

CVM

京都大学工学研究科材料工学科 西谷滋人*

平成 14 年 7 月 8 日

1 基礎

熱力学量を求める場合にボルツマンの関係に現れる重率 W をどのように計算するかが問題となる。クラスター変分法 (cluster variational method: CVM) はこれを近似的に求める手法で、良い結果を与えることが知られている。系の全エネルギーが二体相互作用で求まるといふ単純な近似モデルをもちいて、CVM の考え方を見ておこう。

1.1 エネルギーの表式：2 体相互作用近似

系には A 原子, B 原子の 2 種があると考え, $i = 1, 2$ をそれぞれ指定する。系のエネルギーは以下の表式で与えられる;

$$E = \omega N \sum_{i,j} \epsilon_{ij} y_{ij} \quad (1)$$

ここで ω は配位数の $1/2$, ϵ_{ij} は $i-j$ 間の相互作用エネルギー, y_{ij} は近接格子対の割合である。ここで導入した近接格子対の割合 y_{ij} は, それぞれの原子種の濃度 x_i と縮小の関係 (reduction relation)

$$x_i = \sum_j y_{ij} \text{ or } x_j = \sum_i y_{ij} \quad (2)$$

が成立する。また各格子点が統計的に等価 (equivalent) な場合には

$$y_{ij} = y_{ji} \quad (3)$$

が成立する。 x_i と y_{ij} はそれぞれの粒子, 粒子対の割合であるので, 次の規格化条件 (normalized condition)

$$1 = \sum_i x_i = \sum_{i,j} y_{ij} \quad (4)$$

が成立する。

1.2 配置の数：相関補正因子

つぎに配置の数を求める。 Nx_i 個の i 種原子を N 個の格子点の上に相互の関係なく配置する。この配置の数は

$$W_{\text{pt}} = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{\prod_i (Nx_i)!} \quad (5)$$

*計算材料学資料：菊池良一, 毛利哲雄, クラスター変分法 [材料物性論への応用], 森北出版, 1997) の抜粋

で与えられる．

N 個の格子点に互いに無関係に x_i の割合で A,B を配置しただけでは格子対についての条件 y_{ij} を満たしていない．その条件を満足させるためには W_{pt} に補正の因子 $(G_{\text{pair}})^\omega$ を掛けて、配置の数 W を

$$W = W_{\text{pt}}(G_{\text{pair}})^\omega \quad (6)$$

と書く．この G_{pair} を相関補正因子 (correlation correction factor) と呼ぶことにする．その導出は後で示すが、

$$G_{\text{pair}} = \frac{(\prod_i (Nx_i)!)^2}{\prod_i (Ny_{ij})!N!} \quad (7)$$

である．こうして CVM の対近似での配置の数

$$W = \frac{(\prod_i (Nx_i)!)^{2\omega-1}}{(\prod_i (Ny_{ij})!)^\omega (N!)^{\omega-1}} \quad (8)$$

を得る．スターリングの近似を用いるとエントロピー $S = k \ln W$ は

$$S = kN \left[(2\omega - 1) \sum_i L(x_i) - \omega \sum_{i,j} L(y_{ij}) + (\omega - 1) \right] \quad (9)$$

と導かれる．ここで関数 $L(x) = x \ln x - x$ である．このエントロピーの表式は対近似の範囲でのものである．多成分系の場合にもそのまま使える．

1.3 グランド・ポテンシャルの極小化

開いた系の平衡状態ではグランド・ポテンシャル Ω

$$\Omega \equiv E - TS - \sum_i \mu_i N_i \quad (10)$$

が最小値をとる．統計力学でよく使うラグランジュ定数を使った変分法で最小値を求める．前節までで求めた式を代入すると

$$\Omega = \omega N \sum_{i,j} \epsilon_{ij} y_{ij} - kTN \left[(2\omega - 1) \sum_i L(x_i) - \omega \sum_{i,j} L(y_{ij}) + (\omega - 1) \right] - \sum_i \mu_i N_i \quad (11)$$

である．少し変形すると

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{\beta\Omega}{N} = \beta\omega \sum_{i,j} \epsilon_{ij} y_{ij} - \frac{2\omega - 1}{2} \left[\sum_i L(x_i) + \sum_j L(x_j) \right] \\ &\quad + \omega \sum_{i,j} L(y_{ij}) - (\omega - 1) - \frac{1}{2}\beta \left(\sum_i \mu_i x_i + \sum_j \mu_j x_j \right) + \beta\lambda \left(1 - \sum_{i,j} y_{ij} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

が得られる．ここで $\beta = 1/kT$ 、最後の $\beta\lambda$ 項は y_{ij} の規格化条件をラグランジュ定数を使って書き加えたものである．

Ψ は y_{ij} の関数であるので、平衡状態は T, μ_i を一定として y_{ij} について極小として求められる．微分すると

$$\frac{\partial \Psi}{\partial y_{ij}} = \beta\omega \epsilon_{ij} - \frac{2\omega - 1}{2} \ln(x_i x_j) + \omega \ln y_{ij} - \frac{1}{2}\beta(\mu_i + \mu_j) - \beta\lambda = 0 \quad (13)$$

であるが、これは

$$y_{ij} = \exp \left[\frac{\beta\lambda}{\omega} - \beta\epsilon_{ij} + \frac{\beta}{2\omega}(\mu_i + \mu_j) + \frac{2\omega - 1}{2\omega} \ln(x_i x_j) \right] \quad (14)$$

と変形できる。これを x_i, y_{ij} の拘束条件とともに解けば良い。

1.4 NIM

これらの式は一見複雑であるが、結局は一般的な連立方程式であり、Newton 法などの数値計算で解ける。しかし、CVM では自然逐次法 (Natural iteration method: NIM) と呼ばれる手法が一般的に使われる。これは変数の数に制限がなく、収束が保証されている CVM に適した方法である。

1:初期値 最初に x_i の初期値 x_i^{in} を適当な方法で与える。条件は、すべて正で 0 は避ける。規格化は無くてもよい。

2: y_{ij} y_{ij} から規格化因子を除いた値を求める

$$y_{ij} \exp \left(-\frac{\beta\lambda}{\omega} \right) = \exp \left[-\beta\epsilon_{ij} + \frac{\beta}{2\omega}(\mu_i + \mu_j) + \frac{2\omega - 1}{2\omega} \ln(x_i^{\text{in}} x_j^{\text{in}}) \right] \quad (15)$$

3:規格化 規格化の条件に入れて $\exp(-\beta\lambda/\omega)$ を求める

$$\exp \left(-\frac{\beta\lambda}{\omega} \right) = \sum_{i,j} y_{ij} \exp \left(-\frac{\beta\lambda}{\omega} \right) \quad (16)$$

4: y_{ij} 再計算 y_{ij}^{out} を求める

$$y_{ij}^{\text{out}} = \left[y_{ij} \exp \left(-\frac{\beta\lambda}{\omega} \right) \right] \div \exp \left(-\frac{\beta\lambda}{\omega} \right) \quad (17)$$

5: x_i

$$x_i^{\text{out}} = \sum_{i,j} y_{ij}^{\text{out}} \quad (18)$$

6:ループ 以後収束するまで 2 以降を繰り返す。

2 計算

Maple で実際に計算する場合の一例を紹介する。これは spinodal な相互作用をもった系の高温での λ を求めたものである。

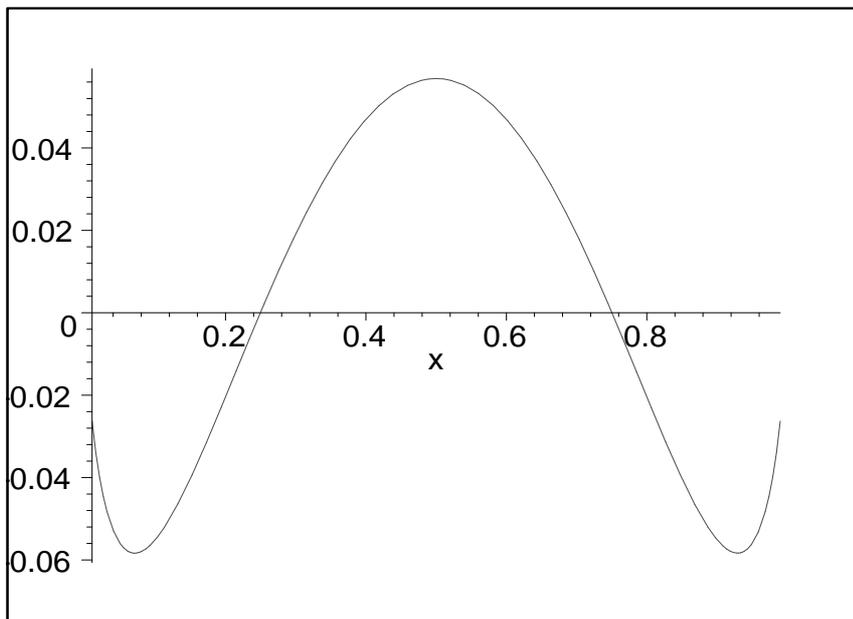
```
> restart;
> with(plots):
> y_ij:=proc(i,j)
> exp(-beta*e[i,j]+1/2/omega*beta*(mu[i]+mu[j])+(2*omega-1)/2/omega*ln(x
> [i]*x[j]));
> end;
```

Warning, the name changecoords has been redefined

```

y_ij := proc(i, j)
  exp(-beta * e_{i, j} + 1/2 * beta * (mu_i + mu_j)/omega + 1/2 * (2 * omega - 1) * ln(x_i * x_j)/omega)
end proc
> Omega:=3;
> G:=x->x*(1-x)*Omega+(x*ln(x)+(1-x)*ln(1-x));
      Omega := 3
      G := x -> x(1-x)Omega + x ln(x) + (1-x) ln(1-x)
> plot(G(x), x=0.01..0.99);

```



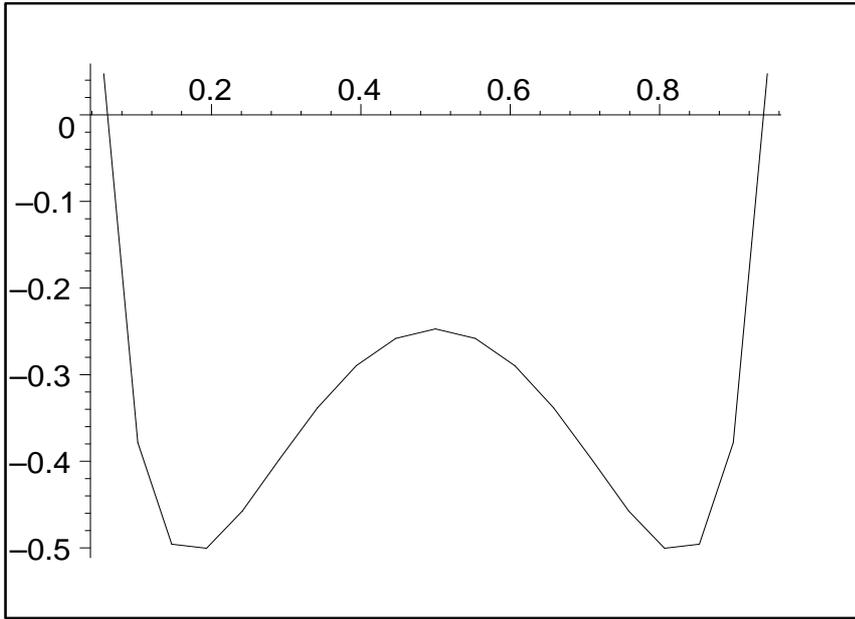
```

> G_mu:=(x, x0)->subs(t=x0, diff(G(t), t))*(x-x0)+G(x0);
      G_mu := (x, x0) -> subs(t = x0, \frac{\partial}{\partial t} G(t))(x - x0) + G(x0)
> plot({G_mu(0.01, x), G_mu(0.99, x)}, x=0.01..0.99);

```



```
> n_i:=2;
> results:=[];
> for mu_i from 1 to nops(mu_in) do
> x:=array( 1..n_i,x_in[mu_i]);
> mu:=array(1..n_i,mu_in[mu_i]);
> y:= array(1..n_i,1..n_i, [ [0,0],[0,0] ] ):
> lambda:=100000;
> lambda_old:=0;
> while abs(lambda_old-lambda)>0.01 do
> lambda_old:=lambda;
> y_total:=0:
> for i from 1 to n_i do
> for j from 1 to n_i do
> y[i,j]:=y_ij(i,j);
> y_total:=y_total+y[i,j];
> od;od;
> for i from 1 to n_i do
> for j from 1 to n_i do
> y[i,j]:=y[i,j]/y_total;
> od;od;
> for i from 1 to n_i do
> x[i]:=0;
> for j from 1 to n_i do
> x[i]:=x[i]+y[i,j];
> od;od:
> lambda:=-ln(y_total)*omega/beta:
> #print(mu,lambda,x);
> od:
> #results:=[op(results),[x[1],lambda+(mu[1]*x[1]+mu[2]*(1-x[1]))]];
> results:=[op(results),[x[1],lambda]];
> od:
      n_i := 2
      results := []
> listplot(results);
```



> #results;

3 相関補正因子の導出

3.1 対近似

相関補正因子の導出を見る．まず，点近似での配置の数の数え方を思い出そう． N 個のサイトに i 原子が x_i の濃度で入っているものとする．このような系の場合の数は

$$W_{\text{pt}} = \frac{N!}{\prod_i N x_i!} \quad (19)$$

である．

これ以降では階乗の積がたびたび現れるので

$$\begin{aligned} \{\text{Point}\}_N &= \prod_i (N x_i)! \\ \{\text{Pair}\}_N &= \prod_i \prod_j (N y_{ij})! \end{aligned} \quad (20)$$

と表記する．

次に点の対よりなる系を考え，対の種類 ij の分布の割合を y_{ij} とすると，その場合の数は

$$W_{\text{pair}} = \frac{N!}{\prod_i \prod_j (N y_{ij})!} = \frac{N!}{\{\text{Pair}\}_N} \quad (21)$$

である．これを少し違った作り方で考える．まず， $N x_i^{(1)}$ の割合で対の左の点を埋め，次に $N x_j^{(2)}$ の割合で右の点を埋める．この右と左の点にはなんら相関がないとすると，この場合の数は

$$W_{\text{pt}}^{(1)} W_{\text{pt}}^{(2)} = \frac{N!}{\prod_i (N x_i^{(1)})!} \frac{N!}{\prod_j (N x_j^{(2)})!} = \frac{(N!)^2}{\{\text{Pt}^{(1)}\}_N \{\text{Pt}^{(2)}\}_N} \quad (22)$$

である．2点に相関があるとすると上の2つの式を補正しなければならない．ここで相関補正因子 G_{pair} を導入すると

$$W_{\text{pair}} = W_{\text{pt}}^{(1)} W_{\text{pt}}^{(2)} G_{\text{pair}} \quad (23)$$

と考えればいいことが分かる．すると

$$G_{\text{pair}} = \frac{\{\text{Pt}^{(1)}\}_N \{\text{Pt}^{(2)}\}_N}{\{\text{Pair}\}_N N!} \quad (24)$$

となる．多くの場合，点(1)と(2)は等価であるので，

$$G_{\text{pair}} = \frac{(\{\text{Pt}\}_N)^2}{\{\text{Pair}\}_N N!} \quad (25)$$

が最終的に得られる．

4 高次クラスター

4.1 クラスタ展開法

一般に原子間の相互作用を三角形，四面体，八面体等の多角形，多面体を用いて展開することが可能である．このようなエネルギーの求め方をクラスター展開法と称する．これによって広い組成範囲で構造が違っても微妙なエネルギー差を記述することが可能である．

i 体クラスターの有効相互作用エネルギーを v_i とすると，ある相 m の全エネルギーは

$$E^{(m)} = \sum_i v_i \xi_i^{(m)} \quad (26)$$

と表現できる．ここで ξ は相関関数と呼ばれ，相の原子配置にともなって特定の値をとる．この式は m 次のベクトルと行列の積とみなせる．各相のエネルギーが第一原理計算によって求まっている場合，有効相互作用エネルギーは，相関関数の逆行列によって，

$$\begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \xi_1^{(1)} & \xi_2^{(1)} & \cdots & \xi_i^{(1)} \\ \xi_1^{(2)} & \xi_2^{(2)} & \cdots & \xi_i^{(2)} \\ \vdots & & \ddots & \\ \xi_1^{(m)} & \xi_2^{(m)} & \cdots & \xi_i^{(m)} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} E^{(1)} \\ E^{(2)} \\ \vdots \\ E^{(i)} \end{bmatrix} \quad (27)$$

と求めることができる．この手法は CVM との組み合わせでよく使われるが，一般的に成立する．

4.2 高次の相関補正因子

三角形，四面体，八面体をした格子を考えても同じようにして相関補正因子が得られる．これらの間には前節で見たのと同じ，reduction relation, normalized relation が存在する．したがって，それらの多角形，多面体を持ちいて場合の数を，ひいてはエントロピーを陽に書き出すことができる．いくつかの結果だけを書くと，

3 角格子

$$W = W_{\text{pt}}^{(1)} W_{\text{pt}}^{(2)} W_{\text{pt}}^{(3)} G_{\text{pair}}^{(1,2)} G_{\text{pair}}^{(2,3)} G_{\text{pair}}^{(3,1)} G_{\text{triangle}} \\ = \frac{N!}{\prod_{i,j,k} (N Z_{ijk})!} \quad (28)$$

より、3 角形のすべての長さが等しく、点が等価であるとする

$$G_{\Delta} = \frac{(\{\text{Pair}\}_N)^3 N!}{\{\Delta\}_N (\{\text{Pt}\}_N)^3} \quad (29)$$

4 面体近似 fcc では正 4 面体が基本格子となり、エントロピーは

$$\exp\left(\frac{S}{k}\right) = \frac{(\{\text{Pair}\}_N)^6 N!}{(\{\text{Pt}\}_N)^5 (\{\text{Tetra}\}_N)^2} \quad (30)$$

bcc では第 2 近接格子点間の相互作用を取り入れるときには 4 面体を基本クラスターとする必要があり、

$$\exp\left(\frac{S}{k}\right) = \frac{(\{\text{Tri}\}_N)^{12} \{\text{Pt}\}_N}{(\{\text{Tetra}\}_N)^6 (\{\text{1st n Pair}\}_N)^4 (\{\text{2nd n Pair}\}_N)^3} \quad (31)$$

である。

また、NIM への導入も同じ考え方で導ける。