)$$

的形式, 式中 $C', C'', \cdots$ 分别代表 g 的一个乘积, 使 $B'C', B'C'', \cdots$ 成为基本不可约集团. 严格讲来, $C', C'', C''', \cdots$ 的共同因子只应该在 (24) 式中出现一次, 但不妨让这些因子重复地在 $C', C'', \cdots$ 中出现, 而在 (24) 式前冠以 ± 1 字样. 为讨论简单化起见, 只讨论有两个 C 的情形. 推广至许多 C 的情形是显然的, 不必赘述. C' 可以写为许多不相交的集团的乘积, C'' 也如此, 亦即

$$\begin{aligned} C' &= D'_1(k_1 k_2 \cdots) D'_2(l_1 l_2 \cdots) D'_3(\cdots) \cdots, \\ C'' &= D''_1(r_1, r_2, \cdots) D''_2(s_1 s_2 \cdots) \cdots. \end{aligned} \quad (25)$$

式中 $D'_1(k_1 k_2 \cdots)$ 代表以 g 连接 $k_1 k_2 \cdots$ 而成的集团等等. 我们的定理三如下.

定理三 (1) 在以上所叙述的情形下, 如果某一个 D' 与某一个 D'' 的下标有一部分相同, 一部分不相同, 那末 (24) 式对下标的取和等于零.

(2) 如果我们把 $D'_1, D'_2, D'_3, \cdots$ 的任何一个的下标与 $D''_1, D''_2, \cdots$ 的任何一个的下标比较而发现下标全部相同或全部不相同, 那末 $B'C'C''$ 是一个基本不可约集团.

证明如下:

(1) 令 m 在 D'_u, D''_v 中都出现, n_1 只在 D'_u 中出现, n_2 只在 D''_v 中出现. 因为 $D'_1, D'_2, D'_3, \cdots$ 的下标是全部不同的, 而 n_1 已经在 D'_u 中出现, $g(n_1 n_2)$ 不能在 $D'_1, \cdots, D'_{u-1}, D'_{u+1}, \cdots$ 中出现; 此外 n_2 不在 D'_u 中出现, 因此 $g(n_1 n_2)$ 也不能在 D'_u 中出现. 同样, $g(n_1 n_2)$ 也不能在 $D''_1, D''_2, \cdots$ 中出现. 因此 (24) 式最末的乘积包含了一个因子 $1+g(n_1 n_2)$, 因此 (24) 式包含了一个因子

$$D'_u(\cdots m, \cdots, n_1, \cdots) D''_v(\cdots m, \cdots, n_2, \cdots) [1+g(n_1 n_2)], \quad (26)$$

而这个因子等于零.

(2) 在这种情形下, 我们看一下 D'_1 的下标是否与某一个 D' 的下标完全相同; 如果相同, 我们将 D'_1 移入 C' 内, 与这个 D' 合并. 此后, 便看一下 D'_2 的下标是否与某一个 D' 的下标完全相同; 如果相同, 那末我们将 D'_2 移入 C' 内, 与这个 D' 合并. 利用这样的办法, 可以使 C'' 余下的项的下标与 C' 的下标完全不相同. 注意新的 C' 依然使 $B'C'$ 为基本不可约集团.

在新的 C', C'' 所構成的 $B'C'C''$ 上进行 Γ 过程。显然, 当新的 C', C'' 所構成的 $B'C'C''$ 是基本不可約集团, 原来的 C', C'' 所構成的 $B'C'C''$ 也如此。假定新的 $B'C'C''$ 經過了 p 次的 Γ 过程成了可約集团

$$E_1(r_1 m_1 m_2 \cdots) E_2(r_2 n_1 \cdots) \cdots, \quad (27)$$

式中 $m, n, \cdots$ 全部不相同, E 至少二个。进行 Γ 的逆过程, 我們便証明新 $B'C'C''$ 取以下的形式:

$$G(r_1 r_2 \cdots r_n) E_1^* E_2^* \cdots, \quad (28)$$

式中 $G(r_1 \cdots r_n)$ 为一个以 g 連接 $r_1 \cdots r_n$ 的集团, E_1^* 为一个含有一些 r (至少一个) 及 $m'_1, m'_2 \cdots$ 的集团, E_2^* 为一个含有一些 r (至少一个) 及 $n'_1, n'_2 \cdots$ 的集团等等, 而 $m', n', \cdots$ 全部不相等。因为新的 C', C'' 沒有共同的下标, G 必須完全地在 C' 中或在 C'' 中。如果完全在新的 C' 中, 那末 B' 乘上旧的 C' 便不是基本不可約集团了 (經過 p 次 Γ 过程, 它变为可約集团)。如果完全在新的 C'' 中, 亦即在旧的 C'' 中, 那末 B' 乘上旧的 C'' 不是基本不可約集团了 (經過 p 次 Γ 过程它变为可約集团)。这说明新的 $B'C'C''$ 不是基本不可約集团的一句話与原来的約定 “ $B'C', B'C''$ 都是基本不可約集团” 有矛盾, 因此新的 $B'C'C''$ 是基本不可約集团, 亦即旧的 $B'C'C''$ 是基本不可約集团。

由定理一, 二, 三, 我們証明了 $B(\nu_1, \nu_2)$ 是許多类似 (2) 式的式子的和及差, 因而是 $z_1, z_2, \cdots$ 的綫性函数, 亦即是文献 [2] 中 $z, y, \gamma_1, \gamma_2, \cdots$ 的綫性函数。

以上的理論不难推广至面心立方体的固溶液¹⁾。为应用以上的理論, 只消將品点陣認为由四个子点陣所組成。令 i, j, k, l 为四个子点陣上的原子, 那末由于一个子点陣上的不同点不構成近鄰, (1) 式可以推广为

$$B'(ijkl) B''(i) B'''(j) B^{IV}(k) B^V(l). \quad (29)$$

B' 只含有 f 因子, 下标有 i, j, k, l 四种, 其他的 B 只含有 g 因子, 下标只有一种。因为討論是完全类似的, 我們不拟重复。

二. $B(23)$ 的計算

上面的討論同时也供給我們一个計算 $B(\nu_1, \nu_2)$ 的方法。这个方法是: 先写出各种 B' 。对于一个 B' , 寻出所有 $\prod g(\cdots)$, 使 $B' \prod g(\cdots)$ 为基本不可約集团。在各个基本不可約集团 $B' \prod g(\cdots)$ 补上 $\prod (1+g)$ 。写出这些項的重复处。無論是原来的 $B' \prod (g) \prod (1+g)$ 或它們的重复处, 利用定理一及定理三去求积分 (或称为求和) 都是極簡單的。利用定理一处的注及定理三的 (1) 可以証明它們常常等于零。

为示例起見, 讓我們計算 $B(2, 3)$ 。因为两个不同 i 下标, 三个不同 j 下标都在 B' 中出現, 我們有五种类型的 B' , 分別称为 $B^{(1)}, B^{(2)}, B^{(3)}, B^{(4)}, B^{(5)}$ 。

¹⁾ 这一点是江苏师范学院乔登江同志所提醒的。

$$\begin{aligned}
 B^{(1)} &= f_{i_1 j_1} f_{j_1 i_2} f_{i_2 j_2} f_{j_2 i_3} f_{i_3 j_3} f_{j_3 i_2}, & B^{(2)} &= f_{i_1 j_1} f_{j_1 i_2} f_{i_2 j_2} f_{j_2 i_3} f_{i_3 j_3}, \\
 B^{(3)} &= f_{i_1 j_1} f_{j_1 i_2} f_{i_2 j_2} f_{j_2 i_3}, & B^{(4)} &= f_{j_1 i_1} f_{i_1 j_2} f_{j_2 i_2} f_{i_2 j_3}, \\
 B^{(5)} &= f_{j_1 i_1} f_{i_1 j_3} f_{j_3 i_2}.
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} B^{(1)} \\ B^{(2)} \\ B^{(3)} \\ B^{(4)} \\ B^{(5)} \end{aligned}} \right\} \quad (30)$$

它們可以用圖表來表示如圖 2.

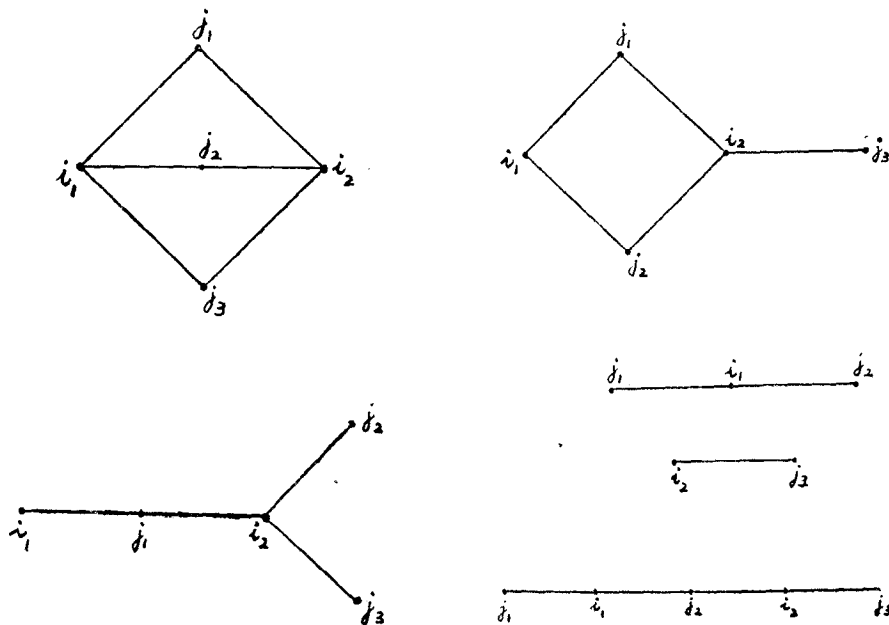


圖 2.

令 $B^{(n)}(2, 3)$ 为第 n 类 B' 对于 $B(2, 3)$ 的贡献. 它們的計算如下.

(i) $B^{(1)}(2, 3)$ 的計算

$B^{(1)}$ 本身即是不可約集团, 因此

$$B^{(1)}(2, 3) = \frac{F'}{2!3! \frac{1}{2}N} B^{(1)} \prod (1+g),$$

式中 F' 代表当 i_1, i_2 互換, j_1, j_2, j_3 互換时所能出現的各种不同的 B' 的数, 在此等于 1, 而 $\prod$ 即是所有的 $(1+g)$ 的乘积, 亦即

$$(1+g_{i_1 i_2})(1+g_{j_1 j_2})(1+g_{j_2 j_3})(1+g_{j_3 j_1}).$$

不难算出

$$\begin{aligned}
 B^{(1)}(2, 3) &= \frac{1}{2!3! \frac{1}{2}N} (\eta-1)^6 \sum' \lambda_{ab} \lambda_{a'b} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b'} \lambda_{ab''} \lambda_{a'b''} = \\
 &= \frac{1}{12} \gamma_1 (\eta-1)^6
 \end{aligned}$$

(γ_1, η 的意义見文献[2]).

(ii) $B^{(2)}(2, 3)$ 的計算

乘上(30)式中的 $B^{(2)}$ 而使乘积变为基本不可約集团的 g 只有两个, $g_{j_1 j_1}$ 及 $g_{j_2 j_2}$, 因此

$$B^{(2)}(2, 3) = \frac{F}{2!3! \frac{1}{2} N} \int f_{i_1 j_1} f_{j_1 i_1} f_{i_2 j_2} f_{j_2 i_2} f_{i_3 j_3} \times \{g_{j_1 j_1} \Pi(1+g) + g_{j_2 j_2} \Pi(1+g)\}, \quad (31)$$

此处 $F = C_1^2 C_1^3 = 6$, 两个 $\Pi(1+g)$ 分别是

$$(1+g_{i_1 i_2})(1+g_{j_2 j_2})(1+g_{j_3 j_3}), \quad (1+g_{i_1 i_2})(1+g_{j_3 j_3})(1+g_{j_1 j_1}). \quad (32)$$

依照定理三(1), (31)式大括号二項的重复处应等于零. 事实上, 它們的重复处正是等于零的

$$g_{j_2 j_2} g_{j_3 j_3} (1+g_{i_1 i_2})(1+g_{j_1 j_1}).$$

依照定理一, 我們可以将(32)式中的 $1+g_{j_2 j_2}$, $1+g_{j_3 j_3}$ 换为 1; 我們还可以在对 j_3 取和后將所有的 $\Pi(1+g)$ 抛弃, 而將余下的对 j_1, j_2, i_1, i_2 的取和改为在 $j_1 \neq j_2, i_1 \neq i_2$ 情形下对它們的取和. 这样, 極易算出

$$B^{(2)}(2, 3) = -\eta(\eta-1)^5.$$

(iii) $B^{(3)}(2, 3)$ 的計算

$$B^{(3)}(2, 3) = \frac{F}{2!3! \frac{1}{2} N} \int f_{i_1 j_1} f_{j_1 i_1} f_{i_2 j_2} f_{j_2 i_2} f_{i_3 j_3} \times \\ \times \{g_{j_1 j_2} g_{j_2 j_1} g_{i_1 i_2} \Pi + g_{j_2 j_3} g_{j_3 j_2} g_{i_1 i_2} \Pi + g_{j_3 j_1} g_{j_1 j_3} g_{i_2 i_3} \Pi\}, \quad (33)$$

此处 $F = C_1^3 C_1^2 = 6$, 三个 Π 分别为

$$1+g_{j_2 j_3}, \quad 1+g_{j_1 j_3}, \quad 1+g_{j_1 j_2}.$$

注意在(33)式大括号中

$$g_{j_1 j_2} g_{j_2 j_3} g_{j_3 j_1} g_{i_1 i_2}$$

被重复了三次, 因此我們应在(33)式的大括号中减去上式的二倍. 依照定理一处的注, 原来(33)式的大括号中各項的貢獻都是零, 所以我們应以上式乘 (-2) 代替(33)的大括号. 求积分, 得

$$B^{(3)}(2, 3) = -z(\eta-1)^4.$$

(iv) $B^{(4)}(2, 3)$ 的計算

$$B^{(4)}(2, 3) = \frac{F}{2!3! \frac{1}{2} N} \int f_{j_1 i_1} f_{i_1 j_2} f_{j_2 i_2} f_{i_2 j_3} \times \\ \times \{g_{j_1 j_2} \Pi(1+g) + g_{j_2 j_3} g_{j_3 j_1} g_{i_1 i_2} \Pi(1+g)\}, \quad (34)$$

此处 $F = C_1^3 C_1^2 = 6$, 二个 $\Pi(1+g)$ 分别是

$$(1+g_{i_1 i_2})(1+g_{j_2 j_2})(1+g_{j_3 j_3}), \quad 1+g_{j_1 j_3}.$$

为避免重复,我们在(34)式的大括号中补入

$$-g_{j_1 j_2} g_{j_2 j_3} g_{j_3 j_1} g_{i_1 i_2}.$$

依照定理一,(34)式的大括号中原来二项可以分别换为

$$(1+g_{i_1 i_2})(1+g_{j_1 j_2}), \quad 0.$$

以此代入,作积分,注意上式 \$(1+g)\$ 的作用仅是使 \$i_1, i_2, j_2, j_3\$ 在取和时取不同的值,便很容易地获得了

$$B^{(4)}(2, 3) = \left(-\frac{1}{2}z - \frac{1}{2}y\right)(\eta-1)^4.$$

(v) \$B^{(5)}(2, 3)\$ 的计算

$$B^{(5)}(2, 3) = -\frac{F^5}{2!3! \frac{1}{2}N} \int f_{j_1 i_1} f_{i_1 j_2} f_{j_2 i_2} \times \\ \times \{g_{j_1 j_2} g_{j_2 j_3} g_{j_3 i_1} \Pi + g_{j_1 j_2} g_{j_2 j_3} g_{i_1 i_2} \Pi + g_{j_1 j_2} g_{j_2 j_3} g_{i_1 i_2} \Pi\}, \quad (35)$$

此处 \$F=6\$, 三个 \$\Pi\$ 分别是

$$1+g_{j_1 j_2}, \quad 1+g_{j_2 j_3}, \quad 1+g_{j_3 j_1}.$$

为避免重复起见,应在(35)式的大括号中补入

$$-2g_{j_1 j_2} g_{j_2 j_3} g_{j_3 j_1} g_{i_1 i_2}.$$

依照定理一处的注,原来的(35)式的大括号中各项的贡献都是零. 作积分,得

$$B^{(5)}(2, 3) = -z(\eta-1)^5.$$

因此¹⁾

$$B(2, 3) = -z(\eta-1)^3 + \left(-\frac{3}{2}z - \frac{1}{2}y\right)(\eta-1)^4 - y(\eta-1)^5 + \frac{1}{12}\gamma_1(\eta-1)^6.$$

以上便是 \$B(\nu_1, \nu_2)\$ 的具体计算的示例. 对于更高级的 \$B(\nu_1, \nu_2)\$, 计算是类似的, 但由于各种不同的基本不可约集团所构成的 \$B'\Pi(g)\Pi(1+g)\$ 的重复情形是比较复杂的, 我们不拟在此作具体的计算.

三. 自由能对于 \$(kT)^{-1}\$ 展开的幂级数

现在我们讨论如何利用不可约集团积分为晶体常数 \$z, y, \dots\$ 的线性函数的事实, 来简化 Kirkwood 及作者之一所用过的求自由能的方法. 当不可约集团积分是晶体常数等的线性函数时, 自由能也如此.

我们在这里援用文献[2]中的符号²⁾. 根据文献[2]中的(2)式, 配分函数的对数是

¹⁾ 文献[1]中的 \$B(2, 3)\$ 的值是错的.

²⁾ 这里我们用 \$\frac{1}{2}N\theta, \frac{1}{2}N\theta'\$ 来代表 \$A\$ 原子在 \$\alpha\$ 子点阵, \$\beta\$ 子点阵上的数目, 而文献[1]用 \$\frac{1}{2}N\theta_1, \frac{1}{2}N\theta_2\$ 来代表同样的数目.

$$\log \left(\frac{\frac{1}{2} N}{\frac{1}{2} N\theta} \right) \left(\frac{\frac{1}{2} N}{\frac{1}{2} N\theta'} \right) + \lambda_1 \alpha + \lambda_2 \frac{\alpha^2}{2!} + \lambda_3 \frac{\alpha^3}{3!} + \cdots \quad \left(\alpha = - \frac{V}{kT} \right), \quad (36)$$

而 λ 等与文献[2] (4)式中的 M 等有以下关系:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= M_1, \\ \lambda_2 &= M_2 - M_1^2, \\ \lambda_3 &= M_3 - 3M_1M_2 + 2M_1^3, \cdots \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

很显然地, M 等是 $z, y, \cdots$ 等的多项式, 最低的幂是 1. 因此当 $\lambda_1, \cdots$ 等是 $z, y, \cdots$ 的线性组合时, 我们在利用(37)自 M 求 λ 时, 可以忽略(37)式右方的 $M_1^2, -3M_1M_2 + 2M_1^3$ 等等. 换句话说, 我们只需要保留(37)式右方的第一项, 这便简化了许多计算.

M 等的计算也可以简化. 任何 M 的形式是许多项的和, 其中每一个的形式是

$$(\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \cdots \theta_i \theta_j) \text{ 常数}. \quad (38)$$

由文献[2]中所列出几个 $\sum \lambda \lambda \cdots$ 的值, 可以看到它们是 z 的多项式, 而 z^1 项的系数只与 N 有关, 而与 $N^2, N^3, \cdots$ 等无关. 事实上, 任何形式的

$$\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \cdots \quad (39)$$

都是 $z, y, \cdots$ 的多项式, 而 $z^1, y^1, \cdots$ 等项的系数只与 N 有关, 而与 $N^2, N^3, \cdots$ 等无关. 为证明这一点, 只消观察这些求 $\sum \lambda \cdots \lambda \cdots$ 的过程; 在这个过程中, $N^2 z, N^3 z, \cdots, N^2 y, \cdots$ 等是不会出现的. 事实上, 假定这一点对于 m 个 λ 的(39)式已经是对的, 我们用文献[2]中的方法去求 $m+1$ 个 λ 的(39)式, 那末我们发现如果计算能带进一个 N 来, 它也必然带进一个晶体常数 z 或 y 或 $\gamma_1 \cdots$ 来, 因此这一点对于 $(m+1)$ 个的(39)式也是对的. 文献[2]的(11)式的后二式

$$\left. \begin{aligned} \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} &= \sum (\lambda_{ab} \lambda_{a'b'} (\sum_{a''} \lambda_{a''b''})) - \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''}, \\ \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} &= \sum (\lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \sum_{a''} \lambda_{a''b''}) - 2 \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

是一个具体的说明. $\sum_{a''}$ 带来了 - 一个 N , 但它也带来了 - 一个 z .

不妨列出四个 λ 的(39)式如下, 它们完全地验证了以上所说的.

$$\begin{aligned} \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} \lambda_{a'''b'''} &= \frac{1}{2} N z (z-1) (z-2) (z-3), \\ \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} \lambda_{a'''b'''} &= \frac{1}{4} N^2 z^2 (z-1) (z-2) + \frac{1}{2} N z (z-1) (z-2) (-4z+3), \\ \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} \lambda_{a'''b'''} &= N y + \frac{1}{4} N^2 z^2 (z-1)^2 + \frac{1}{2} N z (z-1)^2 [-5z+4], \\ \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} \lambda_{a'''b'''} &= \frac{1}{2} N y, \\ \sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} \lambda_{a'''b'''} &= \frac{1}{2} N z (z-1)^3 - \frac{1}{2} N y, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b} \lambda_{a'b'} &= \frac{1}{2} N z (z-1)^2 (z-2), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b} \lambda_{a'b''} &= \frac{1}{2} N y + \frac{1}{4} N^2 z^2 (z-1)^2 + \frac{1}{2} N z (z-1)^2 [-4z+3], \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b''} \lambda_{a''b''} &= \frac{1}{4} N^2 z^2 (z-1)^2 - 2 N z (z-1)^3, \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b''} \lambda_{a''b''} &= -N y + \frac{1}{8} N^3 z^3 (z-1) + \\
&\quad + \frac{1}{4} N^2 z^2 (z-1) (-8z+5) + \frac{1}{2} N z (z-1) (18z^2 - 26z + 10), \\
\sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a''b''} \lambda_{a''b''} &= 3 N y + \frac{1}{16} N^4 z^4 + \frac{1}{8} N^3 z^3 (-12z+6) + \\
&\quad + \frac{1}{4} N^2 z^2 (52z^2 - 60z + 19) + \frac{1}{2} N z (84z^3 + 168z^2 - 120z + 30). \quad (41)
\end{aligned}$$

由这一点可见在求 M 的过程中, 我们可以将 (38) 式中的 $\theta_i \theta_j$ 换为

$$\theta^i \theta^j. \quad (42)$$

这样一来, (38) 的计算变得简单得多了.

在求 $\sum \lambda \dots \lambda \dots$ 时, 如果我们只注意 $z, y, \gamma_1, \dots$ 的一次项, 计算也变简单了. 用这些简化办法, 我们算出

$$\begin{aligned}
\lambda_7 &= \frac{1}{2} N z \theta \theta' (1-\theta) (1-\theta') (1-2\theta) (1-2\theta') \{1-6\theta\theta (1-\theta) (1-6\theta+6\theta^2) - \\
&\quad - 6\theta\theta' (1-\theta') (1-6\theta'+6\theta'^2)\} + \\
&\quad + 30 N (28y+25z) \theta^2 \theta'^2 (1-\theta)^2 (1-\theta')^2 (1-2\theta) (1-2\theta') + \\
&\quad + 90 N (7\gamma_1-70y-36z) \theta^2 \theta'^2 (1-\theta)^2 (1-\theta')^2 (1-2\theta) (1-2\theta') \\
&\quad + [\theta(1-\theta) + \theta'(1-\theta')] + \\
&\quad + 720 N (7\gamma_3+7\gamma_2-28\gamma_1+182y+66z) \theta^3 \theta'^3 (1-\theta)^3 (1-\theta')^3 (1-2\theta) (1-2\theta'), \quad (43)
\end{aligned}$$

式中 γ_3 的定义为

$$\frac{1}{\frac{1}{2} N} \sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b''} \lambda_{a''b''} \lambda_{a''b''} \lambda_{a''b''}. \quad (44)$$

四. 第一节中结果的其他用途

首先让我们指出, 第一节中的结果还可以用来证明 Bethe 方法的第一级近似理论正是在严格理论中忽略 $z_2, z_3, \dots$ 而获得的结果, 亦即是说, Bethe 第一级近似结果在忽略 $z_2, z_3, \dots$ 的情形下是完全正确的.

证明如下: 我们已经证明了当 $\frac{1}{2} N \theta, \frac{1}{2} N \theta'$ 的 A 原子处在晶体的二个点子点阵上时, 配分函数的对数为

$$\log \begin{pmatrix} \frac{1}{2} N \\ \frac{1}{2} N\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} N \\ \frac{1}{2} N\theta' \end{pmatrix} + Nz_1 f_1(\theta, \theta', T) + Nz_2 f_2(\theta, \theta', T) + \dots$$

$$(z_1 = z, z_2 = y, \dots), \quad (45)$$

討論晶体完全在一直綫上的特殊情形,那时

$$z_2 = z_3 = \dots = 0,$$

$$z_1 = z = 2,$$

得配分函数的对数为

$$\log \begin{pmatrix} \frac{1}{2} N \\ \frac{1}{2} N\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} N \\ \frac{1}{2} N\theta' \end{pmatrix} + 2N f_1(\theta, \theta', T). \quad (46)$$

另一方面,在 Bethe 的第一級近似理論中^[5],配分函数的对数可以証明为

$$\log \begin{pmatrix} \frac{1}{2} N \\ \frac{1}{2} N\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} N \\ \frac{1}{2} N\theta' \end{pmatrix} + zN g(\theta, \theta', T). \quad (47)$$

我們知道,对于一直綫的情形, Bethe 的第一級近似理論是严格地正确的^[5],因此將 (47)式中的 z 改为 2,与 (46)式比較,得

$$g(\theta, \theta', T) = f_1(\theta, \theta', T). \quad (48)$$

因此 Bethe 的第一級近似理論結果为

$$\log \begin{pmatrix} \frac{1}{2} N \\ \frac{1}{2} N\theta \end{pmatrix} \log \begin{pmatrix} \frac{1}{2} N \\ \frac{1}{2} N\theta' \end{pmatrix} + Nz_1 f_1(\theta, \theta', T), \quad (49)$$

亦即 Bethe 的第一級近似理論正与在严格理論中忽略 $z_2, z_3, \dots$ 而获得的結果相同。

其次,讓我們討論能否求得 $f_2, f_3, \dots$ 及如何去求它們。我們也許会猜想:正似利用晶点陣在一直綫上的特殊情形的討論可以用来决定 f_1 , 利用晶点陣在一条及二条平行的直綫上的两个情形的討論¹⁾, 也許可以用来决定 f_1 及 f_2 。但事实上并不如此,因为当晶点陣在兩条平行的直綫上时,非但 z_2 不等于零,許多其他高級的 z 也可能不等于零。这样,我們只能自这个特殊情形的討論获得 f 間的一个关系,而不能获得 f_2 。显然地,我們可以再討論晶点陣在截面为一平方的四条平行直綫²⁾ 的情形,求得 f 間另一个关系。但用这样的办法去求所有的 f 显然是不可能的。

1) 2) 在这些情形下的配分函数,可以利用文献[6]中的办法求出。

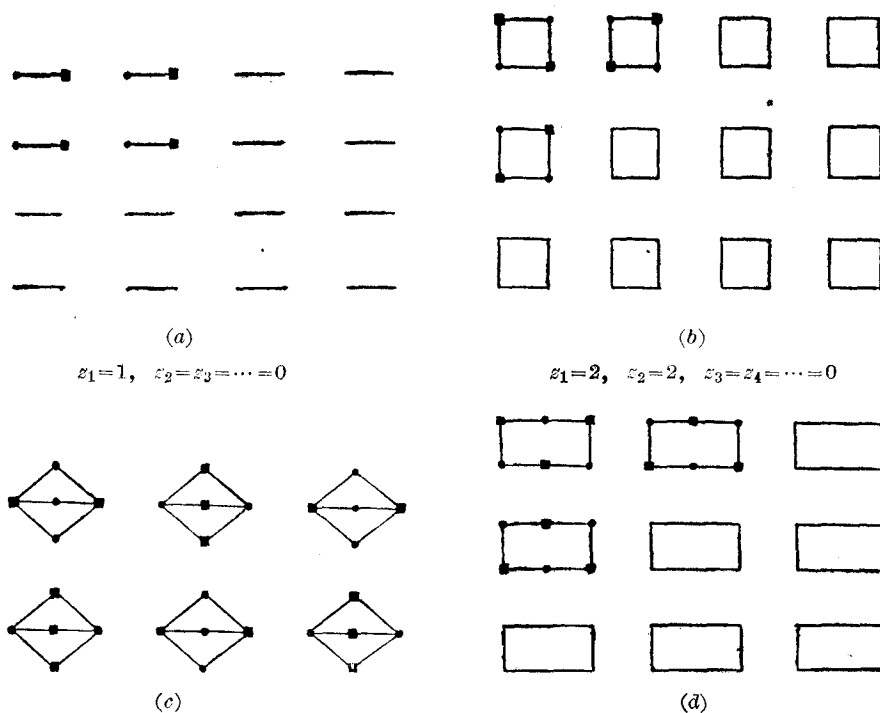


圖 3

但这并不意味着我們求不出 $f_2, f_3, f_4, \dots$. 事实上, 我們可以引入如圖 3 的置点陣. (圖中的任意綫的兩端定义为一对近鄰, “·”代表 α 子点陣上的点, “■”代表 β 子点陣上的点.) 令 $z_1, z_2, \dots$ 的定义为

$$\begin{aligned}
 z_1 &= \frac{1}{\frac{1}{2}N} \sum \lambda_{ab}, & z_2 &= \frac{1}{\frac{1}{2}N} \sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b} \lambda_{a'b'}, \\
 z_3 &= \frac{1}{\frac{1}{2}N} \sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b} \lambda_{a''b'}, \\
 z_4 &= \frac{1}{\frac{1}{2}N} \sum \lambda_{ab} \lambda_{ab'} \lambda_{a'b} \lambda_{a'b'} \lambda_{a''b} \lambda_{a''b'} \lambda_{a'''b} \lambda_{a'''b'}, \dots
 \end{aligned} \tag{50}$$

那末在圖 3 (a), (b), (c), (d) 中的 $z_1, z_2, \dots$ 都可以算出. 注意 z_1 不一定是一个点的近鄰数; 在 (c) 中, $z_1 = \frac{12}{5}$, 不是一个整数. 在 (a) 的情形下, $z_1=1, z_2=z_3=\dots=0$, 因此求配分函数, 便求出 f_1 . 在 (b) 情形下, $z_1=2, z_2=2, z_3=z_4=\dots=0$, 因此求配分函数, 利用已知的 f_1 , 便求出 f_2 . 在 (c) 情形下, z_1, z_2, z_3 是已知的, 而 $z_4=z_5=\dots=0$, 因此求配分函数, 利用已知的 f_1, f_2 , 便求出 f_3 , 以此类推. 在各个置点陣中求配分函数是不困难的, 只消先求巨配分函数, 便能求出配分函数^[7].

以上說明了如何求 f 等, 代入 (45), 同时以晶点陣的真正 $z_1, z_2, \dots$ 代入, 便获得所需的自由能. 这个式子在任何温度下可用, 比以前的理論强多了. $f_1, f_2, f_3, \dots$ 的具体計算, 將不列在本文中. 可以指出, 这样算出的 f_1 , 正同 (37) 中的 g 一样^[7].

最后, 不妨指出, 这样的方法, 可以应用至各种品格上的固溶体, 也可以应用多于二元的固溶体上, 也可以用来討論原子們非但有最近鄰作用而还有次最近鄰 (Next nearest neighbour) 等等作用的固溶体. 这些問題留待將來再討論.

参 考 文 献

- [1] 張宗燧, 物理学报, **12** (1956), 379.
- [2] Chang, T. S. (張宗燧), *J. Chem. Phys.* **9** (1941), 169.
- [3] Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* **6** (1938), 70. Bethe, H. A. and Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* **7** (1939), 758.
- [4] Chang, T. S. (張宗燧), *J. Chem. Phys.* **9** (1941), 174.
- [5] Chang, T. S. (張宗燧), *Proc. Roy. Soc.* **173A** (1939), 48.
- [6] Chang, T. S. (張宗燧), *Proc. Roy. Soc.* **180A** (1942), 245.
- [7] Rushbrooke, G. S. and Scoins, H. I., *Proc. Roy. Soc.* **230A** (1955), 74.

CONFIGURATIONAL PARTITION FUNCTION OF BINARY SOLID SOLUTIONS

WANG TEH-MOU

HSÜ HOU-CHANG

CHANG TSUNG-SUI

(Normal College, Kuangyang) (Yeh-pian University) (Institute of Mathematics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The present paper continues an earlier investigation of the application of Meyer's theory of a gas mixture of two components to a solid solution AB inhabiting a lattice of the type AB by considering the A atoms inhabiting the two different sublattices as forming two different components. It is proved that the different irreducible cluster integrals are linear functions (and hence the free energy of the solid solution) of coordination numbers of the type

$$\sum \lambda_{ab} \lambda_{a'b'} \lambda \dots, \quad (1)$$

where $a, a', \dots, b, b', \dots$ are different sites on the two sublattices (say α and β sublattices) and λ_{ab} is a neighbour matrix defined by

$$\begin{aligned} \lambda_{ab} &= 1 && \text{when } a, b \text{ are nearest neighbours} \\ &= 0 && \text{if otherwise,} \end{aligned}$$

the product in (1) is irreducible with respect to the suffices (i. e. not divisible into parts with one or no suffice in common) and the summation is taken over all positions of $a, a', \dots, b, b', \dots$, ($a, a', a'', \dots$ as well as $b, b', \dots$ being always different). Calling such coordination numbers as $z_1, z_2, \dots$ and writing the free energy F' of the solid solution as

$$F_0 + z_1 F_1 + z_2 F_2 + \dots, \quad (2)$$

we point out that these F_i may be calculated from the free energies of the same solution, but now with the sites falling into groups each of which contains a small number of sites and does not contain sites which are neighbours of sites belonging to a different group. Since F' of these solid solutions may be found easily (without approximations), we succeed in getting the required free energy F' . Of course, this is an approximate method of calculating F' , since we can not find the various F_i at one stroke.

It is finally pointed out that such a method allows extension to lattices of different structure, to components more than two, to include interactions between next nearest neighbours, etc.