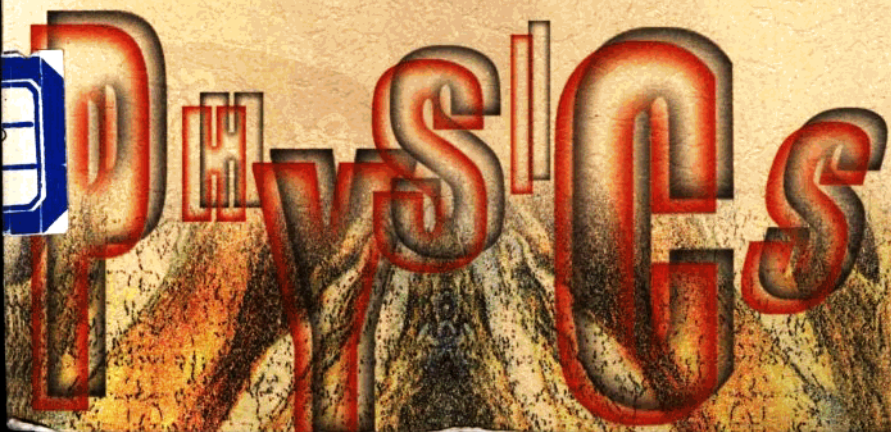


凝聚态物理研究

RESEARCH ON CONDENSED MATTER PHYSICS

杜宜瑾 著

安徽大学出版社



谨以此书献给
安徽大学建校七十
周年

杜宜瑾

Dedicated to the 70th anniversary of the
founding of Anhui University

Du Yijing

序

安徽久称文墨之邦，代有名人。1958年安徽大学重建，毛泽东主席亲笔为这所新型大学题写校名，意义尤殊。中国科学技术大学1970年自京迁至合肥，与安徽大学互毗邻，学术交往频繁。

杜宜瑾教授曾任安徽大学校长有年，曾向王竹溪先生请益理论物理，多年来在凝聚态物理领域进行了系统而有效的研究，发表了多篇学术论文。他用统计热力学方法对二维Collins模型系统的热力学性质和相变问题的研究，他对二元合金系典型相图的分析研究，他对高压下一些经验熔解规律的比较研究，以及他关于量子点中电-声子系统的稳定性和二维电-声子系统的孤子解等方面的研究，都取得了颇有价值的结果。今值安徽大学校庆之际，杜宜瑾教授特将关于凝聚态物理方面的论文收集出版，信于纪念安大校庆是有意义的，故乐为之序。

钱临照

目 次

序 钱临照

一、低维系统的统计热力学性质

1. 二维系统的热力学性质 (2)
2. 二维相变系统 Collins 模型的统计理论 (12)
3. 二维二元替换式系统的统计理论 (23)
4. 关于二维二元替换式系统相图的极值等浓度点的
 几点讨论 (35)
5. Collins 模型与二维二元替换式系统的相图 (45)
6. 二维二元系统在某些相图研究中的应用 (61)
7. 二维二元替换式系统的临界态 (73)
8. 二维 Collins 模型与具有低共晶点的二元系相图 (82)
9. 小浓度分布系数与二维二元替换式系统简单相图
 类型的关系 (90)
10. 二维流体的热力学性质 (97)
11. 一维系统的统计热力学性质 (109)

二、三维二元系相图

12. 准正规模型与具有极小等浓度点的二元系相图 (118)

13. 二元合金系统共晶浓度的理论计算 (127)
14. CH_4 -Ar 系统相图的理论计算 (135)
15. 具有小浓度共晶点组元的二元系摩尔分数的
理论计算 (142)
16. 在固态无限相互溶解且具有极小等浓度点的二元
合金系统的相图与混合能 (147)
17. 形成在固态完全溶解与完全不溶解的二元合金
系统的条件 (156)
18. 热力学 n 维相平衡图的物理分割与数学减维
切割 (170)

三、高压下固态方程及熔解规律

19. 高压下 Kraut - Kennedy 熔解律与 Simon 熔解
方程之间的关系 (174)
20. 关于熔解方程 (177)
21. 金属元素的临界温度与其正常熔点和沸点之间的
一个新关系 (181)
22. 碱金属的 Lindemann 系数与温度的关系 (185)
23. Couchman - Reynolds 方程的检验与体积模量及
关联系数的计算 (190)
24. Simon 方程与 Kraut - Kennedy 方程之间的联系 (199)
25. Lindemann 熔解理论与 Simon 方程 (204)
26. 高压下的熔解规律 (210)
27. 碱金属的临界温度与其正常熔点之间的关系 (220)
28. 金属元素的临界温度与正常沸点之间的关系 (223)
29. 固体体积弹性模量与温度的关系 (228)

四、电—声子系统

30. 脏量子线尺寸对量子化电导的影响 (234)
31. C_{60} 中正电子寿命与温度间的关系 (245)
32. 形变的二维电—声子系统中孤子模型的
精确解 (251)
33. Davydov 孤立子 (259)
34. 量子点中电—声子系统的稳定性 (271)

五、其它

35. 气体的内能、焦耳—汤姆逊系数与理想气体 (278)
36. 关于理想气体的定义 (284)
37. 可逆过程的热力学第二定律 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ 与第二定律
的开耳芬表述法及克劳修斯表述法 (289)
38. 表面张力与温度之间的关系 (296)
39. 沸点与周期性 (300)
40. 一种计算照度的新方法 (307)
- 索引 (315)
- 后记 (322)

Contents

Preface Qian Linzhao

I The statistical thermodynamic properties for the low-dimensional system

1. The thermodynamic properties of two-dimensional system.
..... (2)
2. A statistical theory of the Collins' model in the phase transition of two-dimensional system. (12)
3. A statistical theory of the two-dimensional alternative binary system. (23)
4. A study of the minimum (or maximum) point on the phase diagram of two-dimensional alternative binary system.
..... (35)
5. The Collins model and the phase diagram of the two-dimensional alternative binary system. (45)
6. Application of two-dimensional binary system to study certain phase diagrams. (61)
7. The critical state of the two-dimensional alternative binary system. (73)

-
8. Two-dimensional Collins model and the phase diagram with a eutectic point of a binary system. (82)
 9. The relation between the distributed coefficient of small concentration and the simple type of phase diagram for the two-dimensional alternative binary system. (90)
 10. The thermodynamic properties of the two-dimensional fluid. (97)
 11. The statistical thermodynamic properties of the one-dimensional system. (109)

II The phase diagram of the three-dimensional binary system

12. The quasiregular model and the phase equilibrium diagram with a minimum point for a binary system. (118)
13. Theoretical calculation of the mole fraction at the eutectic point for a binary system. (127)
14. The theoretical calculation of the methane-argon phase diagram. (135)
15. Theoretical calculation of the mole fraction for a binary system with a small mole fraction at the eutectic point. (142)
16. The phase diagram and the mixed energy for the alloy binary system with a minimum point when two components are entirely soluble each other in solid state. ... (147)

-
17. The condition to form an alloy binary system in which two components are entirely soluble, or are not entirely soluble each other in solid state. (156)
 18. Physical partition and mathematical section of decreased dimensions for thermodynamic n-dimensional phase diagram. (170)

III The equation of solid state and the melting law at high pressure

19. Relation between the Kraut-Kennedy melting law and the Simon fusion equation at high pressures. (174)
20. On the equation for the pressure dependence of melting temperature. (177)
21. A new relationship for the melting point, the boiling point and the critical point of metallic elements. (181)
22. The relation between the Lindemann coefficient and the temperature for the alkali metals. (185)
23. The test of Couchman-Reynolds equation and the calculation of bulk moduluses and of correlation coefficients. (190)
24. Relation between the Simon equation and the Kraut-Kennedy equation. (199)
25. The Lindemann theory of fusion and the Simon equation. (204)
26. The melting law at high pressures. (210)
27. The relationship between the critical temperature of

-
- the alkali metals and their normal melting point. ... (220)
28. The relationship between the critical temperature of metal elements and their normal boiling point. (223)
29. Temperature effect of bulk modulus for solids. (228)

IV The electron-phonon system

30. Effect of size on quantized conductance in a dirty quantum wire. (234)
31. A relation between the positron lifetime and temperature in C_{60} (245)
32. Exact solution of soliton model in deformable two-dimensional electron-phonon system. (251)
33. Davydov solitons (259)
34. Stability of electron-phonon system in a quantum dot (271)

V Others

35. The internal energy of gas, Joule-Thomson coefficient and the ideal gas. (278)
36. On the definition of ideal gas. (284)
37. The second thermodynamic law $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ of a reversible process, and its Kelvin expression and Clausius expression. (289)

38. A relation between the surface tension and temperature. ...	(296)
39. The boiling point and the periodicity.	(300)
40. A new method for the calculation of illumination. ...	(307)
Index	(315)
Postscript	(315)

一、低维系统的统计 热力学性质

二维系统的热力学性质*

一、模型

Bernal 等人曾经提出^[3], 液体与固体的重要差别在于它不具有像固体的晶格那样的长程有序, 而只具有短程有序. 据此, Collins 提出了一种简化的 Bernal 晶格模型^[2], 它是一种在一个平面内由边长相等的正方形和正三角形所组成的密堆积系统. 根据正方形和正三角形的堆积方式, 可以按原子周围不同的配置情况, 把晶格中的原子分成为 6-原子、 5α -原子、 5β -原子和 4-原子等四种, 如图 1 所示.

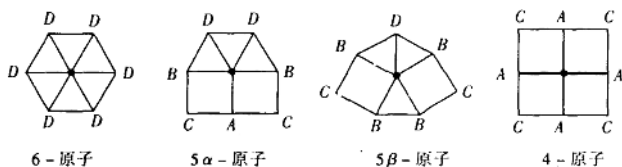


图 1 原子的配置情况

假设晶格中有 N 个原子, 其中 r -原子的数目为 N_r ($r =$

* 该文与陈立谋、严祖同合作完成, 并发表于: 物理学报, 1982 年, 第 31 卷, 第 7 期, P. 939-944.

4, 5 α , 5 β , 6), 则有

$$N_4 + N_{5\alpha} + N_{5\beta} + N_6 = N. \quad (1)$$

令 $N_r/N = n_r$, 则

$$n_4 + n_{5\alpha} + n_{5\beta} + n_6 = 1. \quad (2)$$

为了讨论方便起见, 引进变量 x, y 和 m ,

$$\begin{aligned} n_{5\alpha} + n_{5\beta} &= x, n_{5\alpha} = mx, n_{5\beta} = (1-m)x, \\ n_4 &= y, n_6 = 1 - (x + y). \end{aligned} \quad (3)$$

如果 α_r 代表 r -原子的一个 Wigner-Seitz 原胞的面积, 则系统的总面积 A 为

$$A = N_4 a_4 + N_{5\alpha} a_{5\alpha} + N_{5\beta} a_{5\beta} + N_6 a_6, \quad (4)$$

式中

$$a_4 = b^2, a_5 = a_{5\alpha} = a_{5\beta} = \frac{2 + \sqrt{3}}{4} b^2, a_6 = \frac{\sqrt{3}}{2} b^2, \quad (5)$$

b 是格点间的距离.

由(3), (4), (5)式可得

$$\frac{A}{N} = \left[\frac{(2 - \sqrt{3})(x + 2y)}{4} + \frac{\sqrt{3}}{2} \right] b^2. \quad (6)$$

二、Gibbs 函数

对二维系统, Gibbs 函数可以写为

$$G = U - TS + PA, \quad (7)$$

式中 U 是系统的内能; S 是熵; A 是二维系统的“体积”, 即总面积; P 是“压强”, 具有单位长度的力的量纲. 我们假设相互吸引势只发生在最近邻的两个原子之间, 并且都等于 $-\epsilon$, 若考虑到原子间的相互作用是成对的, 则晶格的势能 E 由下式给出:

$$\begin{aligned} \frac{E}{Nk_B T} &= -\frac{\epsilon}{2k_B T} [4n_4 + 5(n_{5a} + n_{5\beta}) + 6n_6], \\ &= -\frac{\epsilon}{2k_B T} [6 - (x + 2y)]. \end{aligned} \quad (8)$$

如果考虑到原子在格点周围的运动,则

$$\frac{U}{Nk_B T} = -\frac{\epsilon}{2k_B T} [6 - (x + 2y)] + 1. \quad (9)$$

熵的贡献来自两部分,其一是四种原子在一个平面内的排列的可能方式数;其二是在格点附近的原子振动,即

$$S = S_{\text{config}} + S_{\text{vib}}. \quad (10)$$

为了求得 S_{config} , 必须计算在一个平面内四种原子排列的可能方式数 W_1 ,

$$\begin{aligned} W_1 &= \frac{N!}{N_4! N_{5a}! N_{5\beta}! N_6!} \cdot (n_4 + n_{5a})^{(4N_4 + N_{5a})/2} \\ &\quad \times (n_{5a} + n_{5\beta})^{(2N_{5a} + 4N_{5\beta})/2} \\ &\quad \times (n_4 + n_{5a} + n_{5\beta})^{(2N_{5a} + 2N_{5\beta} + 4N_4)/2} \\ &\quad \times (n_{5a} + n_{5\beta} + n_6)^{(6N_6 + 2N_{5a} + N_{5\beta})/2}, \end{aligned} \quad (11)$$

式中 $N! / (N_4! N_{5a}! N_{5\beta}! N_6!)$ 是四种原子完全杂乱排列的方式数,其余四个因子是考虑到把各种原子的最近邻及次近邻的格点分成 A, B, C, D 四类以后,由于几何约束性所作的修正.

$$S_{\text{config}} = k_B \ln W_1.$$

利用(3)式及 Stirling 公式,可得

$$\begin{aligned} \frac{S_{\text{config}}}{Nk_B} &= -y \ln y - mx \ln(mx) - (1-m)x \ln[(1-m)x] \\ &\quad - [1 - (x + y)] \ln[1 - (x + y)] \\ &\quad + \frac{1}{2}(4y + mx) \ln(y + mx) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + (2 - m)x \ln x + (x + 2y) \ln(x + y) \\
 & + \frac{1}{2} [6 + (m - 5)x - 6y] \ln(1 - y). \quad (12)
 \end{aligned}$$

利用自由体积理论^[4-6]可以算得原子的平均自由面积. 设 v_r 是 r -原子的自由面积, σ 为硬盘的直径, 并令

$$\alpha = \frac{b}{\sigma} - 1. \quad (13)$$

当 α 很小时,

$$v_4 \cong 4\alpha^2 \sigma^2, \quad v_5 \cong (2 + \sqrt{3})\alpha^2 \sigma^2, \quad v_6 \cong 2\sqrt{3}\alpha^2 \sigma^2. \quad (14)$$

于是, 平均自由面积 \bar{v} 为

$$\bar{v} = 2\sqrt{3}\alpha^2 \sigma^2 [1 + c(x + 2y)], \quad (15)$$

式中 $c = \frac{2\sqrt{3}-3}{6}$.

因此

$$\begin{aligned}
 \frac{S_{\text{vib}}}{Nk_B} &= \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right) \bar{v} \right] + 1 \\
 &= \ln(2\pi M k_B T / h^2) + \ln(2\sqrt{3}\alpha^2 \sigma^2) \\
 &+ \ln[1 + c(x + 2y)] + 1. \quad (16)
 \end{aligned}$$

当系统全部由正三角形作密堆积时, 总面积 A_0 为

$$A_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma^2 N. \quad (17)$$

由(6)式得

$$\frac{A}{A_0} = [1 + c(x + 2y)](1 + \alpha)^2. \quad (18)$$

因此, PA 项可写为

$$\frac{PA}{Nk_B T} = \frac{PA_0}{Nk_B T} [1 + c(x + 2y)](1 + \alpha)^2. \quad (19)$$

利用(7), (9), (12), (16), (19)式立刻可以得到系统的 Gibbs 函数 G 的表达式如下:

$$\begin{aligned} \frac{G}{Nk_B T} = & y \ln y + mx \ln(mx) + (1-m)x \ln[(1-m)x] \\ & + [1 - (x+y)] \ln[1 - (x+y)] \\ & - \frac{1}{2}(4y + mx) \ln(y + mx) \\ & - (2-m)x \ln x - (x+2y) \ln(x+y) \\ & - \frac{1}{2}[6 + (m-5)x - 6y] \ln(1-y) \\ & - \ln(2\sqrt{3}\alpha^2\sigma^2) - \ln[1 + c(x+2y)] \\ & - \frac{\epsilon}{2k_B T}[6 - (x+2y)] - \ln\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right) \\ & + \frac{PA_0}{Nk_B T}[1 + c(x+2y)](1+\alpha)^2. \end{aligned} \quad (20)$$

由 $\frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{G}{Nk_B T} \right) = 0$ 以及 $\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{G}{Nk_B T} \right) = 0$ 的条件, 可得

$$\ln \frac{mx}{(1-m)\sqrt{(y+mx)(1-y)}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{3y}{y+mx} \right), \quad (21)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{4Nk_B T}{PA_0} [1 + c(x+2y)]^{-1}} - 1 \right]. \quad (22)$$

对于给定的某一个 y 值, m 与 x 的关系以及 α 与 x 的关系可以由(21), (22)两式得到.

为了研究 $G/(Nk_B T)$ 对 x 和 y 的依赖关系, 我们引进一个新函数 $g(x, y)$, 使得它与 $G/(Nk_B T)$ 对 x 和 y 的依赖性是一样的, 并且假定 $x=0$ 时, $g(x, y)|_{x=0} = 0$.

$$\begin{aligned} g(x, y) = & mx \ln(mx) + (1-m)x \ln[(1-m)x] \\ & + [1 - (x+y)] \ln[1 - (x+y)] \end{aligned}$$