

多元多原子分子的固溶体*

張 宗 燧

(中国科学院数学研究所)

提 要

本文提出了一个研究多元的多原子分子所构成的固溶体的新方法。配分函数的对数在此理论中被写为晶体某些结构常数的一个线性组合。这个线性组合的式子是严格地正确的,在取起始几项时,我们便获得了配分函数的对数的近似值。

对于包含 A 原子及 B_2 分子的固溶体,我们进行了具体计算。结果与以前的近似理论并不符合。

最后我们用 Bethe 方法来讨论二元固溶体的一个特殊情形,即其中二种分子的每一个均占一个以上的晶点。在这个特殊情形下,我们指出 Bethe 方法的应用带来 Guggenheim 的结果。

含有多原子分子的固溶体早已有多人研究过,但是直到现在,一切结果还都是近似的^[1-3],而同时近似的程度又难以估计。本文第一节将提供一个严格的方法,在此方法中,无论是配分函数或分子排列数的对数,都表为晶体结构常数的线性组合。这个线性组合含有无穷多的项,因此,如果只保留最初几项,我们依然只得到一个近似的结果。但这个线性组合的式子是严格地正确的,而逐项计算下去是比较容易的,因此我们能比较容易地知道在保留最初几项下的近似程度;在这一点上与以前的工作完全不同。

本文第二节用作者最初研究含有一种双原子分子的固溶体的办法¹⁾(以后简称 Bethe 方法)来讨论含有二种多原子分子的固溶体。虽然在此我们证实了准化学公式,也获得了 Guggenheim 所提出的排列数,但我们发现,在某些情况下, Bethe 方法的应用是不够理想的。

一、含有多元多原子分子的固溶体的严格讨论

为说明方便起见,先假定固溶体中只有二种分子,一为 A , 一为 BB 或 B_2 。每一个 A 占一个晶点,每一个分子 BB 占二个互为近邻的晶点,即每一个 B 原子占一个晶点。这并不意味着下面所述的方法只局限于这种情形,而事实上,由以下的讨论可见,这方法可以推广至大量的其他情形。

令 N 为晶点总数, N_A 为 A 分子数, $\frac{1}{2} N\theta$ 为 B_2 分子数。令 z 代表一个晶点的最近邻的数目。让我们将一个晶点与它的一个最近邻合称为一个 γ -点,于是我们有 $\frac{1}{2} Nz$ 个

* 1959年10月19日收到。

γ -点。如果二个 γ 点 γ' , γ'' 含有相选的晶点, 那末我们称它们构成第一种邻; 如果 γ' 中的晶点与 γ'' 中的晶点并不相选, 但组成晶点的一对最近邻, 我们称 γ' , γ'' 构成第二种邻; 如果 γ' 中的晶点与 γ'' 中的晶点并不相选, 但组成晶点的二对最近邻, 则我们称 γ' , γ'' 构成第三种邻等等。又让我们约定二个为最近邻的而属于不同分子 B_2 的 B 原子间有位能 V , 而二个属于同一个 B_2 分子的 B 原子间没有作用能, 又约定 AA 间、 AB 间都无位能, 那末依照寻常理论, 固溶体的配分函数为

$$\sum \xi^X \quad (\xi = e^{-V/kT}), \quad (1)$$

式中 X 为属于不同分子 B_2 而为最近邻的 BB 原子对的数目, 而取和系对所有的各种可能分布进行。

但显然地, (1) 式也是

$$\sum (0)^{X_1} (\xi^1)^{X_1} (\xi^2)^{X_2} \dots, \quad (2)$$

取和号下每一项相当于 $\frac{1}{2} N\theta$ 个 B_2 分子在 $\frac{1}{2} Nz$ 个 γ 点中的一个分布; $X_1, X_2, X_3, \dots$ 代表 B_2 分子所构成的第一种邻, 第二种邻... 的数目; 而取和系对 $\frac{1}{2} N\theta$ 个 B_2 分子在 $\frac{1}{2} Nz$ 个 γ 点的所有的各种分布进行, 而不再受任何限制。将 (1) 变为 (2) 乃是理论的主要关键。

在作者以前的论文^[4]中, 曾证明了对于寻常的固溶体的 (即分子是同样大小而各占一晶点的) 配分函数 $f(\theta, T)$, 有以下的式子:

$$\log f(\theta, T) = f_0(\theta) + z_1 f_1(\theta, T) + z_2 f_2(\theta, T) + \dots, \quad (3)$$

式中 $f_0(\theta)$ 代表总排列数的对数; $f_i(\theta, T)$ 为温度 T 及各种分子浓度 θ 的某些函数, 与晶体结构无关; 而 z_i 等为某些晶体结构常数, 对于不同的晶体取不同的值。在这里也可应用这个证明, 所不同的是将以前的晶点换为这里的 γ -点。这样, 我们便可以将 (2) 的对数写成类似 (3) 式的形式。

引入矩阵 $\lambda_{\gamma\gamma'}^{(1)}, \lambda_{\gamma\gamma'}^{(2)}, \lambda_{\gamma\gamma'}^{(3)}, \dots$, 定义为

$$\begin{aligned} \lambda_{\gamma\gamma'}^{(i)} &= 1, & \text{如果 } \gamma\gamma' \text{ 为 } i \text{ 种邻;} \\ &= 0, & \text{如果 } \gamma\gamma' \text{ 不为 } i \text{ 种邻.} \end{aligned}$$

于是在这里相应于 z 的是

$$Z_1 = \sum \lambda_{\gamma\gamma'}^{(1)}, \quad Z_2 = \sum \lambda_{\gamma\gamma'}^{(2)}, \quad Z_3 = \sum \lambda_{\gamma\gamma'}^{(3)}, \dots, \quad (4)$$

$$Z_{111} = \sum \lambda_{\gamma\gamma'}^{(1)} \lambda_{\gamma'\gamma''}^{(1)} \lambda_{\gamma''\gamma}^{(1)}, \dots. \quad (5)$$

注意 z 等必须是 λ 等的一个不可约乘积对下标的取和; 而取和时不同下标不取相同的值 (详情见文献 [4]), Z 等也如此。用了这符号, (2) 的对数成为

$$F_0 + Z_1 \log F_1 + Z_2 \log F_2 + \dots + Z_{111} \log F_{111} + \dots, \quad (6)$$

如果称 $\frac{1}{2} NZ$ 为 N_r , $\frac{1}{2} N\theta$ 为 $N_r \theta_r$, 则 F_0 为

$$\log \left(\frac{N_r}{N_r \theta_r} \right). \quad (7)$$

在已给晶体后, 我们的问题为分别求出 $Z_1, Z_2, \dots$ 及 $F_1, F_2, \dots$, 以及代入 (6) 式。

先讨论如何求 F_1 (参阅文献 [5])。为此引入一个 γ 点阵, 其中共有 N_r 个 γ 点, 分

为 $\frac{1}{2} N_r$ 组, 每组有二个 γ 点, 构成第一种邻, 组与组间不构成任何邻. 该时

$$g.p.f. = (1 + 2\lambda)^{\frac{1}{2}N_r}. \quad (8)$$

我們知道,

$$\log p.f = \log g.p.f - N_r \theta_r \log \lambda, \quad (9)$$

而 λ 为 θ_r 的函数, 由

$$\theta_r = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log g.p.f \quad (10)$$

决定. 不难算出,

$$\theta_r = \frac{\lambda}{1 + 2\lambda}, \quad \lambda = \frac{\theta_r}{1 - 2\theta_r}, \quad (11)$$

$$\log p.f = N_r \left[-\frac{1}{2} (1 - 2\theta_r) \log (1 - 2\theta_r) - \theta_r \log \theta_r \right]. \quad (12)$$

对于此晶陣,

$$Z_1 = N_r, Z_2 = Z_3 = \cdots = Z_{III} = 0, \cdots, \quad (13)$$

因此(12)式右方应为

$$F_0 + N_r F_1; \quad (14)$$

由此及已知的 F_0 求出

$$F_1 = -\frac{1}{2} (1 - 2\theta_r) \log (1 - 2\theta_r) + (1 - \theta_r) \log (1 - \theta_r). \quad (15)$$

为求 F_{III} 起見, 討論另一个 γ 的晶点陣, 其中共有 N_r 个点, 分为 $\frac{1}{3} N_r$ 组, 每组中有三个点, 互为第一种邻, 组与组间不构成任何邻. 此时

$$g.p.f. = (1 + 3\lambda)^{\frac{1}{3}N_r},$$

而

$$\log p.f = \log g.p.f - N_r \theta_r \log \lambda,$$

$$\theta_r = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log \lambda,$$

与前相同. 可以算出:

$$\theta_r = \lambda / (1 + 3\lambda), \quad \lambda = \theta_r / (1 - 3\theta_r),$$

$$\log p.f = N_r \left\{ -\frac{1}{3} (1 - 3\theta_r) \log (1 - 3\theta_r) - \theta_r \log \theta_r \right\}. \quad (16)$$

对此晶点陣,

$$Z_1 = 2N_r, \quad Z_{III} = 2N_r, \quad \text{其他 } Z = 0,$$

因此(16)式应为

$$F_0 + 2N_r F_1 + 2N_r F_{III},$$

由此及已知的 F_0, F_1 , 求出

$$F_{III} = -\frac{1}{6}(1-3\theta_r)\log(1-3\theta_r) + \frac{1}{2}(1-2\theta_r)\log(1-2\theta_r) - \frac{1}{2}(1-\theta_r)\log(1-\theta_r). \quad (17)$$

当我们不讨论 B_2 分子间的作用时,

$$F_0 + Z_1 F_1 + Z_{III} F_{III} + \dots$$

给我们排列出总数的对数. 对于立方系 (simple cubic system) 及面心立方系,

$$Z_1 = 2N_r(z-1), \quad Z_{III} = 0, \dots, \quad (18)$$

由此排列总数的对数求出为

$$N_r[-\theta_r \log \theta_r + (2z-3)(1-\theta_r)\log(1-\theta_r) - (z-1)(1-2\theta_r)\log(1-2\theta_r)] + \dots \quad (19)$$

最后以 $\frac{1}{2}Nz$ 代 N_r ; 以 θ/z 代 θ_r . 值得指出: 这个式子在忽略未写出项后, 在 $z=2$ 时, 与严格值

$$\log \left[N \left(1 - \frac{\theta}{2} \right) ! \right] / \left(N \frac{\theta}{2} ! \right) [N(1-\theta)]! \quad (20)$$

相同; 在 θ 取小值时, 也与严格值

$$\log \left\{ N! / \left(N \frac{\theta}{2} ! \right) \left[N \left(1 - \frac{\theta}{2} \right) ! \right] \right\} \left(\frac{z}{2} \right)^{\frac{1}{2}N\theta} \quad (21)$$

相同, 但与文献[1]的结果不相同. 对于面心立方系,

$$Z_1 = 2N_r(z-1), \quad Z_{III} = 4N_r = 24N, \quad (22)$$

因此, (19)式应加上 $24N \times [(17) \text{ 的右方}]$.

文献[1]的结果很可能比忽略(19)式未写出项后的(19)式为更好一些, 但问题在于此, 我们可以较易地逐步地计算高次项而获得有任何准确度的结果, 而这一点, 依照文献[1]的办法是不易做到的.

$F_1, F_2, \dots$ 等的计算是类似的. 为了计算 F_1 , 引入一个赝 γ 点阵, 点阵中的 γ -点分为 $\frac{1}{2}N_r$ 组, 每组二点, 构成第二种近邻, 组与组间不构成邻等等. 不难求出

$$F_2 = \frac{1}{2} \log \left\{ \frac{1}{2} + \theta_r(\xi-1) + \frac{1}{2}H' \right\} - (1-\theta_r) \log \left\{ 1 + \frac{1}{2(1-\theta_r)}(H'-1) \right\},$$

$$H' = \{1 + 4\theta_r(1-\theta_r)(\xi-1)\}^{\frac{1}{2}}, \quad (23)$$

$$F_3 = \frac{1}{2} \log \left\{ \frac{1}{2} + \theta_r(\xi^2-1) + \frac{1}{2}H'' \right\} - (1-\theta_r) \log \left\{ 1 + \frac{1}{2(1-\theta_r)}(H''-1) \right\},$$

$$H'' = \{1 + 4\theta_r(1-\theta_r)(\xi^2-1)\}^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

等等。对于立方系,

$$Z_2 = 126N, \quad Z_3 = 12N, \quad Z_4 = 0. \quad (25)$$

等等。用这些值代入(6)式,我们便求出固溶体的配分函数的对数。

由以上所求出的配分函数,不难看出,在保留 F_0, F_1, F_2, F_3 四项的情形下,准化学公式是不存在的。这个情形与固溶体分子各占一晶点的情形不同。

在结束此节前不妨指出:以上的方法可以推广至含有 $A_r, B_s, C_t, \dots$ 的固溶体,即含有任何多种分子而各种分子占任意数的晶点的固溶体。为说明此点起见,讨论 A_2, B_3, C_3 所组成的固溶体, A_2 分子数为 N_A , B_3 分子数为 N_B 等等。令一个晶点与它的一个近邻合称为一个 γ 点,令三个相连的晶点称为 δ 点,引入各种邻,例如

- (i) 有一晶点相迭的二个 γ 点;
- (ii) 当点 γ' 与 γ'' 中的晶点不相迭而组成一对晶点的近邻对时的 γ', γ'' 点;
- (iii) 当点 γ' 与 γ'' 中的晶点不相迭而组成二对晶点的近邻对时的 γ', γ'' 点, $\dots$;
- (iv) 当点 δ', δ'' 有二晶点相迭时的 δ', δ'' 点;
- (v) 当点 δ', δ'' 有一晶点相迭时的 δ', δ'' 点;
- (vi) 当点 δ', δ'' 中的晶点不相迭而组成某一数的晶点近邻对时的 δ', δ'' ;
- (vii) 当 γ', δ' 中的晶点有相迭时的 γ', δ' ;
- (viii) 当 γ', δ' 中的晶点不相迭而组成某一数的晶点近邻对等等。

让我们引入 $X_{AA}^i, X_{AB}^i, \dots, X_{CC}^i$ 代表二个 A_2 分子, 一个 A_2 分子与一个 B_3 分子, $\dots$, 二个 C_3 分子所构成的第 i 种邻的数目, 那末固溶体的配分函数成为

$$\sum \exp \left\{ - \sum_i (X_{AA}^i V_{AA}^i + X_{AB}^i V_{AB}^i + \dots) / kT \right\}, \quad (26)$$

式中 V_{AA}^i 代表二个 A_2 分子成为“ i 种邻”时的位能, 等等, 取和中每一项相应于将 N_A 个 A_2 分子放在 γ 点中而将 N_B 个 B_3 分子 N_C 个 C_3 分子放在 δ 点中所获得的一个分布, 而取和对所有的分布进行, 不受任何限制。主要的一点是, 如果成为第 i 种邻的二个点 (γ 或 δ) 有部分的晶点相迭, 那末相应的 V^i 取为 ∞ 。这自然地保证了在某些分子有重迭时在(26)中的相应的项为零。

现在便可以用文献[4]的理论。这样便可以求出(26)的对数。当然, 该时的(6)式的收敛是较慢的。事实上, 不难看出, 当一个分子所占的晶点的数变大时, 收敛便变慢。

二、含有二种多原子分子固溶体的近似讨论

另一方面, 我们也能用 Bethe 方法来讨论含有二种(及多种)多原子分子所构成的固溶体。为讨论具体起见, 讨论 N_A 个分子 A_r 及 N_B 个分子 B_s 所构成的固溶体。每一个 A_r 分子含有 r 个 A 原子, 每个 A 原子占一个晶点, 每一个 B_s 分子含有 s 个 B 原子, 每个 B 原子占一个晶点。令 N 代表晶点总数, 得

$$N = N_A r + N_B s.$$

再令 $N_A r$ 为 $N\theta_A$, $N_B s$ 为 $N\theta_B$. Guggenheim 指出, 相应于 N, θ_A, θ_B 的总排列数为^[3,6]

$$\left(\frac{\rho_A}{2}\right)^{\frac{1}{r}N\theta_A} \left(\frac{\rho_B}{2}\right)^{\frac{1}{s}N\theta_B} \frac{N!}{\left(\frac{1}{r}N\theta_A\right)! \left(\frac{1}{s}N\theta_B\right)!} \left\{ \frac{\left(\frac{q_A N\theta_A}{r} + \frac{q_B N\theta_B}{s}\right)!}{N!} \right\}^{\frac{1}{2}z}, \quad (27)$$

式中

$$q_A = \frac{1}{z}(zr - 2r + 2), \quad q_B = \frac{1}{z}(zs - 2s + 2). \quad (28)$$

ρ_A 为将一个 A_r 分子的一端固定后此分子中其他 A 原子取各种位置而得的状态的数目; ρ_B 为将一个 B_s 分子的一端固定后此分子中其他 B 原子取各种位置而获得的状态的数目. 再利用准化学公式, 我们可以求得相应于 N, θ_A, θ_B 及各种原子对数 X_{AA}, X_{AB}, X_{BB} 的排列数(此间 X_{AA} 代表互为最近邻的 A 原子的对的数等等). 公式只在 $r=1$ 或 $s=1$ 时曾用 Bethe 方法证明^[7], 在其他情形下, 它只是在对一个分子的最近邻的各种被占情形的几率作了一个估计后才获得的. 因此利用 Bethe 法来导出(27)的企图还是有意义的. 我们在以下证明: 用此方法我们既能获得(27)式, 也能获得准化学公式.

为此, 让我们研究气体中的 A_r 分子、 B_s 分子为固体面所吸附的问题, 因为这里的数学问题与固溶体的数学问题是一样的. 令 λ'_A, λ'_B 为 A_r, B_s 分子的化学势. 取晶点的一个标准组 (typical aggregate), 中心有一晶点, 称为 D_0 , 边上有一圈它的最近邻. 当中心是空的时候, 巨配分函数为

$$\Gamma_1(1 + \lambda'_A \epsilon_A + \lambda'_B \epsilon_B)^z, \quad (29)$$

ϵ_A, ϵ_B 的意义见任何描写 Bethe 方法的论文, 而 Γ_1 为一常数. 我们将 $\epsilon_A \lambda'_A, \epsilon_B \lambda'_B$ 合写为 ϵ_A, ϵ_B , 使(29)成为

$$\Gamma_1(1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^z. \quad (30)$$

事实上, A_r 分子中的各个 A 原子可以有不同的 ϵ_A , 例如顶端的 A 原子显然与中部的 A 原子有极不同的 ϵ_A . 如果以 $\epsilon_{A_1}, \epsilon_{A_2}, \dots$ 代表它们, 那末上式的 ϵ_A 应换为 $\sum_i \epsilon_{A_i}$. 但这一点对于以后的计算无关.

不妨将一个 A_r 分子中 r 个 A 原子加上记号, 使 A_r 成为 $A^1 A^2 A^3 \dots A^r$, 亦即将 r 个 A 原子认为是不同的. 如此进行计算, 获得了排列数, 再除以 2^{N_A} . 如果 A 分子的原子都在一(弯曲的或直的)直线上, 这样的做法正同将 A 原子视为相同一样.

让我们求 D_0 被一个 A 原子所占时的巨配分函数. 固定下来包含这个 A 原子的分子 A_r 的形状, 在它的周围引入它的原子的最近邻. 那时巨配分函数成为

$$\Gamma_r \lambda'_A (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{y_r}, \quad (31)$$

式中 η_{AA}, η_{AB} 分别为 $\exp(-V_{AA}/kT), \exp(-V_{AB}/kT)$, y_r 为近邻数, Γ_r 为一常数. 我们首先求 Γ_r, Γ_1 间的关系.

在上述的情形下, 称有一 A 原子在 D_0 的 A_r 分子所占的晶点为中心晶点组. 如果中心晶点组是空的, 那末巨配分函数为

$$\Gamma_r (1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^{y_r}. \quad (32)$$

在中心晶点组取去它的顶点之一, 成一个新中心晶点组, 它的最近邻数为 y_{r-1} . 当旧的中

心晶点组是空的,我們由新的中心晶点组及它的近邻所构成的标准组来考虑,知道巨配分函数应为

$$\Gamma_{r-1}(1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^{y_{r-1}-1}. \quad (33)$$

因此得

$$\Gamma_r(1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^{y_r} = \Gamma_{r-1}(1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^{y_{r-1}-1}, \quad (34)$$

亦即

$$\Gamma_r = \Gamma_{r-1}(1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^{y_{r-1}-1-y_r}. \quad (35)$$

由此获得

$$\Gamma_r = \Gamma_1(1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^{z-r+1-y_r}. \quad (36)$$

为求总的巨配分函数起见,(31)应该乘以 $\rho_A r$, 于是总的巨配分函数为

$$G = \Gamma_1(1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^z + \rho_A r \Gamma_r \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{y_r} + \rho_B s \Gamma_s \lambda_B' (1 + \epsilon_A \eta_{AB} + \epsilon_B \eta_{BB})^{y_s}. \quad (37)$$

依照 Bethe 方法,得决定 ϵ_A, ϵ_B 的方程如下:

$$\begin{aligned} r \rho_A \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{y_r} \Gamma_r = & \\ = \frac{1}{z} \epsilon_A (1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^{z-1} z \Gamma_1 + \frac{2}{z} (r-2) \rho_A \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{y_r} \Gamma_r + & \\ + \frac{z-2}{z} (r-2) \rho_A \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{y_r-1} \Gamma_r \epsilon_A \eta_{AA} + & \\ + \frac{1}{z} 2 \rho_A \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{y_r} \Gamma_r + & \\ + \frac{z-1}{z} 2 \rho_A \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{y_r-1} \Gamma_r \epsilon_A \eta_{AA} + & \\ + \frac{z-2}{z} (s-2) \rho_B \lambda_B' (1 + \epsilon_A \eta_{AB} + \epsilon_B \eta_{BB})^{y_s-1} \Gamma_s \epsilon_A \eta_{AB} + & \\ + \frac{z-1}{z} 2 \rho_B \lambda_B' (1 + \epsilon_A \eta_{AB} + \epsilon_B \eta_{BB})^{y_s} \Gamma_s \epsilon_A \eta_{AB}, & \end{aligned} \quad (38_1)^{1)}$$

以及将 AB 换为 BA , rs 换为 sr 的另一式 [称为 (38₂)]. (38₁) 右方第二、第三项相应于中心点 D_0 为 A , 的中部原子所占的情形,第四、第五两项相应于 D_0 为 A , 的顶端原子所占的情形,第六、第七两项分别相应于 D_0 为 B , 的中部原子顶端原子所占的情形. 此外, 还有式子

$$\theta_A = r \rho_A \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{y_r} \Gamma_r / G \quad (39_1)$$

以及将 AB 互换, rs 互换而得来的式子 [称为 (39₂)]. 在上式中, θ_A 代表晶点被 A 原子所占的比例.

先讨论 $\eta_{AA} = \eta_{AB} = \eta_{BB} = 1$ 的情形. 我们将看到 (38), (39) 等对应于一个排列数 $g(N, \theta_A, \theta_B)$, 式中 N 代表晶点总数, (注意, 这里由于有些晶点是不被占的, $\theta_A + \theta_B \neq 1$.)

1) 如果对于 A_r 分子的各个 A 原子引入不同的 ϵ_A , 那末我們的 (38₁) 改为一串式子, 加起来后成为以 $\sum \epsilon_{A_i}$ 代替 ϵ_A 的 (38₁) 式.

以(36)的 Γ_r, Γ_s 代入(38), 可以求出

$$q_A \rho_A \lambda_A^r = \epsilon_A (1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^{r-1}, \quad (40_1)$$

$$q_B \rho_B \lambda_B^s = \epsilon_B (1 + \epsilon_A + \epsilon_B)^{s-1}. \quad (40_2)$$

代入(39₁), (39₂), 得

$$\begin{aligned} \epsilon_A &= \frac{q_A \theta_A}{r} \frac{1}{1 - \theta_A - \theta_B}, & \epsilon_B &= \frac{q_B \theta_B}{s} \frac{1}{1 - \theta_A - \theta_B}, \\ \theta_A &= \frac{(r \epsilon_A / q_A)}{\frac{r \epsilon_A}{q_A} + \frac{s \epsilon_B}{q_B} + 1}, & \theta_B &= \frac{(s \epsilon_B / q_B)}{\frac{r \epsilon_A}{q_A} + \frac{s \epsilon_B}{q_B} + 1}, \end{aligned} \quad (41)$$

由此及(40)得

$$\begin{aligned} \log \lambda_A &= \frac{1}{r} \left\{ \log \theta_A - \log r - \log \rho_A - r \log (1 - \theta_A - \theta_B) + \right. \\ &\quad \left. + (r-1) \log \left[1 - \theta_A - \theta_B + \frac{q_A \theta_A}{r} + \frac{q_B \theta_B}{s} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (42_1)$$

$$\begin{aligned} \log \lambda_B &= \frac{1}{s} \left\{ \log \theta_B - \log s - \log \rho_B - s \log (1 - \theta_A - \theta_B) + \right. \\ &\quad \left. + (s-1) \log \left[1 - \theta_A - \theta_B + \frac{q_A \theta_A}{r} + \frac{q_B \theta_B}{s} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (42_2)$$

如果平衡性质相应于一个排列数 $g(N, \theta_A, \theta_B)$, 那末平衡性质应为

$$\frac{\partial}{\partial \theta_A} = \frac{\partial}{\partial \theta_B} \{ \log g(N, \theta_A, \theta_B) + N \theta_A \log \lambda_A + N \theta_B \log \lambda_B \} = 0,$$

亦即

$$N^{-1}(\partial \log g / \partial \theta_A) = -\log \lambda_A, \quad N^{-1}(\partial \log g / \partial \theta_B) = -\log \lambda_B. \quad (43)$$

因此

$$\partial \log \lambda_A / \partial \theta_B = \partial \log \lambda_B / \partial \theta_A. \quad (44)$$

可以验证: (42₁), (42₂) 是满足上式的, 因此(42)等是对应于一个排列数的. 自(43)得

$$\begin{aligned} -N^{-1} \log g(N, \theta_A, 1 - \theta_A) &= \int_0^{\theta_A} \log \frac{\lambda_A(\theta_A, 1 - \theta_A)}{\lambda_B(\theta_A, 1 - \theta_A)} d\theta_A - N^{-1} \log g(N, 0, 1) = \\ &= \frac{1}{r} (\theta_A \log \theta_A - \theta_A) + \frac{1}{s} (\theta_B \log \theta_B - \theta_B) - \frac{1}{r} \theta_A \log(r \rho_A) - \\ &\quad - \frac{1}{s} \theta_B \log(s \rho_B) - \frac{1}{2} z \left(\frac{q_A \theta_A}{r} + \frac{q_B \theta_B}{s} \right) \left\{ \log \left(\frac{q_A \theta_A}{r} + \frac{q_B \theta_B}{s} \right) - 1 \right\}. \end{aligned} \quad (45)$$

这里所用的 $\log g(N, 0, 1)$ 的值正是自 $\theta_A = 0$ 的(42₂)用同样方法求得的. 如果用

$$-N^{-1} \log g(N, \theta_A, 1 - \theta_A) = \int_1^{\theta_A} \log \frac{\lambda_A(\theta_A, 1 - \theta_A)}{\lambda_B(\theta_A, 1 - \theta_A)} d\theta_A - N^{-1} \log g(N, 1, 0) \quad (46)$$

的式子, 我们也获得同样的结果. 在此计算中, 我们曾用了

$$\frac{s-1}{s-q_B} = \frac{r-1}{r-q_A} = -\frac{r-s}{q_A s - q_B r} = \frac{1}{2} z$$

的关系。在求得的 $g(N, \theta_A, 1 - \theta_A)$ 中, 最后补入因子

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{N\theta_A/r} \left(\frac{1}{2}\right)^{N(1-\theta_A)/s},$$

便获得了 Guggenheim 的结果, 即 (27) 式。

但必须强调指出: 如果我们最早即取去未被占的晶点, 即在 (37), (38₁), (38₂) 右方取去它们的第一项, 而同时将 $(1 + e_\eta + e_\eta)$ 及 $(1 + e_A + e_B)$ 中的“1”字样取走, 那末我们将遇到困难。该时求 (38), (39) 的解, 得 (η 等依然设为 1)

$$\begin{aligned} \frac{\rho_A \lambda_A'}{\rho_B \lambda_B'} &= \frac{q_B e_A}{q_A e_B} (\epsilon_A + \epsilon_B)^{-r+s}, \\ \frac{\theta_A}{\theta_B} &= \frac{\rho_A \lambda_A'}{\rho_B \lambda_B'} (\epsilon_A + \epsilon_B)^{-r+s}; \end{aligned} \quad (47)$$

由此可得

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{q_B e_A}{q_A e_B}; \quad (48)$$

并可得

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{(q_B e_A)/(q_A e_B)}{1 + (q_B e_A)/(q_A e_B)}, \\ \theta_B &= \dots, \\ \epsilon_A &= q_A \theta_A e_B / q_B (1 - \theta_A). \end{aligned} \quad (49)$$

这里如果平衡态性质对应于一个排列数 $g(N, \theta_A)$ (θ_B 为 $1 - \theta_A$), 那末它是

$$\frac{\partial}{\partial \theta_A} \{ \log g(N, \theta_A) + N \theta_A \log \lambda_A + N (1 - \theta_A) \log \lambda_B \} = 0,$$

亦即

$$N^{-1} \frac{\partial \log g(N, \theta_A)}{\partial \theta_A} = - \log \left(\frac{\lambda_B}{\lambda_A} \right). \quad (50)$$

因此 $\log(\lambda_A/\lambda_B)$ 应为 θ_A 的函数, 但自我们的式子 (47)–(49), 我们求不出以上的结论。这一点是极有兴趣的。

现在让我们证实准化学公式。当平衡性质为 (38), (39) 时, 不同 A_r 分子的 A 原子所构成近邻对的数为

$$\begin{aligned} X_{AA} &= \frac{1}{2G} \{ \rho_A (r-2) \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{r-1} \Gamma_r (z-2) \epsilon_A \eta_{AA} + \\ &\quad + \rho_A \cdot 2 \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{r-1} \Gamma_r (z-1) \epsilon_A \eta_{AA} \} = \\ &= \frac{1}{2G} \rho_A q_A z \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{r-1} \Gamma_r \epsilon_A \eta_{AA}. \end{aligned} \quad (51)$$

X_{AB} 有二个式子:

$$X_{AB} = \frac{1}{G} \rho_B q_B z \lambda_B' (1 + \epsilon_A \eta_{AB} + \epsilon_B \eta_{BB})^{r-1} \Gamma_r \epsilon_A \eta_{AB}, \quad (52_1)$$

$$X_{AB} = \frac{1}{G} \rho_A q_A z \lambda_A' (1 + \epsilon_A \eta_{AA} + \epsilon_B \eta_{AB})^{r-1} \Gamma_r \epsilon_B \eta_{AB}; \quad (52_2)$$

利用(38), 不难证明上二式右方相同。最后,

$$X_{BB} = \frac{1}{2G} \rho_B q_B z \lambda_B^r (1 + \epsilon_A \eta_{AB} + \epsilon_B \eta_{BB})^{z-1} \Gamma_s \epsilon_B \eta_{BB}. \quad (53)$$

因此

$$\frac{(X_{AB})^2}{X_{AA} X_{BB}} = \frac{\text{r.h.s of (52)}_1 \cdot \text{r.h.s of (52)}_2}{\text{r.h.s of (51)} \cdot \text{r.h.s of (53)}} = 4\eta_{AB}^2 / \eta_{AA} \eta_{BB}. \quad (54)$$

亦即所欲证明的。当忽略(38)₁, (38)₂ 右方第一项而同时将 $(+1\epsilon_\eta + \epsilon_\eta)$, $(1 + \epsilon_A + \epsilon_B)$ 中的“1”取去, 亦获得同样的结论。

結 論

本文提供了一个严格地求含有多种多原子分子固溶体的配分函数的方法。这个方法实际上是将配分函数的对数对某些晶体结构常数作展开。在每个分子并不占多量的晶点的情形下, 可以相信, 这个级数的收敛是很快的, 因此只消计算级数的最初几项, 便可获得配分函数的一个很好的近似。本文也指出: 直接援用 Bethe 方法至含有二种多原子分子的固溶体时是会遭到困难的。

参 考 文 献

- [1] 张宗燧, *Proc. Roy. Soc. A* **169** (1939), 512; *Proc. Camb. Phil. Soc.* **35** (1939), 265.
- [2] Miller, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **38** (1943), 109; **39** (1944), 54.
- [3] Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. A* **183** (1942), 203; **203** (1950), 435; **203** (1950), 446.
- [4] 王德懋, 許永煥, 张宗燧, *物理学报*, **13** (1957), 525.
- [5] 张宗燧, *物理学报*, **15** (1959), 42.
- [6] Guggenheim, *Mixtures*, Oxford Press, 1952.
- [7] Orr, *Trans. Faraday Soc.* **11** (1944), 320.

REGULAR SOLUTIONS WITH MOLECULES OCCUPYING SEVERAL SITES

CHANG TSUNG-SUI

(Institute of Mathematics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The present paper gives a new method for studying the configurational partition function of regular solutions containing molecules occupying more than one site. For binary solid solutions with molecules A and B_2 where each B_2 molecule occupies two adjacent sites, we get the logarithm of the total number of configurations as

$$\frac{1}{2} N z \left\{ -\frac{\theta}{z} \log \frac{\theta}{z} + (2z-3) \left(1 - \frac{\theta}{z}\right) \log \left(1 - \frac{\theta}{z}\right) - (z-1) \left(1 - \frac{2\theta}{z}\right) \log \left(1 - \frac{2\theta}{z}\right) \right\} \quad (1)$$

(for simple cubic and body-centred cubic systems),

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} Nz \left\{ -\frac{\theta}{z} \log \frac{\theta}{z} + (2z-3) \left(1 - \frac{\theta}{z}\right) \log \left(1 - \frac{\theta}{z}\right) - \right. \\ & - (z-1) \left(1 - \frac{2\theta}{z}\right) \log \left(1 - \frac{2\theta}{z}\right) \left. \right\} + 8N \left\{ -\frac{1}{2} \left(1 - 3\frac{\theta}{z}\right) \log \left(1 - \frac{3\theta}{z}\right) + \right. \\ & \left. + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{2\theta}{z}\right) \log \left(1 - \frac{2\theta}{z}\right) - \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\theta}{z}\right) \log \left(1 - \frac{\theta}{z}\right) \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

(for face-centred cubic systems), where N = total number of sites, z = number of the nearest neighbours of a site and θ = fraction of sites occupied by B . Under the assumption that only B atoms belonging to different molecules and occupying adjacent sites interact (let V be this interaction energy), we get further the logarithm of the partition function as

$$\begin{aligned} & (1) + 126N \left[\frac{1}{2} \log \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\theta}{z} (\xi - 1) + \frac{1}{2} H' \right\} - \right. \\ & - \left(1 - \frac{\theta}{z}\right) \times \log \left\{ 1 + \frac{z}{2(z-\theta)} (H' - 1) \right\} \left. \right] + 12N \left[\frac{1}{2} \log \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\theta}{z} (\xi^2 - 1) + \frac{1}{2} H'' \right\} - \right. \\ & - \left(1 - \frac{\theta}{z}\right) \log \left\{ 1 + \frac{z}{2(z-\theta)} (H'' - 1) \right\} \left. \right], \quad (3) \end{aligned}$$

$$H' = \left\{ 1 + 4 \frac{\theta}{z} \left(1 - \frac{\theta}{z}\right) (\xi - 1) \right\}^{1/2},$$

$$H'' = \left\{ 1 + 4 \frac{\theta}{z} \left(1 - \frac{\theta}{z}\right) (\xi^2 - 1) \right\}^{1/2},$$

$$\xi = \exp(-V/kT)$$

(for simple cubic systems). It must be emphasized that (1), (2), (3) are actually the first few terms of an expansion which is exact, allows calculations of higher terms easily and is believed to converge quickly.

The method is essentially as follows. Consider a site in the lattice and one of its adjacent neighbours together as a γ -site. Thus we have all together $\frac{1}{2} Nz$ γ -sites. Then the partition function is the sum of $\exp(-E/kT)$ over all ways of distributing the $\frac{1}{2} N\theta$ B_2 molecules among the $\frac{1}{2} Nz$ γ -sites provided that the interaction energy between two B_2 molecules occupying γ -sites which contain crystalline sites in common is understood as infinity. Since the summation is now taken under no restrictions, the calculation of $\sum \exp(-E/kT)$ resembles that of an ordinary solid solution where each of the molecules occupies a single crystalline site. We take over a theory for the later case (ref. [4]) which states that the logarithm of the partition function is of the form

$$f_0(\theta) + z_1 f_1(\theta, T) + z_2 f_2(\theta, T) + \dots, \quad (4)$$

where z are constants characterizing the lattice and $f_i(\theta, T)$ functions of the concentrations¹⁾ of the various components and the temperature T . Thus here we have an expression of the same form

$$F_0(\theta) + Z_1 F_1(\theta, T_1) + Z_2 F_2(\theta, T) + \dots \quad (5)$$

1) see reference [4].

It is obvious that the F' , may be calculated from certain special arrangements of the γ -sites. Substitution of the values of F obtained in this way and the values of Z for actual lattices in question into (5) gives us the required result.

It is also pointed out that the validity of the method is not effected by increasing the size of molecules in the solution or by increasing the number of components.

Finally, it is pointed out that in contrast with this method, direct application of Bethe's method to a binary solid solution fails when the molecules of the two components occupy each more than one site. A formalism which considers at the same time a third component the molecules of which occupy each a single site removes formally the difficulty and leads to Guggenheim's results (ref. [3], [6]).