

解 説

二元系合金の規則-不規則転移 (1)

— モデルによる置換型合金のエントロピー評価 —

辻 利秀, 天谷政樹*

(平成8年7月1日受理)

Order-disorder Transition of Binary Alloys

— Evaluation of Entropy for Substitutional Alloys by Model —

Toshihide Tsuji and Masaki Amaya

(Received July 1, 1996)

Various elementary models proposed to understand the order-disorder transition behavior of binary substitutional alloys are reviewed. These models are evaluated for binary body- and face-centered cubic lattices by comparing the calculated entropies with the experimental ones. Among these models, the cluster variation method proposed by Kikuchi is a good model to explain the order-disorder transition of binary alloys.

1. はじめに

日常的にもなじみの深い水の相転移 (氷⇄水⇄水蒸気) をはじめとして, 物質の相転移は時代とともにその理解が進み, 深く研究されている分野である。物質の相転移の中でも, 特に「規則-不規則転移」は興味深いものであり, 数多くの研究者により, 理論的に, また実験的に研究されてきた。今日まで, 相転移の様子を説明するために数多くのモデルが提案され, その計算が行われているものの, 一方では, モデルの式が複雑多様化し, 物理的問題というよりは, 数学的問題となっている面もある。また, 最近の傾向として, 確率論を応用したコンピュータによるシミュレーション計算を行うことも増えてきている。しかし, 「規則-

不規則転移」を初等的な近似法を用いることにより比較的正確に説明できる場合も少なくない。

本解説では, 主として二元系置換型合金での規則-不規則転移を説明するためによく用いられている初等的なモデルのいくつかを紹介し, その応用についてまとめる。また, 次号では, 研究例はあまり多くないが, 二元系侵入型固溶体合金 (特にIVA 属-酸素固溶体) の場合についても触れる。

2. 二元系置換型合金における 規則-不規則転移のモデル計算

2.1 序

熱力学の関係式から, ヘルムホルツの自由エネルギー F は, 考えている系の内部エネルギー E , 絶対温度 T , エント

名古屋大学工学部: 〒464-01 名古屋市千種区不老町

Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01, Japan

* 日本核燃料開発株式会社: 〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町2163

Nippon Nuclear Fuel Development Co., Ltd., 2163 Narita-cho, Oarai-machi, Higashi-Ibaraki-gun, Ibaraki-ken 311-13, Japan

ロビー S を用いて、次式で表せる¹⁾。

$$F = E - TS \quad (1)$$

また、ギブスの自由エネルギー G とエンタルピー H との間には

$$G = H - TS \quad (2)$$

の関係式が成立する¹⁾。すなわち、ある系の自由エネルギーは、 E , H , T , S が判れば計算によって求めることができる。一般には、 H を求めるより E を求める方が簡単なので、モデル計算では、 G よりも F を用いて議論することが多い。

内部エネルギー E は、各原子間に働く相互作用のエネルギーを定義し、それらをすべて加え合わせることににより、比較的簡単に求めることができる。したがって、 F をモデルにより求めるためには、エントロピー S がわかればよいことになるが、 S は一般に、考えるモデルによりその大きさが異なり、考える系によっては、その値や式を求めることすら困難な場合がある。

この章では、エントロピーの評価方法について、従来考えられてきたモデルのうちから代表的なものをいくつかとりあげて説明し、それらについて比較検討をする。

2.2 イジング・モデル (Ising model)

イジング・モデルは、次のように定義される²⁾。「 d 次元格子 $G=L^d$ を考え、各々の格子サイトに $+1$ または -1 の値をとるスピン S_i をおく。これらのスピンは交換結合 J によって相互作用し、さらに各スピンには外部場 H が作用しているとす。このとき、系がもつ全エネルギーのハミルトニアン \hat{H} は次式で表される。

$$\hat{H} = -(1/2) \sum_{i,j} J S_i S_j + \mu H \sum_i S_i \quad (3)$$

ここで、右辺の第1項は、最近接対のみに対する和を示す。また、 μ はスピンの磁気モーメントを表す。もし、交換結合定数 J が正ならば、ハミルトニアンは強磁性(スピンが平行の向きをとる)のモデルであり、 J が負ならば反強磁性(スピンが反平行に並ぶ)のモデルとなる。

イジング・モデルは磁性体に関する理論であるが、この理論形式は、二元系置換型合金中の原子間相互作用を記述するのにも用いることができる³⁾。例えばAA, BB, AB各原子対が、それぞれ ϕ_{AA} , ϕ_{BB} , ϕ_{AB} という相互作用のエネルギーを持つと考える。このとき、系のもつ全エネルギーは

$$E = N_{AA}\phi_{AA} + N_{BB}\phi_{BB} + N_{AB}\phi_{AB} \quad (4)$$

で表される。ただし、各々の原子対の数は互いに独立ではなく

$$2N_{AA} + N_{AB} = zN_A, \quad 2N_{BB} + N_{AB} = zN_B \quad (5)$$

によって関係づけられている。ここで、 z は配位数、 N_A と N_B は、合金中の原子Aおよび原子Bの総数である。(5)式を(4)式に代入すると

$$E = (z/2) N_A \phi_{AA} + (z/2) N_B \phi_{BB} + N_{AB} \{ \phi_{AB} - (\phi_{AA}/2) - (\phi_{BB}/2) \} \quad (6)$$

を得る。ある格子点 i を占めているのが原子Aならば $+1$ 、原子Bならば -1 となるような変数 σ_i を定義すると、次式

$$\sum_i \sigma_i = N_A - N_B, \quad \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j = 2(N_{AA} + N_{BB} - N_{AB}) \quad (7)$$

が成立する。したがって、(7)式を用いると、(6)式は

$$\begin{aligned} E = & -(1/4) \{ \phi_{AB} - (\phi_{AA}/2) - (\phi_{BB}/2) \} \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \\ & - (z/4) (\phi_{BB} - \phi_{AA}) \sum_i \sigma_i \\ & + (z/4) N \{ \phi_{AB} + (\phi_{AA}/2) + (\phi_{BB}/2) \} \end{aligned} \quad (8)$$

となる。この式は定数項を無視すれば(3)と同じ形をしている。すなわち

$$\begin{aligned} J & \Leftrightarrow (1/2) \{ \phi_{AB} - (\phi_{AA}/2) - (\phi_{BB}/2) \} \\ \mu H & \Leftrightarrow (z/4) (\phi_{BB} - \phi_{AA}) \end{aligned} \quad (9)$$

に対応し、ちょうど交換結合 J が $(1/2) \{ \phi_{AB} - (\phi_{AA}/2) - (\phi_{BB}/2) \}$ であるような“イジング磁性体”が強さ $(z/4) (\phi_{BB} - \phi_{AA})$ の磁場内に置かれた状態に似ている。例えば、 J が正ならば、平行スピンのモデルとなるのと同様に、同種の原子が集まる傾向をもち、 J が負ならば、反平行スピンのモデルと同様になり、異種原子同士が集まる傾向が強くなる。

2.3 ブラッギー-ウィリアムズ・モデル

(Bragg-Williams model)³⁾

このモデルは、合金系の規則-不規則転移に関する問題への最も簡単な近似法であり、強磁性体におけるキュリー-ワイス (Curie-Weiss) の理論に相当する。一般的な呼び方としての内部場近似、平均場近似に相当する⁴⁾。このモデルの基礎となる仮定は次の通りである。「原子A、原子Bの各々の総数は固定されている。また、隣接した格子点上にある原子Aと原子Bとの間には相互作用がない」。

このとき、 P を長距離規則度パラメータ*とすれば、原子A、原子Bの各総数は、

$$N_A = (1/2)(1+P)N, \quad N_B = (1/2)(1-P)N \quad (10)$$

で表される。ここで、 N は原子の総数 ($N = N_A + N_B$) であ

* (10) 式を規則度パラメータ P として定義している文献5もある。

る。これらの原子を N 個の格子点に配置する仕方の数は

$$W(P) = N! / (N_A! N_B!) \quad (11)$$

通りであるので、この系におけるエントロピーは、ボルツマンの関係式から

$$S = k \ln W(P) \quad (12)$$

となる。ここで、 k はボルツマン定数である。

この系における自由エネルギー F を求めるためには、内部エネルギーを知る必要がある。(4)式より E を求めると、 $N_{AA} = \{ (1/2) (1+P)N \} \cdot \{ (z/2)(1-P) \}$ 等の関係式から

$$E = (z/4) NJ' P^2 + C \quad (13)$$

となる。ここで、 $J' = 2\phi_{AB} - \phi_{AA} - \phi_{BB}$ 、 $C = (zN/4) \cdot (\phi_{AA} + \phi_{BB} + 2\phi_{AB})$ である。したがって自由エネルギー F は

$$\begin{aligned} F &= N \{ (E/N) - TS \} \\ &= (z/4) NJ' P^2 + C \\ &\quad - RT \ln [N! / \{ (1/2)(1+P)N \}! \{ (1/2)(1-P)N \}!] \end{aligned} \quad (14)$$

で表される。このモデルの特徴は、自由エネルギーが長距離規則度パラメータ P にのみ依存する点である。(14)式をスターリングの公式を用いて近似した後、 P で微分して F が極小となる条件を求めると、次式

$$(z/2) NJ' P + RT \ln \{ (1+P)/(1-P) \} = 0 \quad (15)$$

ようになる。この式を変形することにより、Fig. 1に示するような温度と長距離規則度パラメータ P との関係が得られる。

転移温度を T_c とすると、 T_c の近傍では P が1より十分小さいことを利用して(15)式を展開すれば

$$(z/2) NJ' P + 2RT_c P = 0 \quad (16)$$

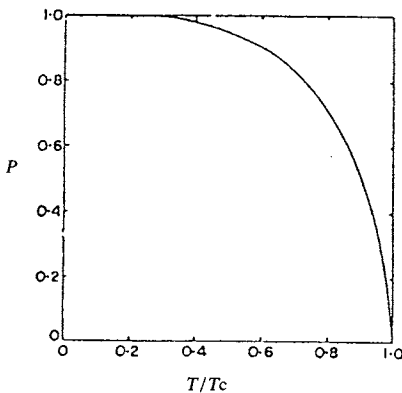


Fig. 1 Equilibrium values of P as a function of T for AB alloy according to the Bragg-Williams approximation.

を得る。したがって、転移温度は

$$T_c = -(z/4) J' / k \quad (17)$$

となり、相転移が起こるためには J' が負でなければならないことがわかる。

2.4 クラスター変分法 (Cluster Variation Method CVM法)

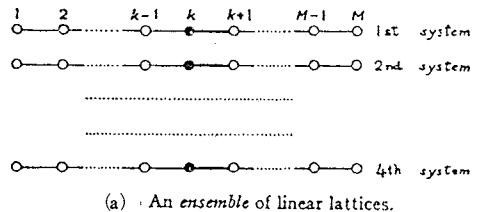
ブラッグ-ウィリアムズのモデルでは、隣接原子間の相互作用 (いわゆる短距離規則度) を無視しており、現実存在する物質に対して適用するには限界がある。そこで、まず、Bethe⁷⁾がこの相互作用を考慮したモデルを提案した。その後、Kikuchi⁶⁾がさらに議論を進め、短距離規則度を考慮し、原子がつくるクラスターを仮定するモデル、いわゆるクラスター変分法を提案した。これを用いれば、ベーテ (Bethe) が導出した関係式も比較的に簡単に求めることが可能である。このクラスター変分法は、現在のところ最良の近似法であろうと言われている⁴⁾。

2.4.1 1次元イジング・モデル

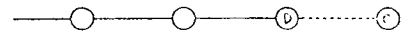
まず、このクラスター変分法の基礎となる1次元イジング・モデルを考えてみる。 M 個の格子点からなる1次元格子を一つの「系」とし、これが L 個集まったFig. 2に示す系、すなわち「Ensemble」を考える。Table 1に示すように、特定の位置にある原子の結合 (bond) に着目したとき、「Ensemble」の中でそれと対等な位置にある L 個のbondの中で、 $\textcircled{A}-\textcircled{A}$ が $y_1 L$ 個、 $\textcircled{A}-\textcircled{B}$ $\textcircled{B}-\textcircled{A}$ が $2y_2 L$ 個、 $\textcircled{B}-\textcircled{B}$ が $y_3 L$ 個あると考える。 y_i という確率をもつbondの縮重度を β_i とすれば規格化条件から

$$\sum_i \beta_i y_i = 1 \quad (18)$$

が成立する。また、このような \textcircled{A} \textcircled{B} の状態が実現されているとき、そのbondは「正しい分布をしている」と呼ぶ。また、原子Aと原子Bが存在する確率を x_i とし、それをTable 2に示すように定義する。このように、原子Aと原子Bが分






(a) An ensemble of linear lattices.



(b) An intermediate stage of constructing a linear Ising lattice.

Fig. 2 One-dimensional Ising model according to Kikuchi.

Table 1 Probabilities of appearance of configurations of a bond.

Bond	Prob.	β_i^*	ϵ_i^{**}
	y_1	1	$-\epsilon$
	y_2	2	$+\epsilon$
	y_3	1	$-\epsilon$

* β_i indicates the number of different configurations having the same probability.

** ϵ_i denotes the energy bond.

Table 2 Probabilities of appearance of A or B atoms.

atoms	Probability
A	$x_1 = y_1 + y_2$
B	$x_2 = y_2 + y_3$

布しているときも“正しい分布を持っている”という。以下ではこの状態を考える。

まず、 M 個の格子点を端から順に埋めていき、Fig. 2 に示すように左から“D”格子点まで各bondが正しい分布をもつように埋めた後、“C-D”bondが正しい分布をもつように“C”格子点に原子Aまたは原子Bをおく置き方の数を計算する。

“D”については、仮定から正しい分布をしているので、Ensembleの中で“D”に対等な L 個の点のうち原子Aの点は $x_1 L$ 個ある。一方、“C”に点を置いて“C-D”bondを作り、それが正しい分布をもつようにするには、次のような条件① ②の

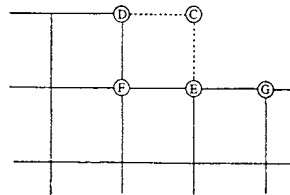
$$\begin{array}{ll} y_1 L \text{ 個の } \textcircled{A}-\textcircled{A} & y_2 L \text{ 個の } \textcircled{A}-\textcircled{B} \\ \text{および } y_2 L \text{ 個の } \textcircled{B}-\textcircled{A} & y_3 L \text{ 個の } \textcircled{B}-\textcircled{B} \end{array} \quad (19)$$

を満たせばよい。

(19) のような分布をもつようにするbondの原子Aと原子Bの置き方の数は、それぞれ

$$\begin{array}{l} (x_1 L)! / \{(y_1 L)! (y_2 L)!\} \\ \text{および } (x_2 L)! / \{(y_2 L)! (y_3 L)!\} \end{array} \quad (20)$$

である。したがって、“C”点に原子A、原子Bを置いて“C-D”bondが正しい分布をもつようにする仕方の数は、(20) 式の2式を掛け合わせた

**Fig.3** An intermediate stage of constructing a two-dimensional square lattice.

$$G_L = \prod_{i=1}^2 \{ (x_i L)! \}^{\alpha_i} / \prod_{i=1}^3 \{ (y_i L)! \}^{\beta_i} = (x)_L / (x-x)_L \quad (21)$$

となる。ここで、便宜上

$$(x)_L = \prod_{i=1}^2 \{ (x_i L)! \}^{\alpha_i}, \quad (x-x)_L = \prod_{i=1}^3 \{ (y_i L)! \}^{\beta_i}$$

と書くことにする。

Ensemble 中では、どの格子点に関しても、格子点をおく置き方の数は G_L に等しいので、 M 個の点を埋めて1つの系を完成させる仕方の数は、全体で $(G_L)^M$ 通りある。したがって、1つの系についての配置の仕方の数は、その $(1/L)$ 乗で与えられる。したがって、1つの系がもつエントロピーは次式で与えられる。

$$S = k \ln G = (M/L) k \ln G_L = M k \left(\sum_{i=1}^2 \alpha_i x_i \ln x_i - \sum_{i=1}^3 \beta_i y_i \ln y_i \right) \quad (22)$$

このようなエントロピー評価方法が、クラスター変分法の基本となっている。なお、系の内部エネルギーがわかれば、上式と組み合わせて自由エネルギーの式を作り、その極小条件から平衡状態での解が得られる。

2.4.2 Betheの近似法 (Pair Approximation Method, QA法)

このモデルを簡単に扱うため、2.4.1と同様な考え方から、二次元正方格子について、まずエントロピーを求めてみる。Betheの方法⁷⁾よりKikuchiの方法⁶⁾がわかりやすいので、ここでは、後者のモデルを用いる。

Fig.3に示す二次元正方格子に、① ② ③点を考え、① ②点までの格子が完成している。すなわち、実線部分については、どのbondも正しい分布をもっているとし、そこに③点を加えるとき、正しい分布をもつように配置する仕方の数を考えてやれば、エントロピーが評価できる。

(i) ③に③をつけて③-③が正しい分布をもつようにする仕方の数 (2.4.1参照) は、次式となる。

$$g = \frac{C}{(x)_L} \frac{C}{(x-x)_L} = x_L / y_L \quad (23)$$

(ii) ③に③をつけて③-③が正しい分布をもつようにする仕

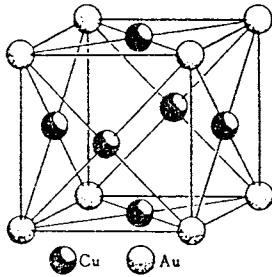


Fig. 4 Crystal structure of Cu_3Au (face-centered cubic lattice).

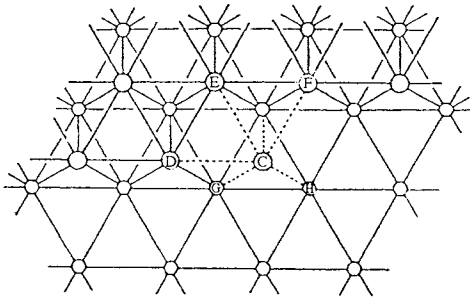


Fig. 5 An intermediate stage of constructing a face-centered lattice.

方の数は、(i) のように求まらない。というのは③-⑤は正しい分布をもつが④-⑥が正しい分布をもっているとは限らないからである。④-⑥が正しい分布をもつ仕方の数は、④-⑥の作り方の数に、このbondが正しい分布をもつ確率をかけてやればよいと考える（この考え方がクラスター変分法の特徴である）。補正因子 Γ は、次のようになる。

$$\Gamma = \left[\frac{D}{\{x\}_L} \right] \left[\frac{D}{\{x-x\}_L} \right] \left[\frac{E}{L! \{x\}_L} \right] = x_L^2 / (y_L L!) \quad (24)$$

(iii) g と Γ をかけることで④点を正しく入れる仕方の数が近似的に求まる。

$$G_L = g \cdot \Gamma = x_L^3 / (y_L^2 L!) \quad (25)$$

したがって、1つの系がもつエントロピーは

$$S = k \ln G = (M/L) k \ln G_L \\ = M k \left(3 \sum_i \alpha_i x_i \ln x_i - 2 \sum_i \beta_i y_i \ln y_i \right) \quad (26)$$

と書ける。

以上の結果を配位数が $2w$ であるような格子の場合に拡張すると⁸⁾

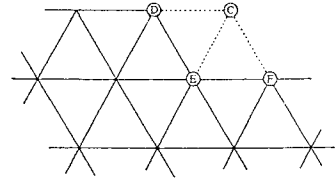


Fig. 6 An intermediate stage of constructing a two-dimensional triangular lattice.

$$G_L = (x_L)^{2w-1} / (y_L)^w (L!)^{w-1} \quad (27)$$

となり、結局エントロピーは

$$S = k (M/L) \ln G_L = M k \left\{ (2w-1) \sum_i \alpha_i x_i \ln x_i - w \sum_i \beta_i y_i \ln y_i \right\} \quad (28)$$

で表される。

ここで、 ϵ_{ij} を i 番目の原子と j 番目の原子間に働く相互作用のエネルギーと考えると（ただし、ここで y_i を y_{ij} と読み変えて）、系のもつ全エネルギーは

$$E = w M \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} y_{ij} \quad (29)$$

となる。(28) 式の S と (29) 式の E を組み合わせることで自由エネルギー関数ができるので、その極小条件から平衡状態での解を得ることができる。この極小条件を求めることは、最終的に連立微分方程式を解くことになり、一般に困難さを伴う。このことに関して、Kikuchi は Natural Iteration 法 (NI 法) と呼ばれる計算方法を提案している⁹⁾。

2.4.3 クラスター変分法 (Cluster Variation Method, CVM 法)

2.3 で述べたブラッギーウィリアムズモデルは、個々の原子間に働く相互作用を無視するという立場をとっており、現実の物質に適用するには限界がある。そこで、短距離規則度を考慮することになるが、その取り入れ方には、多種多様なものがあり、すべてを網羅することは不可能である。ここでは、実在する物質に対して比較的良好に適用され、かなりの成功を収めているクラスター変分法 (CVM 法)⁹⁾ を取り上げる。

CVM 法は、2.4.2 の Bethe の方法をさらに拡張した方法であり、原子同士のかたまり、いわゆるクラスターを考え、このクラスターに対してエントロピー、内部エネルギーを考えるという立場をとる。例として、一番良く研究されている面心立方格子を考える。この結晶構造を Fig. 4 に示す。面心立方格子を扱うのに都合が良く、クラスターとして、四面体 (Fig. 5)、正三角形のクラスター (Fig. 6) を仮定し、前節の場合と同様に、確率を計算する (Table 3 参照)。

Table 3 Probabilities of appearance of configurations of (a) a tetrahedron, (b) a triangle, (c) a bond and (d) a lattice point.

Tetrahedron	Prob.	α_i^*
	x_1	1
	etc. x_2	4
	etc. x_3	6
	etc. x_4	4
	x_5	1

(a)

Triangle	Prob.	β_i^*
	y_1	1
	etc. y_2	3
	etc. y_3	3
	y_4	1

(b)

Bond	Prob.	γ_i^*	ϵ_i^{**}
	z_1	1	$-\epsilon$
	z_2	2	$+\epsilon$
	z_3	1	$-\epsilon$

(c)

atoms	Prob.
	w_1
	w_2

(d)

* α_i , β_i and γ_i indicates the number of different configurations having the same probability.

** ϵ_i is the energy per bond.

今までと同様、実線部分が完成された後、◎点に原子を置いて◎点を含む正四面体、正三角形がそれぞれ正しい原子の分布をもつようにする仕方の数 (G_L) を計算すればエントロピーが求まるはずである。式の詳細は省略するが、 G_L は

$$G_L = z_L {}^6L! / (x_L^2 w_L^5) \quad (30)$$

で表される。したがって、格子点が M 個から成り立っているとすれば、エントロピー S は

$$S = (M/L) k \ln G_L \\ = M k \left[6 \sum_i \gamma_i z_i \ln z_i - 2 \sum_i \alpha_i x_i \ln x_i - 5 \sum_i w_i \ln w_i \right] \quad (31)$$

となる。この系での bond の総数は $(1/2)(12M) = 6M$ となるので、内部エネルギーは

$$E = 6M \sum_i \gamma_i \epsilon_i z_i = 6M \epsilon (4z_2 - 1) \quad (32)$$

と表される。

自由エネルギー関数 $F = E - TS$ が各変数に対し極小となる条件から、系の平衡状態に対する解が得られるが、変数の数が非常に多いので、解くことは相当困難である。Kikuchi は 2.4.2 の場合と同様、NI 法により、この問題を解決している⁹⁾。

2.5 モンテカルロ法 (Monte Carlo Method)²⁾

現在では、計算機の能力が向上し、計算機を物理学の手段として活用する試みが行われている。その中でも確率論を利用して自然現象をとらえようとする研究が最近多くなってきている。ここでは、そのような研究のうちでも、特に有名なモンテカルロ法について簡単に触れる。

モンテカルロ法は、これまでに述べたモデル計算とはかなり異なり、時間的な要素が計算に入ってくる。すなわち、動力学的な面から系の安定状態等を考察しようとする方法である。

モンテカルロ法では、例えば、次のようなアルゴリズムを用いて計算を進める。まずデーモンと呼ばれるエネルギーの出入りを管理する変数を考える。最初デーモンは 0 とおくことが多い。

- (1) 系のエネルギーを一定値に固定し、そのエネルギー値に対応する 1 つの状態 (例えば各格子点に原子 A、原子 B を配置する) を仮定する。
- (2) デーモンのエネルギー E_D を設定する (例えば $E_D = 0$)
- (3) ある格子点で原子 A を原子 B に変化させるような系の局所状態を変化させる操作を行う。
- (4) 生じたエネルギー変化 ΔH を計算する。
- (5) ΔH が負ならば、その変化後の状態を採用し、デーモンのもつエネルギー E_D を $E_D \leftarrow E_D + |\Delta H|$ に設定し直す。その後 (3) にかえる。
- (6) 系のエネルギー変化が正のとき、すなわち $\Delta H > 0$ ならば、 E_D が ΔH よりも大きい場合に限り、その変化を許す。その後、 $E_D \leftarrow E_D - |\Delta H|$ に設定し、新しい状態を採用し、ステップ (3) へ帰る。

概念的には、デーモンは温度計に相当している。また最終的に、デーモンのエネルギーは、ボルツマン分布に従うので、系の温度は

$$P(E_D) \propto \exp(-E_D/kT) \quad (33)$$

から求めることができる。ここで、 $P(E_D)$ は、デーモンが E_D という値をとる確率である。

イジング・モデルに対し、シミュレーションを行った結果の一例を Fig. 7 に示す²⁾。図中に示した“MCS”は、モンテカルロステップと呼ばれ、時間に相当するものであり、アルゴリズムを系全体について何回行ったかを表わす量である。横軸は、 E_D の値 (任意単位) を示し、縦軸は、すべての操作が終了した時点で E_D がどれだけの数あらわれたかを示す。

より一般的には、遷移確率を考慮したモンテカルロ法がある。これは、次のようなアルゴリズムで計算する²⁾。

- (1) 初期状態を設定
- (2) 格子サイトを選ぶ (順繰りでも、ランダム抽出でもよい)

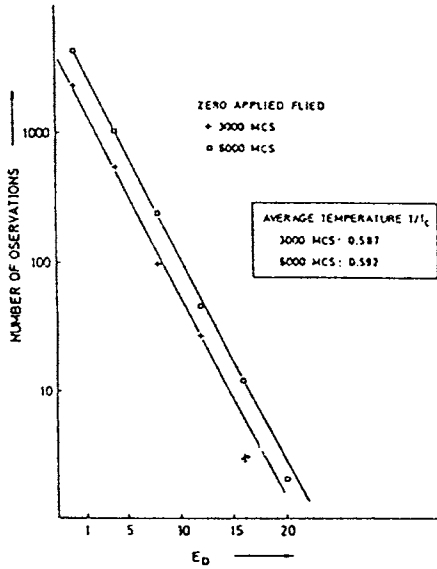


Fig.7 Number of observations against demon energy.

- (3) 遷移確率を適当な関数で計算する
- (4) 乱数を発生させる
- (5) 遷移確率>乱数ならば、選んだサイトの状態を変化させる。
- (6) (5) 以外なら、(2) に返り、格子サイトの合計数だけ作業を行う。

なお、コンピュータのプログラム例は、文献2の巻末に多数掲載されている。

エントロピーの評価方法について、Ma¹⁰⁾ は興味深い方法を提案している。これは、エントロピーを直接評価しようとするものである。エントロピーの定義は

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad (34)$$

であり、 P_i は状態 x_i が起こる確率である。この P_i は、原理的には、ある状態のおこった数を観測の総数で割れば良いが、状態が多い場合には、 P_i が非常に小さくなってしまう。したがって、状態を適当にクラス分けし、それぞれの時間でクラス i に含まれる状態が起こったならば、これをクラス C_i が起こったものとして数えるような操作を行い、状態の起こる頻度を上げなければならない。しかし、どのようなクラス分けが適当であるかはまったく不明である場合が多い。

一般的には、エントロピー、エンタルピーを評価する場合、熱力学関数を積分する方法^{11)・14)} を用いることが多いが、この場合には、基準となるエントロピー等が既知でなければならないこと、また、経路にそってエネルギーを積分する操作等が加わるなどの問題点がある。

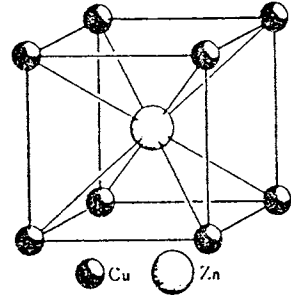


Fig.8 Crystal structure of CuZn (body-centered cubic lattice).

3. 体心立方格子型合金と面心立方格子型合金の秩序—無秩序転移へのモデルの応用

この章では、2.2～2.5 で述べたモデルを最もポピュラーな体心立方格子、面心立方格子に応用する。

3.1 体心立方格子 (BCC) 型合金

この結晶構造は、異種原子同士が互いに8個ずつ取り囲むような構造であり、その結晶構造を Fig.8 に示す。β-CuZn (β-真鍮)、FeCo、FeAl、CuPd などは、この結晶構造をとることが知られている。

最も単純なモデルは、ブラッグーウィリアムズ・モデルである。このモデルは、2.3 における式で、 z (配位数) を8とおいた場合に相当する。 $z=8$ とすれば、エントロピー S と内部エネルギー E は、各々次式

$$S = 2Nk \ln 2 - Nk \{ (1+P) \ln (1+P) + (1-P) \ln (1-P) \} \quad (35)$$

$$E = E_0 + 2NJ'P^2$$

$$(E_0 = 2N(\phi_{AA} + \phi_{BB} + 2\phi_{AB}), J' = 2\phi_{AB} - \phi_{AA} - \phi_{BB}) \quad (36)$$

となる。したがって、平衡状態における規則度 P は

$$4NJ'P + NkT \ln \{ (1+P)/(1-P) \} = 0 \quad (37)$$

を解くことで得られ、転移温度は

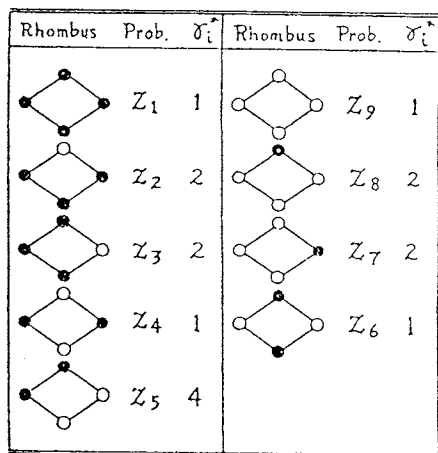
$$T_C = -2J'/k \quad (38)$$

となる。

Bethe の近似モデルを用いる場合には、体心立方格子を二つの副格子に分け、各々の格子で作られる原子対に着目する¹⁵⁾。原子 i が I 格子にある確率を x_i 、II 格子にある確率を u_i で表す。これらの確率 x_i 、 u_i と $i-j$ という原子対を見つける確率 y_{ij} との間には、次式の関係

$$x_i = \sum_j y_{ij}, \quad u_j = \sum_i y_{ij} \quad (39)$$

が成立する。(28) 式の表現を用いると、エントロピー S は



* γ_i indicates the number of different configurations having the same probability.

Fig.9 Diamond-type cluster by Kurata.

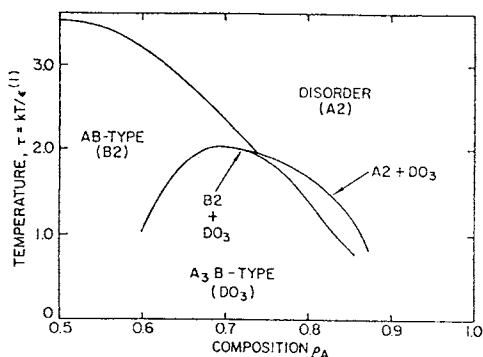


Fig.10 Phase diagram of bcc binary alloys calculated by the tetrahedron approximation of the cluster-variation method. The ratio of the second neighbor interaction potential to the first neighbor potential is 0.5.

$$G_L = \left[\frac{(x_i)^{2w-1}}{\left\{ \frac{(y_{ij})^w}{(L^j)^{w-1}} \right\}} \right] \times \left[\frac{(u_i)^{2w-1}}{\left\{ \frac{(y_{ij})^w}{(L^j)^{w-1}} \right\}} \right] \quad (40)$$

となる。上に、 $2w=8$ を代入し

$$S = kL \left\{ 7 \sum_{i=1}^2 L(x_i) + 7 \sum_{j=1}^2 L(u_j) - 8 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 L(y_{ij}) + 6 \right\} \quad (41)$$

を得る。ここで、 $L(x) = x \ln x - x$ である。

クラスター変分法による検討はあまり行われていないが、Kurataらの方法¹⁶⁾では、クラスターをFig.9に示すような形をとっている。ただし、他の結晶形と比較し、近似の程度はあまり良くなく、クラスター変分法の限界を示している

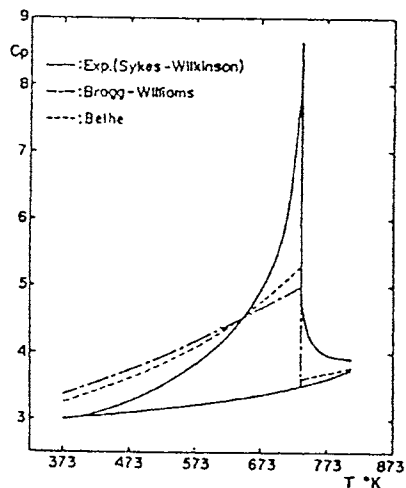


Fig.11 Atomic heat capacity of β brass.

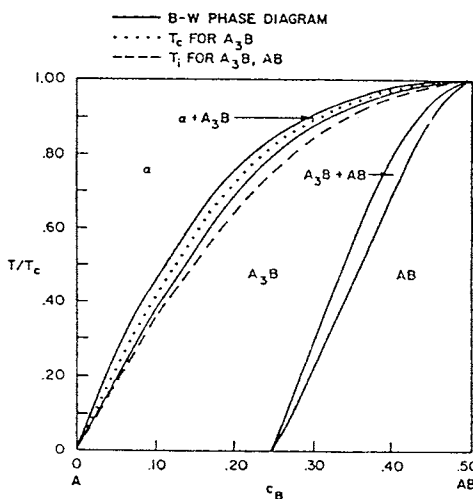


Fig.12 Cu-Au phase diagram calculated according to the Bragg-Williams model.

16)。一方、Kikuchiら^{17), 18)}は、クラスターを四面体にとり、第二近接原子の相互作用を考慮して計算を行っている。しかし、計算式が明記されていないため、その詳細はわからない。計算結果から、彼らはFig.10に示すような状態図を作成している。

AB型置換合金に関する熱容量の実験値と理論値との比較をFig.11に示す。図からわかるように、定性的な説明は、ブラグーウィリアムズ・モデルでは足りている。しかし、Bethe法のように近似を進めることで、転移点以上の熱容量の説明がつくようになる。このことから、転移点を越

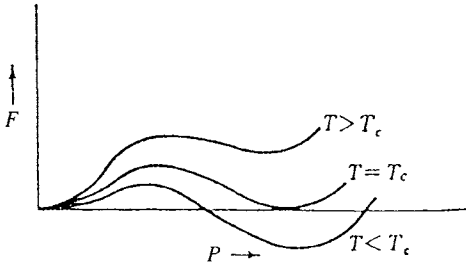


Fig.13 Schematic free energy as a function of the order parameter (P) for AB_3 alloy.

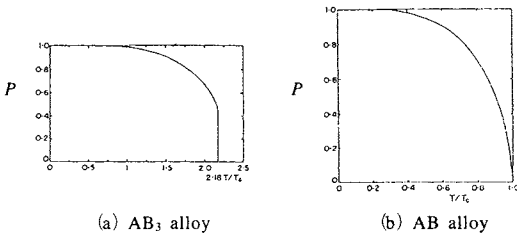


Fig.14 Long-range order parameter (P) vs. the temperature according to the Bragg-Williams approximation.

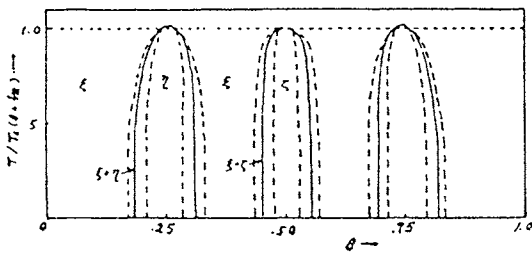


Fig.15 Cu-Au phase diagram calculated by Li²⁰⁾ according to the quasi-chemical theory of Guggenheim (dotted lines). Full lines indicate locus of transition points.

えてもある種の秩序が存在していることがわかる。

3.2 面心立方格子 (FCC) 型合金

Fig.4に示す面心立方格子型合金系は、 A_3B , AB , AB_3 という3種類の規則構造をとることが知られており、Au-Cu系、Ni-Mn系などはその代表例である。この場合においても、3.1と同様なブラッガー-ウィリアムズ・モデルで相図の計算はできるが、Fig.12に示すように、数値的な一致は見られない¹⁹⁾。この系における自由エネルギーを規則度 P の関数で表すと、体心立方格子型合金より多少複雑で、Fig.13

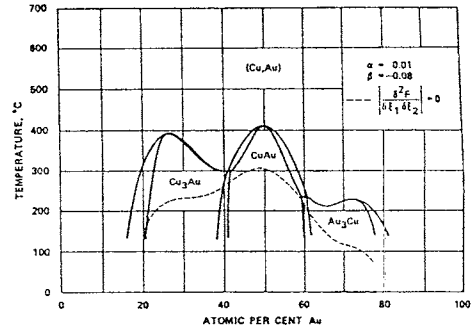


Fig.16 Cu-Au phase diagram according to the CV model in the tetrahedron approximation with Cu-CuCuAu and CuAuAuAu many-body interactions.

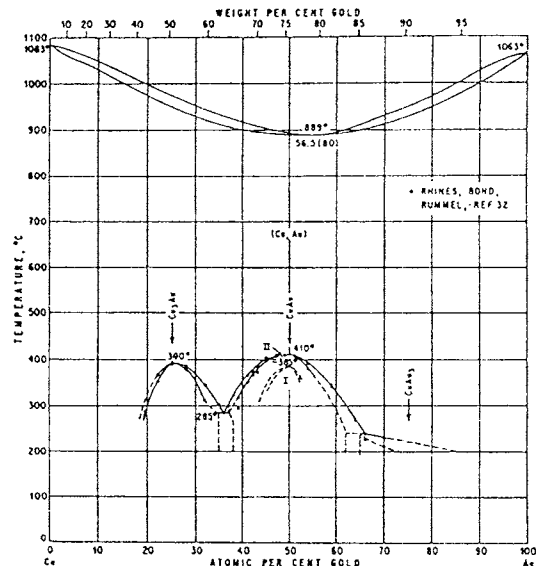


Fig.17 Experimentally determined Cu-Au phase diagram.

に示すように、極小値が二つ存在する。温度が上昇すると、 $P \neq 0$ の方の極小値が上昇し、まず横軸に接する。その後、極小値は、急に $P=0$ のみとなり、 P に関して不連続となる。この面心立方格子の P に関する不連続性は、体心立方格子と比較して著しく異なっている点である (Fig.14)。 P - T の関係が不連続であるため、エネルギーも不連続に変化し、潜熱が発生する。したがって、面心立方格子の転移は一次転移である。

面心立方格子の場合、Li²⁰⁾がBetheの近似法を用いて検討を行っている。Li²⁰⁾はBetheの近似法から自由エネルギーを計算し、それに基づいてFig.15に示すような状態図を

作成している。 A_3B , AB , AB_3 の組成に対応した相の出現を導出しているが、その組成領域は、実際の相図とかなり異なっている。

2.4.3で触れたように、Kikuchiがクラスター変分法を提案し、このモデルを面心立方格子型合金に適用して成功を収めている。クラスター変分法により、作成した状態図(Cu-Au系)をFig.16¹⁹⁾に示す。比較のため、実験から得られた状態図をFig.17に示す。Au₃Cu付近の不一致を除けば、両者は非常に良い一致を示していることがわかる。

文 献

- 1) 例えば, A. Swalin, "Thermodynamics of Solids", John Wiley & Sons, Inc. (1962) .
- 2) D. W. Heerman, "Computer Simulation Methods in Theoretical Physics", (2nd Edition) , Springer-Verlag (1990) .
- 3) W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. London* **A145**, 699 (1934) .
- 4) J. M. Ziman "Models of disorder" (1979) ; 邦訳「ザイマン 乱れの物理学」、丸善 (1982) .
- 5) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", (6th Edition) , Wiley & Sons. Inc. (1986) .
- 6) R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951) .
- 7) H. A. Bethe, *Proc. Roy. Soc. London* **A150**, 552 (1935) .
- 8) R. Kikuchi, *NBS SP.* **496**, 999 (1978) .
- 9) R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* **60**, 107 (1974) .
- 10) S. K. Ma, *J. Stat. Phys.* **26**, 221 (1981) .
- 11) J. P. Hansen and L. Verlet, *Phys. Rev.* **184**, 151 (1969)
- 12) K. Binder, *J. Stat. Phys.* **24**, 69 (1981) .
- 13) K. Binder, *Z. Phys.* **B45**, 61 (1981) .
- 14) T. L. Polgreen, *Phys. Rev.* **B29**, 1468 (1984) .
- 15) H. Sato and R. Kikuchi, *Acta Metall.* **24**, 797 (1976) .
- 16) M. Kurata, R. Kikuchi and T. Watari, *J. Chem. Phys.* **21**, 434 (1953) .
- 17) R. Kikuchi and C. M. van Baal, *Scripta Metall.* **8**, 425 (1974) .
- 18) R. Kikuchi and H. Sato, *Acta Metall.* **22**, 1099 (1974) .
- 19) D. de Fontaine and R. Kikuchi, NBS SP-496, Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics Proceedings of Workshop, 999 (1978) .
- 20) Yin Yuan Li, *J. Chem. Phys.* **17**, 447 (1949) .