

1.9 統計モデルの例：合金の理論

1.9.1 Bragg-Williams 近似

いままでの相転移の理論の最後に、例題として合金の相転移についての Bragg-Williams 近似を扱う。量子力学が始まったところからの問題である。

合金とは2種類以上の金属を混ぜたもので、Cu-Zn 合金、Cu-Au 合金などが典型的なものである。これは温度を下げていくと、結晶格子中で Cu と Zn の位置が住み分けられていく。ある温度で相転移が起こって、配置が秩序化するのである。これを order-disorder 転移という。自由エネルギーが $F = U - TS$ であったから、高温ではエントロピーを得する disorder 相が安定化し、低温ではエネルギーを得する order 相が安定化するのである。

Cu-Zn 合金では体心立方格子を (bcc) 組み、1つの体心に片方の元素たとえば Zn が占め、その周りの立方格子に Cu が占めるようになる。また Cu-Au 合金では面心立方格子 (fcc) を組み、Cu の面と Au の面が交互に並ぶ配置をとる。また、1:3 の合金もあり、Cu₃Au という合金では面心立方格子の立方の頂点に Au、すべての面心に Cu が入るとちょうど元素数が 1:3 となった状態が作れて安定化する。

異種元素が隣り合うとエネルギーが低くなるのである。(もし逆だと、Cu と Zn、Cu と Au の相分離が起こる) これをモデル化して統計力学を議論しよう。

1.9.2 1:1 合金のモデル

bcc 格子の Cu-Zn 合金を考える。2種の元素はなんでもよいので A、B と書く。また bcc 格子中の1つの体心の場所を α サイト、まわりの立方格子の場所を β サイトと呼ぶことにする。bcc 格子では最近接は、必ず α サイトと β サイトの対になっている。もしこの最近接の位置に A が2つ占めていればエネルギーが V_{AA} 、B が2つなら V_{BB} 、A と B が占めていれば V_{AB} というエネルギーを持つとする。異種元素が並ぶとエネルギーが下がるということは

$$2V_{AB} < V_{AA} + V_{BB} \quad (1)$$

を意味する。

さて、この問題を統計的に扱うので、 α サイトに A を見出す確率を p として、内部エネルギーやエントロピーを求めることにする。もしバラバラに分布しているなら $p = 1/2$ である。高温相で 0 になるものを秩序変数としたいので、 $m = 2p - 1$ を秩序変数とすればよいことが後でわかる。

1.9.3 1:1 合金のモデル：内部エネルギー

まず内部エネルギーを求める。それぞれのサイトにそれぞれの元素が来る確率は、 p からすべて決まって、

$$\begin{array}{ll} \alpha \text{ サイトに A} & \cdots p \\ \beta \text{ サイトに A} & \cdots 1-p \end{array} \qquad \begin{array}{ll} \alpha \text{ サイトに B} & \cdots 1-p \\ \beta \text{ サイトに B} & \cdots p \end{array} \quad (2)$$

である。この情報から内部エネルギーを求めると、たとえば隣同士が AA となる確率は $p(1-p)$ だから

$$U = \frac{Nz}{2} V_{AA} p(1-p) + \frac{Nz}{2} V_{BB} p(1-p) + \frac{Nz}{2} V_{AB} \{p^2 + (1-p)^2\} \quad (3)$$

となる。ここですべての格子点の数を N 、各格子点から最近接のサイトの数を z とした。そうすると、最近接の対の数は、2回重複して数えることを考慮して $Nz/2$ 個であることに注意。bcc の場合は $z = 8$ である。

この内部エネルギーの式のカッコをほどくと、 p^2 の係数と p の係数が同じになるので、平方完成などを行うと

$$U = \frac{Nz}{2} \left\{ (2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}) \left(p - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4}(V_{AB} + V_{AA} + V_{BB}) \right\} \quad (4)$$

となる。

$2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}$ が現れるのは以下の理由である。1次元で考えて A-B-A-B と元素が並んでいればエネルギーは $3V_{AB}$ である。これが、真ん中の B-A が入れ替わって A-A-B-B となるとエネルギーは $V_{AA} + V_{AB} + V_{BB}$ となる。この両者のエネルギー差が $2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}$ となっている。このため、AB が交互に並んだ場合のエネルギー利得が $2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB} < 0$ なのである。

符号が紛らわしくないように $2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB} \equiv -v$ と置けば内部エネルギーは（最後の定数項を除いて）

$$U = -\frac{v}{2}Nz \left(p - \frac{1}{2} \right)^2 \quad (5)$$

となる。これは実は $v \leftrightarrow J, p - 1/2 \leftrightarrow m$ と対応づけると 5 章? でやったイジングモデルの平均場でのエネルギー

$$U = -\frac{J}{2}Nzm^2 \quad (6)$$

とまったく同じエネルギーになっていることがわかる。等価なモデルになる理由は以下の通りである。もし A 元素がいる状態を \uparrow の状態、B 元素がいる状態を \downarrow の状態と考えれば、AA または BB の組み合わせ（今の場合は同じエネルギー）は、同じ向きのスピン $1/2$ が隣り合っているということで $-J/4$ のエネルギーを持つ。逆に AB の組み合わせのときは逆向きスピンが隣り合っているので $+J/4$ のエネルギーを持つ。この差をとると $2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB} = J$ となるので、ちょうどイジングモデルの J が今の v になるのである。（符号が逆であることに気付いたと思うが、反強磁性のイジングモデルに対応する）

1.9.4 1:1 合金のモデル：エントロピーと自由エネルギー

次にエントロピーは、A と B の配置の仕方が何通りあるかで計算することにする。上の確率 p を用いれば、 $N/2$ 個ある α サイトには $Np/2$ 個の A 元素がいて、残りは $N(1-p)/2$ 個の B 元素がいる。逆に β サイトには $N(1-p)/2$ 個の A 元素がいて、 $Np/2$ 個の B 元素がいる。

この配置の場合の数は

$$W = \frac{N}{2} C_{\frac{Np}{2}} \times \frac{N}{2} C_{\frac{Np}{2}} \quad (7)$$

である。これからエントロピーは（いつもの Stirling の公式を使って）

$$\begin{aligned} S &= 2k_B \ln \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left(\frac{Np}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}(1-p)\right)!} \\ &= 2k_B \left[\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} - \left(\frac{Np}{2}\right) \ln \left(\frac{Np}{2}\right) + \frac{N}{2}p - \left\{ \frac{N}{2}(1-p) \right\} \ln \left\{ \frac{N}{2}(1-p) \right\} + \frac{N}{2}(1-p) \right] \\ &= -k_B N [p \ln p + (1-p) \ln(1-p)] \end{aligned} \quad (8)$$

こうして自由エネルギーが求まり

$$F = -\frac{v}{2}Nz \left(p - \frac{1}{2} \right)^2 + k_B T N [p \ln p + (1-p) \ln(1-p)] \quad (9)$$

p のまま計算していても同じであるが、イジングモデルとの対応から「磁気モーメント」で書くとし便利である。A 元素が \uparrow で確率 p 、B 元素が \downarrow で確率 $1-p$ とするので、磁気モーメントの期待値は

$$m = \frac{1}{2}p - \frac{1}{2}(1-p) = p - \frac{1}{2} \quad (10)$$

であり、これが前に予想していた「秩序変数」になっている。この秩序変数で自由エネルギーを書くと

$$F = -\frac{v}{2}Nzm^2 + k_B TN \left[\left(m + \frac{1}{2}\right) \ln \left(m + \frac{1}{2}\right) + \left(m - \frac{1}{2}\right) \ln \left(m - \frac{1}{2}\right) \right] \quad (11)$$

となって対称的な形になる。

最後にまだ決まっていない p の値、または m の値を決める必要がある。このためには自由エネルギー F を最小にするような m を求めればよい。そのため F を m で偏微分して 0 とおくことにより、

$$\frac{\partial F}{\partial m} = 0 \quad \rightarrow \quad -vNzm + k_B TN \ln \left(\frac{\frac{1}{2} + m}{\frac{1}{2} - m} \right) = 0 \quad (12)$$

これを整理すると

$$m = \frac{1}{2} \tanh \frac{vzm}{2k_B T} \quad (13)$$

を得る。これは平均場近似の自己無撞着方程式と全く同じである。 $(J$ の代わりに v が入っている) したがって相転移温度は

$$T_c = \frac{vz}{4k_B} \quad (14)$$

であり、他の物理量も以前求めたものと同じようになることがわかる。

1.9.5 自由エネルギーの解釈

以前の平均場近似と異なり、今回は内部エネルギーとエントロピー項を独立に計算している。そこで Landau の理論と同じように、 $T = T_c$ 近傍で秩序変数 m が小さいとして、自由エネルギーを m に関してテイラー展開してみよう。

エントロピーの項は m の奇関数であることがわかる。丁寧に \ln のテイラー展開をしていくと、

$$S = -\ln 2 + 2m^2 + \frac{4}{3}m^4 + \dots \quad (15)$$

となることがわかる。これを自由エネルギーの表式に代入すると

$$F = -k_B TN \ln 2 + 2k_B N \left(T - \frac{vz}{4k_B} \right) m^2 + \frac{4}{3} k_B TN m^4 \quad (16)$$

が得られることがわかる。この形は Landau 理論で仮定された自由エネルギーと同じである。つまり m^2 の項の係数が $T = T_c = vz/4k_B$ を境に符号が代わり、その温度近傍では m^4 の係数は正である、というものである。

このように Bragg-Williams 近似で得られる自由エネルギーは Landau 自由エネルギーと良い対応がある。とくに m^2 の項の係数をみると、温度 T に比例する項はエントロピーに由来するものであり、もう 1 つの $vz/4k_B$ の項は内部エネルギーに由来するものであることが一目瞭然である。つまり、Landau 理論で比較的勝手に仮定した m^2 の項の係数は、少なくともこのモデルにおいては、エントロピーと内部エネルギーの拮抗によるものであり、非常に妥当な仮定であったということが納得できる。高温ではエントロピーからの寄与が打ち勝ち、 m^2 の項の係数は正、逆に低温では内部エネルギーからの寄与が打ち勝って、 m^2 の項の係数が負になるのである。

1.9.6 1:3 合金のモデル：レポート課題 4

ほぼ同じであるが、練習問題として 1:3 合金のモデルを考えよう。想定している物質は Cu_3Au であり、結晶格子としては面心立方格子 (fcc) を考える。

低温では fcc の立方体の頂点 (α サイト) に Au がきて、面心のサイト (β サイト) には Cu がくる。面心のサイトは立方体の頂点サイトのちょうど 3 倍あるので、ぴったり収まるようになっている。この場合に、今までの bcc での 1:1 合金と同じように計算してみよう。

まず以前と同様に、 α サイトに A を見出す確率を p とし、内部エネルギーやエントロピーを求めることにする。すべての格子点の数を N とすると α サイトは $N/4$ 個、 β サイト (面心の位置) は $3N/4$ 個、A 元素は $N/4$ 個、B 元素は $3N/4$ 個あることに注意する。このようにサイト数が違うときは、確率で考えるよりも、それぞれのサイトにそれぞれの元素が来る元素の全数を考えないといけない。実際、全数は

$$\begin{array}{ll} \alpha \text{ サイトに A} & \cdots \text{全数は } \frac{N}{4}p \text{ 個} \\ \beta \text{ サイトに A} & \cdots \text{全数は残りの } \frac{N}{4}(1-p) \text{ 個} \end{array} \quad \begin{array}{ll} \alpha \text{ サイトに B} \cdots \text{全数は } \frac{N}{4}(1-p) \text{ 個} \\ \beta \text{ サイトに B} \cdots \text{全数は残りの } \frac{3}{4}N - \frac{N}{4}(1-p) \text{ (個)} \end{array}$$

である。このことから確率は

$$\begin{array}{ll} \alpha \text{ サイトに A} & \cdots p \\ \beta \text{ サイトに A} & \cdots \frac{1}{3}(1-p) \end{array} \quad \begin{array}{ll} \alpha \text{ サイトに B} \cdots 1-p \\ \beta \text{ サイトに B} \cdots 1 - \frac{1}{3}(1-p) \end{array} \quad (18)$$

次に内部エネルギーを求めるときには最近接サイトの種類も考慮しなければならない。fcc では最近接の数は各サイトに対して $z = 12$ あるが、 α サイト- β サイトの組み合わせは、 β サイトが $N/4$ 個あることから $Nz/4$ だけある。このほかに β サイト- β サイトの組み合わせの最近接の対もあって、この数を慎重に数えるとやはり $Nz/4$ だけあることがわかる。(このあたりは、ここで文章で書いても分かりづらいので、レポートを書くときに各自慎重に考えて納得せよ。)

このことを考慮すると、最近接同士が AA となる場合も α サイト- β サイトの組み合わせで隣となっている場合と、 β サイト- β サイトの組み合わせで隣となっている場合の両方を考えないといけない。レポートでは、このことをやはり慎重に考慮して内部エネルギーを計算せよ。答えは

$$U = -\frac{vNz}{18} \left(p - \frac{1}{4} \right)^2 + \text{constant 項} \quad (19)$$

となるはずである。

秩序変数としては、 α サイトにいる A 元素はスピン $1/2$ を持つとし、 α サイトにいる B 元素はスピン $-1/6$ を持つとする。B 元素は数が 3 倍あるので、スピンは (quark ではないが) A 元素の $1/3$ と考えているのである。こう考えると α サイトの磁気モーメントの期待値は

$$m = \frac{1}{2}p - \frac{1}{6}(1-p) = \frac{2}{3} \left(p - \frac{1}{4} \right) \quad (20)$$

ということになる。

レポートではこの秩序変数 m を用いて書くと (たぶん) きれいにまとまるはずである。こうして、内部エネルギーとエントロピーを評価し、1:1 合金のときと同じように相転移を議論せよ。

「ヒント: Landau 理論と同じように m で自由エネルギーを展開せよ。今度は m について偶関数とは限らない結果となる。」

「ヒント: その 2、講義の途中でおこなった Landau 理論にもとづく 1 次相転移の議論を思い出せ」