

固溶体的位形配分函数*

張 宗 燧

(中国科学院数学研究所)

提 要

这篇短文分二节,第一节是将王德懋,許永煥及作者所合写的一篇論文中的求固溶体的配分函数的方法,应用到各种固溶体上。我們处理了二种不同晶体結構的情形,处理了有長程秩及无長程秩的情形,处理了只有最近鄰作用而无其他鄰作用的情形及既有最近鄰作用又有次最近鄰作用的情形。在各种不同情形下,这个方法都被証明是合用的。

第二节是用同一方法討論准化学公式。我們証明了在保留了这个方法中所謂結構常数中的最低一个时,准化学公式是成立的,不論固溶体中有多少种原子。其次,我們指出,在保留較高級的結構常数后,寻常的准化学公式应如何的改进。最后我們直接写下三个互为近鄰的原子所構成的各种不同的集团的数目的准化学公式,討論了与此相应的組合数,并指出这样的理論与我們的理論是不同的。

这一篇短文分二部分,第一部分是將王德懋,許永煥兩同志与作者合写的一篇論文^[1]中的求固溶体的位形配分函数的方法,应用到各种固溶体上,并將此結果与应用 Kirkwood 方法^[2,3,4,5]而获得的相应結果加以比較。我們在此討論了下列的几个情形:

- (i) AB 型晶点陣上的二元固溶体;
- (ii) 面心晶点陣上的二元固溶体;
- (iii) 在 AB 型晶点陣上的而帶有長程秩的二元固溶体;
- (iv) 在 AB 型晶点陣上的而帶有“次最近鄰”(Next nearest neighbour)作用的二元固溶体。

这个方法實質上是利用位形配分函数的对数 F 为晶点陣的某些結構常数(coordination numbers)的綫性組合的事实。可以看出:在忽略高級的結構常数后, F 采取封閉的形式,不再是 $(kT)^{-1}$ 或 (kT) 的級数。这样,我們可以希望如此的結果对各种不同的温度都有效。同时,只有將此結果展为 $(kT)^{-1}$ 的級数后,才能与 Kirkwood 方法比較。无疑地,它們應該是一致的,而事实上也的确如此。

在第二部分中,我們用文献[1]的方法来討論准化学近似(quasi-chemical approximation)。我們首先指出:在只保留最低的結構常数下,不論固溶体内原子种类的多少,寻常的准化学近似公式都是成立的。其次,我們指出在保留較多的結構常数后,寻常的准化学公式应作如何的改变。这可以認為是准化学公式的逐步改进。

* 1958年11月8日收到。

第 一 部 分

(1) AB 型晶点陣上的二元固液体

試討論某一个在 AB 型晶点陣上的二元固液体, 其中总原子数为 N , A 原子数为 $N\theta$, 原子間只在成为最近鄰对(pair)时才有作用. 根据文献[1]的精神, 位形(configurational)配分函数的对数 F 可以証明为

$$\log \left(\frac{N}{N\theta} \right) + (\sum \lambda_{cc'}) f_1(N, \theta, T) + \\ + (\sum \lambda_{cc'} \lambda_{cc''} \lambda_{c''c'''} \lambda_{c''''c''''}) f_2(N, \theta, T) + \dots, \quad (1)$$

式中 $\lambda_{cc'}$ 为鄰矩阵, 定义为

$$\lambda_{cc'} = 1 \quad \text{如 } c, c' \text{ 为最近鄰} \\ = 0 \quad \text{在其他情形下,}$$

而 $f_1, f_2, \dots$ 的系数为 λ 等的一个不可約乘积对下标 $c, c', \dots$ 的取和(定义見文献[1]), 在此称为晶体的結構常数, 而 $f_1, f_2, \dots$ 为 N, θ, T 的某些函数. 因为这些結構常数显然与 N 成正比, 所以 f 中不含有 N . 为求得 $f_1, f_2, \dots$ 起見, 文献[1]已指出: 只消研究处在某些質晶点陣上的而取同样的 N, θ 值的固溶体的 F , 即可达到所需的目的.

討論如下所描写的質晶点陣. 質晶点陣共有 N 个点, 分为 $\frac{1}{2}N$ 組, 每組有二个点, 成为最近鄰, 而組与組間不产生最近鄰对. 該时

$$F = \frac{1}{2} N \log(1 + 2\lambda + \lambda^2 \xi) - N \theta \log \lambda, \quad (2)$$

式中

$$\xi = \exp(-V_{AA}/kT)$$

(V_{AB}, V_{BB} 假定为零), 而 λ 为 N, θ, T 的函数, 由

$$\partial F / \partial \lambda = 0 \quad (3)$$

决定. 由(3), 得

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1-\theta}{\theta} + \frac{1}{2\theta} (H-1), \quad (4) \\ H \equiv + \{1 + 4\theta(1-\theta)\eta\}^{1/2}, \\ \eta \equiv \xi - 1.$$

代入(2)式, 得

$$N^{-1} F = -\theta \log \theta - (1-\theta) \log(1-\theta) + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{2} + \eta\theta + \frac{1}{2} H \right) - \\ - (1-\theta) \log \left\{ 1 + \frac{1}{2(1-\theta)} (H-1) \right\}. \quad (5)$$

因为对此質晶点陣而言,

$$\sum \lambda_{cc'} = N, \quad \sum \lambda_{cc'} \lambda_{cc''} \lambda_{c''c'''} \lambda_{c''''c''''} = 0, \dots,$$

我們得

$$f_1(\theta, T) = \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{2} + \eta\theta + \frac{1}{2} H \right) -$$

$$-(1-\theta)\log\left\{1+\frac{1}{2(1-\theta)}(H-1)\right\}, \quad (6)$$

对 η 展开, 得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}\theta^2\eta + \frac{1}{4}\theta^2(\theta^2-2\theta)\eta^2 + \frac{1}{6}[\theta^2+\theta^2(1-\theta)^2(-1-2\theta+2\theta^2)]\eta^3 + \\ & + \frac{1}{8}[-\theta^2+\theta^2(1-\theta)^2(1+2\theta+3\theta^2-10\theta^3+5\theta^4)]\eta^4 + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

为求得在 $\theta, 1-\theta$ 间的对称性, 上式也可改写为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}\theta^2\log\xi + \frac{1}{4}\theta^2(1-\theta)^2\eta^2 + \frac{1}{6}\theta^2(1-\theta)^2[\theta^2+(1-\theta)^2-2]\eta^3 + \\ & + \frac{1}{8}\theta^2(1-\theta)^2\left[\frac{5}{2}\theta^4 + \frac{5}{2}(1-\theta)^4 - 6\theta^2 - 6(1-\theta)^2 + \frac{9}{2}\right]\eta^4 + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

为求 f_2 起见, 讨论下述的质晶点阵。质晶点阵共 N 个点, 分为 $\frac{1}{4}N$ 个组, 每组含四个点, 处在一个正方形的四个顶点, 方形的任一边代表一最近邻对, 而组与组间不构成最近邻对, 与前相似。在此情形下,

$$F = \frac{1}{4}N \log(1+4\lambda+4\lambda^2\xi+2\lambda^2+4\lambda^3\xi^2+\lambda^4\xi^4) - N\theta \log\lambda, \quad (9)$$

而 λ 满足

$$\partial F / \partial \lambda = 0, \quad (10)$$

与前相似。(10)式给我们一个求 λ 的方程, 最高次数为 4。当然, 我们可以由此求出 λ 的解析形式, 代入(9)式, 但如此的結果过于冗长, 不在此写出。当 η 取小值时, (10) 式的解为

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} = & \frac{1-\theta}{\theta} + 2(1-\theta)\eta - \theta(1-\theta)(1-2\theta)\eta^2 + \\ & + 2\theta^2(1-\theta)^2(1-2\theta)\eta^3 + \dots, \end{aligned} \quad (11)$$

代入(9)式, 得

$$\begin{aligned} N^{-1}F = & -\theta \log\theta - (1-\theta)\log(1-\theta) + \theta^2\eta + \frac{1}{2}\theta^2(\theta^2-2\theta)\eta^2 + \\ & + \frac{1}{3}[\theta^2+\theta^2(1-\theta)^2(-1-2\theta+2\theta^2)]\eta^3 + \\ & + \frac{1}{4}[-\theta^2+\theta^2(1-\theta)^2(1+2\theta+4\theta^2-12\theta^3+6\theta^4)]\eta^4 + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

因为对此质晶点阵而言,

$$\sum \lambda_{ee'} = 2N, \quad \sum \lambda_{ee'}\lambda_{ee''}\lambda_{e''e'''}\lambda_{e''''e'''} = 2N, \quad \sum(\dots) = 0, \dots,$$

因此

$$N^{-1}F = -\theta \log\theta - (1-\theta)\log(1-\theta) + 2f_1(\theta, T) + 2f_2(\theta, T). \quad (13)$$

与(12)相比, 利用已知的 f_1 [見(7)式], 得

$$f_2 = \frac{1}{8}\theta^4(1-\theta)^4\eta^4 + \dots \quad (14)$$

以 f_1, f_2 代入(1)式, 即获得在忽略其他 f 后的 F 。这个結果, 如果表为 $(-V_{AA}/kT)^{-1}$ 的

級数, 正与应用 Kirkwood 方法而获得的结果相同^[5] [在作此比较时, 忽略 $O(kT)^{-6}$].

(2) 面心型的二元固溶体

在此,

$$F = \log \left(\frac{N}{N\theta} \right) + (\sum \lambda_{cc'}) f_1 + (\sum \lambda_{cc'} \lambda_{cc''} \lambda_{c'c''}) f_3 + \\ + (\sum \lambda_{cc'} \lambda_{cc''} \lambda_{c''c'''} \lambda_{c''c''''}) f_2 + \dots \quad (15)$$

所以应设法求出 f_3 .

为此, 讨论下述的厝晶点阵. 厝晶点阵中的点分为 $\frac{1}{3}N$ 组, 每组含有三点, 处在一等边三角形的三个顶点, 每边代表一最近邻对, 组与组间的原子无作用. 在这样的厝晶点阵上, 位形配分函数的对数 F 应为

$$\frac{1}{3}N \log (1 + 3\lambda + 3\lambda^2\xi + \lambda^3\xi^3) - N\theta \log \lambda, \quad (16)$$

式中 λ 由

$$\partial F / \partial \lambda = 0$$

决定. 在 η 取小值时, 不难求出

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1-\theta}{\theta} + 2(1-\theta)\eta - \theta(1-\theta)(1-2\theta)\eta^2 + \\ + \theta(1-\theta)^2(1-2\theta)(1+\theta)\eta^3 + \dots, \\ N^{-1}F = -\theta \log \theta - (1-\theta) \log (1-\theta) + \theta^2\eta + \frac{1}{2}\theta^2(\theta^2-2\theta)\eta^2 + \\ + \frac{1}{3}[\theta^2 + \theta^2(1-\theta)^2(-1-\theta+\theta^2)]\eta^3 + \dots \quad (17)$$

因为对此厝晶点阵而言,

$$\sum \lambda_{cc'} = 2N, \quad \sum \lambda_{cc'} \lambda_{cc''} \lambda_{c'c''} = 2N, \quad \sum \lambda \lambda \lambda \lambda = 0, \dots,$$

所以

$$N^{-1}F = -\theta \log \theta - (1-\theta) \log (1-\theta) + 2f_1 + 2f_3. \quad (18)$$

与(17)式比较, 利用已知的 f_1 , 得

$$f_3 = \frac{1}{6}\theta^3(1-\theta)^3\eta^3 - \theta^4(1-\theta)^4\eta^4 + \dots \quad (19)$$

以 f_1, f_2, f_3 代入(15), 即获得忽略其他 f 后的 F . 将此结果展为 $(kT)^{-1}$ 的级数, 即与应用 Kirkwood 方法至此问题的结果^[5]相同 [在作此比较时, 忽略 $O(kT)^{-5}$].

(3) 在 AB 型晶点阵上的而带有长程秩的固溶体

现在讨论在 AB 型晶点阵上的而带有长程秩的固溶体. 我们只指出计算方法, 具体结果显然与以往的理论相同.

称 $\frac{1}{2}N\theta$ 为在第一个子点阵上的 A 原子数, $\frac{1}{2}N\theta'$ 为在第二个子点阵上的 A 原子数, 令 a 代表第一个子点阵上的点, b 代表第二个子点阵上的点. 于是, 相应于 θ, θ' 的位形配分函数的对数 F 应为

$$\log \left(\frac{\frac{1}{2}N}{\frac{1}{2}N\theta} \right) \left(\frac{\frac{1}{2}N}{\frac{1}{2}N\theta'} \right) + \sum \lambda_{ab} f_1^*(\theta, \theta', T) + \dots \quad (20)$$

注意此間的 f_1 的定义与(1)式的 f_1 的定义略有不同, 故用 f_1^* 的符号。为求 f_1^* 起見, 討論在(1)中的質晶点陣。它的位形配分函数的对数 F 为

$$\frac{1}{2}N \log(1 + \lambda + \lambda' + \lambda\lambda'\xi) - \frac{1}{2}N\theta \log \lambda - \frac{1}{2}N\theta' \log \lambda', \quad (21)$$

而 λ, λ' 为 θ, θ', T 的函数, 由

$$\partial F / \partial \lambda = \partial F / \partial \lambda' = 0 \quad (22)$$

决定。由(22), 得

$$\theta = \lambda(1 + \lambda'\xi) / (1 + \lambda + \lambda' + \lambda\lambda'\xi), \quad (23)$$

$$\theta' = \lambda'(1 + \lambda\xi) / (1 + \lambda + \lambda' + \lambda\lambda'\xi). \quad (24)$$

由(23)得

$$\lambda = \theta(1 + \lambda') / (1 - \theta)(1 + \lambda'\xi), \quad (25)$$

代入(24), 得

$$\xi(1 - \theta')\lambda'^2 + \lambda'[1 - \theta - \theta' + \xi(\theta - \theta')] - \theta' = 0. \quad (26)$$

同样, λ 满足

$$\xi(1 - \theta)\lambda^2 + \lambda[1 - \theta - \theta' + \xi(\theta' - \theta)] - \theta = 0.$$

以求得的 λ, λ' 代入(21)式, 再看到在这个質晶点陣上,

$$\sum \lambda_{ab} = \frac{1}{2}N, \quad \sum \lambda\lambda\lambda = \sum \lambda\lambda\lambda\lambda = \dots = 0,$$

便可以求出 $f_1^*(\theta, \theta', T)$ 。因計算过于冗長, 同时不会帶來新的結果, 所以此項計算从略。

(4) 在 AB 型晶点陣上的而帶有次最近鄰作用的二元固溶体

显然地, 在此

$$F = \log \left(\frac{N}{N\theta} \right) + (\sum \lambda_{cc'}) f_\lambda(\theta, T) + (\sum \mu_{cc'}) f_\mu(\theta, T) + (\sum \lambda_{cc'} \lambda_{cc''} \mu_{c'c''}) f_{\mu\lambda}(\theta, T) + \dots, \quad (27)$$

式中 $\mu_{c'c''}$ 代表“次最近鄰”矩陣, 定义为

$$\begin{aligned} \mu_{c'c''} &= 1 && \text{当 } c', c'' \text{ 为次最近鄰,} \\ &= 0 && \text{在其他情形下,} \end{aligned}$$

而 $f_\mu, f_{\mu\lambda}$ 为待定的函数。上式的 f_λ 显然即是以前的 f_1 。

为求 $f_\mu, f_{\mu\lambda}$ 起見, 討論下述的質晶点陣。質晶点陣分为 $\frac{1}{3}N$ 組, 每組含有三点, 处在一个帶有正角的二等边三角形上, 二条較短的边代表最近鄰对。一条較長的边(即面对正角的)代表次最近鄰对。此时,

$$F = \frac{1}{3}N \log(1 + 3\lambda + \lambda^2\xi' + 2\lambda^2\xi + \lambda^3\xi^2\xi') - N\theta \log \lambda, \quad (28)$$

式中 ξ' 代表 AA 次最近鄰对所構成的 $\exp(-V/kT)$ (AB 間, BB 間假定不起作用), 而 λ 依然由 $\partial F / \partial \lambda = 0$ 决定。不难算出,

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{1-\theta}{\theta} + \frac{2}{3}(1-\theta)(2\eta+\eta')+\cdots, \quad \eta'=\xi'-1, \quad (29)$$

$$\begin{aligned} N^{-1}F = & -\theta \log \theta - (1-\theta) \log (1-\theta) + \left(\frac{2}{3}\eta + \frac{1}{3}\eta'\right)\theta^2 + \\ & + \left(\frac{1}{3}\eta^2 + \frac{1}{6}\eta'^2\right)\theta^2(\theta^2 - 2\theta) + \left(\frac{2}{9}\eta^3 + \frac{1}{9}\eta'^3\right)[\theta^3 + \\ & + \theta^2(1-\theta)^2(-1-2\theta+2\theta^2)] + \frac{1}{3}\eta^2\eta'\theta^3(1-\theta)^3 + \cdots. \end{aligned} \quad (30)$$

現在我們知道, 对此質晶点陣而言,

$$\begin{aligned} \Sigma \lambda_{cc'} &= \frac{4}{3}N, & \Sigma \mu_{cc'} &= \frac{2}{3}N, \\ \Sigma \lambda_{cc'} \lambda_{cc''} \mu_{cc''} &= \frac{2}{3}N, & \Sigma \cdots &= 0, \cdots, \end{aligned} \quad (31)$$

又知 f_λ 为(7)式, f_μ 为以 ξ' 代替 ξ (η' 代替 η) 的(7)式; 以这些值代入(27)式, 与(30)式比較, 便获得了

$$f_{\mu\lambda}(\theta, T) = \frac{1}{2}\theta^3(1-\theta)^3\eta^2\eta' + \cdots. \quad (32)$$

以上的計算說明了文献[1]中的方法是可以应用至各种固溶体的問題的, 因为它不必涉及对 $(kT)^{-1}$ 或对 kT 的展开, 所以是比较可靠的. 同时通过計算的过程也可以看出它所涉及的計算是比较簡單的.

第二部 准化学公式

用文献[1]中的方法来討論准化学公式是极有威力的. 茲討論二个情形如下.

(1) 多元固溶体在只保留一个結構常数的情形下的准化学公式

在此, 我們令 $N\theta_1, N\theta_2, \cdots$ 代表各个組元的原子数, $\Sigma\theta_i=1$. 令 M 代表將它們排列在 N 个点而上而获得的各个不同情形的总数. 于是位形配分函数的对数 F 等于

$$\log M + (\Sigma \lambda_{cc'}) f_1(\theta_1, \theta_2, \cdots, T) + \cdots. \quad (33)$$

現在讓我們忽略上式中未写出的項. 这样, 我們便可以求出寻常的准化学公式.

我們先求 f_1 . 为此, 討論第一部分(1)中的質晶点陣. 它的 F 是

$$\frac{1}{2}N \log (\Sigma \lambda_i \lambda_j \xi_{ij}) - \Sigma N \theta_i \log \lambda_i, \quad (34)$$

$$\xi_{ij} = \exp(-V_{ij}/kT),$$

而 λ 等由

$$\partial F / \partial \lambda_i = 0 \quad i=1, 2, \cdots$$

决定, 亦即由

$$\theta_i = \Sigma_j \lambda_i \lambda_j \xi_{ij} / \Sigma_{kl} \lambda_k \lambda_l \xi_{kl} \quad (35)$$

决定, 因为在此

$$\Sigma \lambda_{cc'} = N, \quad \Sigma \lambda \lambda \lambda = \Sigma \lambda \lambda \lambda \lambda = 0, \cdots,$$

得

$$Nf_1(\theta_1, \theta_2, \dots, T) = \frac{1}{2} N \log (\sum \lambda_i \lambda_j \xi_{ij}) - \sum N \theta_i \log \lambda_i - \log M. \quad (36)$$

代入(33),得

$$F = (1 - N^{-1} \sum \lambda_{cc'}) \log M + (\sum \lambda_{cc'}) \left[\frac{1}{2} \log (\sum \lambda_i \lambda_j \xi_{ij}) - \sum \theta_i \log \lambda_i \right], \quad (37)$$

式中 λ 等为 θ, T 的函数,由(35)式决定。

第 i 种原子与第 j 种原子所构成的最近鄰对的数目 X_{ij} 为

$$\xi_{ij} \partial F(\xi_{11}, \xi_{12}, \dots, \theta_1, \theta_2) / \partial \xi_{ij}^{(1)},$$

亦即

$$\xi_{ij} \partial F(\xi_{11}, \xi_{12}, \dots, \lambda_1, \lambda_2, \dots) / \partial \xi_{ij}. \quad (38)$$

同样, i 种原子所构成的最近鄰对为

$$\xi_{ii} \partial F / \partial \xi_{ii}.$$

因此

$$\left. \begin{aligned} X_{ij} &= (\sum \lambda_{cc'}) \lambda_i \lambda_j \xi_{ij} / \sum \lambda_k \lambda_l \xi_{kl}, \\ X_{ii} &= \frac{1}{2} (\sum \lambda_{cc'}) \lambda_i^2 \xi_{ii} / \sum \lambda_k \lambda_l \xi_{kl}. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

因此,

$$X_{ij}^2 / X_{ii} X_{jj} = 4 e^{-(2V_{ij} - V_{ii} - V_{jj}) / kT}, \quad (40)$$

亦即是所欲証明的。同样,我們也能获得左方为 $X_{ij}X_{jk}/X_{jj}X_{ik}$ 或 $X_{ij}X_{kl}/X_{ik}X_{jl}$ 的准化学公式。

由(40)式不难求出將 $N\theta_1, N\theta_2, \dots$ 等原子排列在晶点陣上而同时产生各种原子对的数目 $X_{11}, X_{12}, \dots$ 的排列总数 $g(N, \theta_1, \theta_2, \dots, X_{11}, X_{12}, \dots)$ 。首先,自(40)式可以导出

$$N^{-1} \log g(N, \theta_1, \theta_2, \dots, X_{11}, X_{12}, \dots) = \phi(N, \theta) - \sum_i X_{ii} \log X_{ii} - \sum_{i>j} X_{ij} \log \frac{1}{2} X_{ij}, \quad (41)$$

式中 $\phi(N, \theta)$ 为待定函数。因为当

$$X_{ii} = \frac{1}{2} (\sum \lambda_{cc'}) \theta_i^2, \quad X_{ij} = (\sum \lambda_{cc'}) \theta_i \theta_j \quad (42)$$

时, (41)右方应为 $-N \sum \theta_i \log \theta_i$, 所以 $\phi(N, \theta)$ 可以求出。如果令 z 代表 $N^{-1} \sum \lambda_{cc'}$, 亦即晶点陣中一点的最近鄰数, 我們得

$$\begin{aligned} \log g(N, \theta_1, \theta_2, \dots, X_{11}, X_{12}, \dots) &= N \sum (z-1) \theta_i \log \theta_i + \\ &+ \frac{1}{2} N z \log \frac{1}{2} N z - \sum X_{ii} \log X_{ii} - \sum_{i>j} X_{ij} \log \frac{1}{2} X_{ij}. \end{aligned} \quad (43)$$

当長程秩存在时, 准化学公式也可以用类似的方法导出。事实上, 如果用此处的方法来討論 AB 型的固溶体, 我們立即获得寻常的准化学公式(不論有多少种原子)。

(2) 引入高級結構常数后的准化学公式

現在我們討論当引入高級結構常数后的准化学公式。为具体起見, 討論第一部分中(2)的情形, 而只考虑 f_1, f_3 項(亦即只考虑 $\sum \lambda, \sum \lambda \lambda \lambda$ 項而不考虑其他的結構常数)。此时, 可以証明 F 为

1) 在此微分时, ξ_{ij}, ξ_{ji} 不視作为相互独立的变数, 而被了解为同一个量。

$$\begin{aligned}
& \log \left(\frac{N}{N\theta} \right) \left(1 - \frac{\sum \lambda_{cc'}}{N} + \frac{\sum \lambda_{cc'} \lambda_{cc''} \lambda_{c'c''}}{2N} \right) + \\
& + (\sum \lambda_{cc'} - \sum \lambda_{cc'} \lambda_{cc''} \lambda_{c'c''}) \left\{ \frac{1}{2} \log (\lambda_A^2 \xi_{AA} + 2\lambda_A \lambda_B \xi_{AB} + \right. \\
& + \lambda_B^2 \xi_{BB}) - \theta_A \log \lambda_A - \theta_B \log \lambda_B \left. \right\} + \\
& + \frac{1}{2} \sum \lambda_{cc'} \lambda_{cc''} \lambda_{c'c''} \left\{ \frac{1}{3} \log (K_A^3 \xi_{AA}^3 + 3K_A^2 K_B \xi_{AA}^2 \xi_{AB} + \right. \\
& + 3K_A K_B^2 \xi_{AB}^2 \xi_{BB} + K_B^3 \xi_{BB}^3) - \theta_A \log K_A - \theta_B \log K_B \left. \right\}, \quad (44)
\end{aligned}$$

而 $\lambda_A, \lambda_B, k_A, k_B$ 为 θ, T 的函数, 由

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \lambda_A} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_B} \left\{ \frac{1}{2} \log (\lambda_A^2 \xi_{AA} + 2\lambda_A \lambda_B \xi_{AB} + \lambda_B^2 \xi_{BB}) - \theta_A \log \lambda_A - \theta_B \log \lambda_B \right\} = 0, \\
\frac{\partial}{\partial K_A} &= \frac{\partial}{\partial K_B} \left\{ \frac{1}{3} \log (K_A^3 \xi_{AA}^3 + 3K_A^2 K_B \xi_{AA}^2 \xi_{AB} + \dots) - \theta_A \log K_A - \theta_B \log K_B \right\} = 0. \quad (45)
\end{aligned}$$

决定。不难自(44)及

$$X_{AA} = \xi_{AA} (\partial F / \partial \xi_{AA}), \quad X_{AB} = \xi_{AB} (\partial F / \partial \xi_{AB}), \dots$$

求出 AA, AB, BB 近邻对的数目 X_{AA}, X_{AB}, X_{BB} 。事实上, 如果令

$$\begin{aligned}
X'_{AA} &= \frac{1}{2} (\sum \lambda - \sum \lambda \lambda \lambda) \frac{\lambda_A^2 \xi_{AA}}{\lambda_A^2 \xi_{AA} + 2\lambda_A \lambda_B \xi_{AB} + \lambda_B^2 \xi_{BB}}, \\
X'_{AB} &= \frac{1}{2} (\sum \lambda - \sum \lambda \lambda \lambda) \frac{\lambda_A \lambda_B \xi_{AB}}{\lambda_A^2 \xi_{AA} + 2\lambda_A \lambda_B \xi_{AB} + \lambda_B^2 \xi_{BB}}, \dots, \\
X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix} \right) &= \frac{1}{6} \sum \lambda \lambda \lambda \frac{K_A^3 \xi_{AA}^3}{K_A^3 \xi_{AA}^3 + 3K_A^2 K_B \xi_{AA}^2 \xi_{AB} + 3K_A K_B^2 \xi_{AB}^2 \xi_{BB} + K_B^3 \xi_{BB}^3}, \\
X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix} \right) &= \frac{1}{6} \sum \lambda \lambda \lambda \frac{K_A^2 K_B \xi_{AA}^2 \xi_{AB}}{K_A^3 \xi_{AA}^3 + 3K_A^2 K_B \xi_{AA}^2 \xi_{AB} + \dots}, \dots, \quad (46)
\end{aligned}$$

那末

$$\begin{aligned}
X_{AA} &= X'_{AA} + 3X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix} \right) + 3X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix} \right), \\
X_{AB} &= 2X'_{AB} + 6X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix} \right) + 6X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix} \right), \\
X_{BB} &= X'_{BB} + 3X'' \left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix} \right) + 3X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix} \right), \quad (47)
\end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned}
\frac{(X'_{AB})^2}{X'_{AA} X'_{BB}} &= \frac{[X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix} \right)]^2}{X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix} \right) X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix} \right)} = \frac{[X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix} \right)]^2}{X' \left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix} \right) X'' \left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix} \right)} = \\
&= \exp \{ -(2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}) / kT \}, \quad (48) \\
2(X'_{AA} + X'_{AB}) &= (\sum \lambda - \sum \lambda \lambda \lambda) \theta_A,
\end{aligned}$$

$$2(X'_{AB} + X'_{BB}) = (\sum \lambda - \sum \lambda \lambda \lambda) \theta_B, \quad (49)$$

$$3X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix}\right) + 6X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right) + 3X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right) = \frac{1}{2}(\sum \lambda \lambda \lambda) \theta_A,$$

$$3X''\left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix}\right) + 6X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right) + 3X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right) = \frac{1}{2}(\sum \lambda \lambda \lambda) \theta_B. \quad (50)$$

(47), (48), (49), (50)便是推广的准化学公式。不妨指出：可以由(48), (49)求出 X' ，可以由(48), (50)求出 X'' ，从而求出 X 。引入其他结构常数的影响是类似的，不再写出。

不难自(48)–(50)式求出相应于 X' , X'' 的排列数。但由于 X' , X'' 的物理意义不明显，所以我们不拟作此项计算。对于面心立方体，

$$\sum \lambda = 12N, \quad \sum \lambda \lambda \lambda = 48N,$$

所以 $X'_{AA} + X'_{AB}$, $X'_{AB} + X'_{BB}$ 取负值，显然不可能有直接的物理意义。

可以看出：如果不用以上的办法而直接引入 $X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix}\right)$ ，用来代表三个 A 原子互为最近邻的集团的数目，又引入 $X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right)$ ，用来代表二个 A 原子一个 B 原子互为最近邻的集团的数目，等等，那末对于面心体上的二元固溶体，我们可以将寻常的准化学公式直接推广为以下的式子

$$\frac{\left[X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right)\right]^2}{X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix}\right)X\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right)} = \frac{\left[X\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right)\right]^2}{X\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right)X\left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix}\right)} = 3 \exp\left\{-(2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB})/kT\right\}, \quad (51)$$

$$3X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix}\right) + 2X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right) + X\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right) = 24N\theta_A,$$

$$3X\left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix}\right) + 2X\left(\begin{smallmatrix} B \\ BA \end{smallmatrix}\right) + X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right) = 24N\theta_B. \quad (52)$$

(上式中的 $24N$ 乃 $\frac{1}{2}\sum \lambda \lambda \lambda$)。在此理论中， AA , AB , BB 对最近邻的数目 X_{AA} , X_{AB} , X_{BB} 由下式决定：

$$\begin{aligned} X_{AA} &= \frac{1}{4}\left\{3X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix}\right) + X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right)\right\}, \\ X_{AB} &= \frac{1}{4}\left\{2X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right) + 2X\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right)\right\}, \\ X_{BB} &= \frac{1}{4}\left\{3X\left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix}\right) + X\left(\begin{smallmatrix} B \\ BA \end{smallmatrix}\right)\right\}. \end{aligned} \quad (53)$$

将这样的理论与(47)–(50)作比较时，我们必须注意到这里的

$$X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right), X\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right)$$

相应于

$$3X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right), 3X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right),$$

因此在二个理論中涉及

$$X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix}\right), X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right), X\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right), X\left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix}\right)$$

的部分是相同的。但决定 $X_{AA}, \dots$ 的(53)式与(47)式在本質上是不同的。在这里的(53)式的右方有一个因子 $\frac{1}{4}$ ，它的出現乃是因为每一对最近鄰在四个含有三个互为最近鄰的原子集团中出現。在(47)式中，我們沒有相应的因子。

最后，我們自(51)，(52)导出一个相当于 N, θ_A, θ_B ,

$$X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix}\right), X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right), X\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right), X\left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix}\right)$$

的組合数 g 。計算如下：

猜想 $\log g$ 为以下的形式，

$$-c_1(X_{AAB} \log X_{AAB} + X_{ABB} \log X_{ABB}) - c_2(X_{AAA} \log X_{AAA} + X_{BBB} \log X_{BBB}) + c_3(X_{AAB} + X_{ABB}) + c_4(X_{AAA} + X_{BBB}) + \phi(N, \theta), \quad (54)$$

式中的 $X_{AAA}, X_{AAB}, \dots$ 即 $X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix}\right), X\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right), \dots$, c_1, c_2, c_3, c_4 为待定的常数, $\phi(N, \theta)$ 为一待定的函数。將位形自由能視為 $N, \theta_A, \theta_B, X_{AAB}, X_{ABB}$ 的函数(由而可以令 $c_4=0$)，設自由能对 X_{AAB}, X_{ABB} 的导数为零，得

$$\begin{aligned} -c_1 \log X_{AAB} - c_1 + \frac{2}{3}c_2 \log X_{AAA} + \frac{2}{3}c_2 + \frac{1}{3}c_2 \log X_{BBB} \\ + \frac{1}{3}c_2 + c_3 + (-2V_{AB} + V_{AA} + V_{BB})/kT = 0, \\ -c_1 \log X_{ABB} - c_1 + \frac{2}{3}c_2 \log X_{BBB} + \dots = 0, \end{aligned} \quad (55)$$

但自(51)式，我們得

$$(-2V_{AB} + V_{AA} + V_{BB})/kT = \log \frac{3X_{AAB}^2}{X_{AAA}X_{ABB}} = \log \frac{3X_{ABB}^2}{X_{BBB}X_{AAB}},$$

亦即

$$(-2V_{AB} + V_{AA} + V_{BB})/kT = \frac{1}{3} \log \frac{27X_{AAB}^3}{X_{AAA}^2X_{BBB}}, \quad (56)$$

代入(55)的第一式，得

$$c_1 = 1, \quad c_2 = 1, \quad c_3 = \log 3. \quad (57)$$

同样，(55)的第二式也获得滿足。由此証实(54)确是 $\log g$ 的式子，获得

$$\begin{aligned} \log g = \phi(N, \theta) - X_{AAB} \log \frac{1}{3} X_{AAB} - X_{ABB} \log \frac{1}{3} X_{ABB} \\ - X_{AAA} \log X_{AAA} - X_{BBB} \log X_{BBB}, \end{aligned} \quad (58)$$

与(41)极相似。当

$$X_{AAA} = \frac{1}{3} N \cdot 24 \theta_A^3, \quad X_{AAB} = N \cdot 24 \theta_A \theta_B^2,$$

$$X_{BPA} = N \cdot 24 \theta_A \theta_B^2, \quad X_{BBB} = \frac{1}{3} N \cdot 24 \theta_B^3$$

时, $\log g$ 应为 $-N \theta_A \log \theta_A - N \theta_B \log \theta_B$, 由此得

$$\begin{aligned} \phi(N, \theta) &= -N \theta_A \log \theta_A - N \theta_B \log \theta_B + \\ &+ \frac{1}{3} \sum \theta_1 \theta_2 \theta_3 N \cdot 24 \log \frac{1}{3} (N \cdot 24 \theta_1 \theta_2 \theta_3), \end{aligned}$$

式中的 Σ 系对 θ_1 , 对 θ_2 , 对 θ_3 取和, 而 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 中的任一个可以取二个值, θ_A, θ_B ; 因此

$$\begin{aligned} \phi(N, \theta) &= -N \theta_A \log \theta_A - N \theta_B \log \theta_B + 8 N \log 8 N + \sum \theta_1 \theta_2 \theta_3 N \cdot 24 \log \theta_1 = \\ &= -N \theta_A \log \theta_A - N \theta_B \log \theta_B + 8 N \log 8 N + N \cdot 24 (\theta_A \log \theta_A + \theta_B \log \theta_B). \end{aligned} \quad (59)$$

代入(58)式, 即获得所需的结果。这样所获得的式子是

$$\begin{aligned} \log g &= 8 N \log 8 N + 23 N (\theta_A \log \theta_A + \theta_B \log \theta_B) - \\ &- X_{AAA} \log X_{AAA} - X_{BBB} \log X_{BBB} - X_{AAB} \log \frac{1}{3} X_{AAB} - X_{ABB} \log \frac{1}{3} X_{ABB}. \end{aligned} \quad (60)$$

无疑地, 这样的讨论可以推广至多元的在面心体上的固溶体。相应地(60)式为

$$\begin{aligned} \log g &= 8 N \log 8 N + 23 N \sum \theta_i \log \theta_i \\ &- \sum_i X_{iii} \log X_{iii} - \sum_{i>j} \left[X_{ijj} \log \frac{1}{3} X_{ijj} + \right. \\ &\left. + X_{ijj} \log \frac{1}{3} X_{ijj} \right] - \sum_{i>j>k} X_{ijk} \log \frac{1}{6} X_{ijk}. \end{aligned} \quad (61)$$

这个式子的各项符号的意义不言自明, 式中的 $X_{iii}, X_{ijj}, X_{ijk}$ 与 X_{ii}, X_{ij}, θ_i 有以下的关系:

$$\begin{aligned} 3 X_{iii} + \sum_j (X_{ijj} + 2 X_{iij}) + \sum_{j>k} X_{ijk} &= 24 N \theta_i, \\ X_{ii} &= \frac{1}{4} \left(3 X_{iii} + \sum_j X_{ijj} \right), \\ X_{ij} &= \frac{1}{4} \left(2 X_{ijj} + 2 X_{iij} + \sum_k X_{ijk} \right). \end{aligned} \quad (62)$$

最后, 作者愿借此机会向昔日共同在此类问题工作的丁厚昌, 乔登江, 王德懋, 许永焕诸同志表示感谢, 因为自他们处获得了很多启发, 使作者在此问题上重新发生了兴趣。

参 考 文 献

- [1] 王德懋, 許永煥, 張宗燧, 物理学报, 13 (1957), 525.
- [2] Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* 6 (1938), 70. Bethe, H. A. and Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* 7 (1939), 753.
- [3] Chang, T. S., *J. Chem. Phys.* 9 (1941), 169.
- [4] Chang, T. S., *J. Chem. Phys.* 9 (1941), 174.
- [5] 丁厚昌, 乔登江, 物理学报, 13 (1957), 515.
- [6] Fowler and Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*.

THE CONFIGURATIONAL PARTITION FUNCTIONS OF SOLID SOLUTIONS

CHANG TSUNG-SUI

(*Institute of Mathematics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

This short paper applies a method for studying the configurational partition function of regular solutions developed by Wang, Hsu and the author to a number of special cases. In such concrete calculations it is seen that the method is applicable to almost every type of solid solutions. In fact, its applicability is independent of the type of lattice which atoms of the solution inhabit, of the existence of the long distance order, of the existence of interactions between atoms more distant than nearest neighbours, and of the number of components in the solution. Since the method is actually an expansion of the configurational free energy in terms of certain coordination numbers of the lattice, the results of the calculations after ignoring the higher coordination numbers become closed expressions in terms of the Boltzmann factors and thus avoids expansions in kT or in $(kT)^{-1}$. Needless to say, expansion of the results obtained here in $(kT)^{-1}$ gives results identical with those obtained by Kirkwood's method.

Next we discuss quasi-chemical formulas based on the above method. We point out that if we neglect all the coordination numbers except the lowest, we obtain the usual quasi-chemical formula, quite independently of the number of components in the solution. (A corresponding combinatory formula is derived.) On including higher coordination numbers, we get natural extensions of the quasi-chemical formula. Thus for a binary solid solution on a face centred cubic system, the quasi-chemical formula after including the next higher coordination number becomes

$$X_{AA} = X'_{AA} + 3X'' \binom{A}{AA} + 3X''' \binom{A}{AB},$$

$$X_{AB} = 2X'_{AB} + 6X'' \binom{A}{AB} + 6X''' \binom{A}{BB},$$

$$X_{BB} = X'_{BB} + 3X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right) + 3[X''\left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix}\right)], \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{(X'_{AB})^2}{X'_{AA}X'_{BB}} &= \frac{\left[X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right)\right]^2}{X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix}\right)X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right)} = \frac{\left[X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right)\right]^2}{X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right)X''\left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix}\right)} = \\ &= \exp\{-2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}\}/kT\}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$(X'_{AA} + X'_{AB}) = -18N\theta_A,$$

$$(X'_{AB} + X'_{BB}) = -18N\theta_B, \quad (3)$$

$$X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ AA \end{smallmatrix}\right) + 2X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right) + X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right) = 8N\theta_A,$$

$$X''\left(\begin{smallmatrix} B \\ BB \end{smallmatrix}\right) + 2X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ BB \end{smallmatrix}\right) + X''\left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix}\right) = 8N\theta_B. \quad (4)$$

In the above, $N\theta_A$, $N\theta_B$ denote the numbers of A , B atoms, X'_{AA} , X'_{AB} , ..., X'' , ... are numbers determined by (2), (3), (4), and their substitution into the right hand sides of (1) gives the numbers X_{AA} , X_{AB} , X_{BB} of AA , AB , BB pairs of nearest neighbours. It may be noted that X' may be negative and they do not bear any direct physical significance.

It is also pointed out that instead of considering the numbers of pairs of nearest neighbours, we may consider directly the numbers of pairs of triplets (ie. 3 atoms forming mutually nearest neighbours) and write down by analogy (to the usual quasi-chemical formula) new quasi-chemical equations for the different numbers of triplets. (From this, a combinatory formula is easily derived). It is shown that such a theory differs from (1)–(4) given above.