CVM におけるエントロピーの導出

by T. Koyama

１．エントロピーの定義

エントロピーは次のように定義される。

$$S = k_B \ln W, \quad \text{or} \quad W = \exp(S / k_B)$$

したがって、エンチロピーの導出については、結局、場合の数Wをいかに求めるかが問題となる。

（１）点近似

$$\begin{matrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots & \bullet \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \cdots & L \end{matrix}$$

L 通りの平均＝アンサンブル
これは、１つの格子点を見続けた場合の時系列を平均すると考えれば理解しやすい。その場合Lは時間を意味することになる。

さて場合の数は、

$$W_{pt} = \frac{L!}{(Lx_1)!(Lx_2)!(Lx_3)!\cdots\cdots} = \frac{L!}{\prod_i (Lx_i)!} \equiv \frac{L!}{\{\cdot\}_L} \tag{1}$$

と計算される。次に、この１点を空間に拡張し、N 点にしよう。

W_{pt}^T：N 個の格子点からなる系の点近似におけるアンサンブル

とすると、時空全体(N 個の格子点のL時間分)の場合の数は、

$$W_{pt}^T = \left(\frac{L!}{\{\cdot\}_L} \right)^N \tag{2}$$

にて与えられる。簡単のため２成分系を考え、式(1)において$i = 1,2$ とすると、配置のエントロピーは、

$$\begin{aligned} k_B \ln W_{pt}^T &= k_B \ln \left(\frac{L!}{\{\cdot\}_L} \right)^N \\ &= N k_B \left[\ln L! - \ln(Lx_1)! - \ln(Lx_2)! \right] \\ &\cong N k_B \left[L \ln L - L - Lx_1 \ln(Lx_1) + Lx_1 - Lx_2 \ln(Lx_2) + Lx_2 \right] \\ &= N k_B \left[L(1 - x_1 - x_2) \ln L - L(1 - x_1 - x_2) - L\{x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)\} \right] \\ &= -LN k_B \{x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)\} \\ &= -N_{Av} k_B \{x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)\} \\ &= -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned} \tag{3}$$

と計算される。ここで、$x_1 + x_2 = 1$、およびアボガドロ数$N_{Av} = NL$である。

２．相関を考慮した場合のエントロピーの表現

（１）W_{pair} :pair の場合数

pair の場合数は、

$$W_{pair} = \frac{L!}{\prod_{i,j}(Ly_{ij})!} \equiv \frac{L!}{\{-\}_L} \tag{4}$$

にて与えられる。ここで、相関 G_{pair} を導入すると、 G_{pair} は

$$W_{pair} = W_{pt}W_{pt}G_{pair} = \frac{L!}{\{-\}_L} \tag{5}$$

にて定義される。これより G_{pair} は式(1)を用いて、

$$G_{pair} = \frac{W_{pair}}{W_{pt}W_{pt}} = \frac{L!}{\{-\}_L}\frac{\{\cdot\}_L}{L!}\frac{\{\cdot\}_L}{L!} = \frac{\{\cdot\}_L^2}{L!\{-\}_L} \tag{6}$$

と計算される。

（２）W_{tri} :三角クラスターの場合数

三角クラスターの場合数は、

$$W_{tri} = \frac{L!}{\prod_{i,j,k}(Lw_{ijk})!} \equiv \frac{L!}{\{\Delta\}_L} \tag{7}$$

にて与えられる。ここで、相関 G_{tri} を導入すると、 G_{tri} は

$$W_{tri} = (W_{pt})^3(G_{pair})^3G_{tri} = \frac{L!}{\{\Delta\}_L} \tag{8}$$

にて定義される。これより G_{tri} は式(1)(6)を用いて、

$$G_{tri} = \frac{W_{tri}}{(W_{pt})^3(G_{pair})^3} = \frac{L!}{\{\Delta\}_L}\left(\frac{\{\cdot\}_L}{L!}\right)^3\left(\frac{L!\{-\}_L}{\{\cdot\}_L^2}\right)^3 = \frac{L!\{-\}_L^3}{\{\cdot\}_L^3\{\Delta\}_L} \tag{9}$$

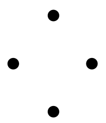
と計算される。

（３）W_{tet} :四面体の場合数

四面体クラスターの場合数は、

$$W_{tet} = \frac{L!}{\prod_{i,j,k,l}(Lz_{ijkl})!} \equiv \frac{L!}{\{\lhd\rhd\}_L} \tag{10}$$

にて与えられる。ここで、相関G_{tet}を導入すると、G_{tet}は



$$W_{tet} = (W_{pt})^4 (G_{pair})^6 (G_{tri})^4 G_{tet} = \frac{L!}{\{\lhd\rhd\}_L} \tag{11}$$

にて定義される。これよりG_{tet}は式(1)(6)(9)を用いて、

$$G_{tet} = \frac{W_{tet}}{(W_{pt})^4 (G_{pair})^6 (G_{tri})^4} = \frac{L!}{\{\lhd\rhd\}_L} \left(\frac{\{\cdot\}_L}{L!}\right)^4 \left(\frac{L!\{-\}_L}{\{\cdot\}_L^2}\right)^6 \left(\frac{\{\cdot\}_L^3\{\Delta\}_L}{L!\{-\}_L^3}\right)^4 = \frac{\{\cdot\}_L^4\{\Delta\}_L^4}{L!\{-\}_L^6\{\lhd\rhd\}_L} \tag{12}$$

と計算される。

３．四面体近似のエントロピー表記の例（**fcc** の場合）

Nの格子点より構成される fcc を考慮する。fcc では、

点数　　：N
対数　　：$6N$ （配位数 12→ 12/2=6）
三角数　：$8N$ （単位胞中の８面体の三角表面数に等しい）
四面体数：$2N$

であるので、四面体近似における原子配置の場合の数W_{tet}^Tは、式(1)(6)(9)(12)より、

$$\begin{aligned}
W_{tet}^T &= (W_{pt})^N (G_{pair})^{6N} (G_{tri})^{8N} (G_{tet})^{2N} \\
&= \left(\frac{L!}{\{\cdot\}_L}\right)^N \left(\frac{\{\cdot\}_L^2}{L!\{-\}_L}\right)^{6N} \left(\frac{L!\{-\}_L^3}{\{\cdot\}_L^3\{\Delta\}_L}\right)^{8N} \left(\frac{\{\cdot\}_L^4\{\Delta\}_L^4}{L!\{-\}_L^6\{\lhd\rhd\}_L}\right)^{2N} \\
&= \left(\frac{L!}{\{\cdot\}_L} \frac{\{\cdot\}_L^{12}}{(L!)^6\{-\}_L^6} \frac{(L!)^8\{-\}_L^{24}}{\{\cdot\}_L^{24}\{\Delta\}_L^8} \frac{\{\cdot\}_L^8\{\Delta\}_L^8}{(L!)^2\{-\}_L^{12}\{\lhd\rhd\}_L^2}\right)^N \\
&= \left(\frac{L!\{-\}_L^6}{\{\cdot\}_L^5\{\lhd\rhd\}_L^2}\right)^N
\end{aligned} \tag{13}$$

にて与えられる。これよりエントロピーは、

$$\begin{aligned}
S = k_B \ln W_{tet}^T &= NLk_B \left(-5\sum_i x_i \ln x_i + 6\sum_{i,j} y_{ij} \ln y_{ij} - 2\sum_{i,j,k,l} z_{ijkl} \ln z_{ijkl}\right) \\
&= R\left(-5\sum_i x_i \ln x_i + 6\sum_{i,j} y_{ij} \ln y_{ij} - 2\sum_{i,j,k,l} z_{ijkl} \ln z_{ijkl}\right)
\end{aligned} \tag{14}$$

となる。

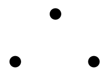
４．四面体近似のエントロピー表記の例（**bcc** の場合）

bcc の場合、ペア相関について第一近接と第二近接を考慮する必要があるので、それぞれの相関関数を、式(6)より、

$$G_{pair(1)} = \frac{\{\cdot\}_L^2}{L!\{-_{(1)}\}_L} \tag{15}$$

$$G_{pair(2)} = \frac{\{\cdot\}_L^2}{L!\{-_{(2)}\}_L} \tag{16}$$

とおく。また三角クラスターは２等辺三角形となるので、三角クラスターの場合数は、



$$W_{tri(2)} = (W_{pt})^3 (G_{pair(1)})^2 G_{pair(2)} G_{tri(2)} = \frac{L!}{\{\Delta_{(2)}\}_L}$$

(17)

にて定義される。これより $G_{tri(2)}$ は式(15)(16)を用いて、

$$\begin{aligned} G_{tri(2)} &= \frac{W_{tri(2)}}{(W_{pt})^3 (G_{pair(1)})^2 G_{pair(2)}} = \frac{L!}{\{\Delta_{(2)}\}_L} \left(\frac{\{\cdot\}_L}{L!} \right)^3 \left(\frac{L!\{-_{(1)}\}_L}{\{\cdot\}_L^2} \right)^2 \left(\frac{L!\{-_{(2)}\}_L}{\{\cdot\}_L^2} \right) \\ &= \frac{L!\{-_{(1)}\}_L^2 \{-_{(2)}\}_L}{\{\cdot\}_L^3 \{\Delta_{(2)}\}_L} \end{aligned} \tag{18}$$

と計算される。また同様に、（変形）四面体クラスターの相関関数についても、

$$W_{tet(2)} = (W_{pt})^4 (G_{pair(1)})^4 (G_{pair(2)})^2 (G_{tri(2)})^4 G_{tet(2)} = \frac{L!}{\{\triangleleft\!\triangleright_{(2)}\}_L} \tag{19}$$

$$\begin{aligned} G_{tet(2)} &= \frac{W_{tet(2)}}{(W_{pt})^4 (G_{pair(1)})^4 (G_{pair(2)})^2 (G_{tri(2)})^4} \\ &= \frac{L!}{\{\triangleleft\!\triangleright_{(2)}\}_L} \left(\frac{\{\cdot\}_L}{L!} \right)^4 \left(\frac{L!\{-_{(1)}\}_L}{\{\cdot\}_L^2} \right)^4 \left(\frac{L!\{-_{(2)}\}_L}{\{\cdot\}_L^2} \right)^2 \left(\frac{\{\cdot\}_L^3 \{\Delta_{(2)}\}_L}{L!\{-_{(1)}\}_L^2 \{-_{(2)}\}_L} \right)^4 \\ &= \frac{\{\cdot\}_L^4 \{\Delta_{(2)}\}_L^4}{L!\{-_{(1)}\}_L^4 \{-_{(2)}\}_L^2 \{\triangleleft\!\triangleright_{(2)}\}_L} \end{aligned} \tag{20}$$

となる。

さて、bcc では、

点数	：N
対数（第１近接）	：$4N$
対数（第２近接）	：$3N$
２等辺三角数	：$12N$ （第２近接対数×4）
変形四面体数	：$6N$ （第２近接対数×2）

であるので、変形四面体近似における原子配置の場合の数W_{tet}^{T}は、

$$
\begin{aligned}
W_{tet(2)}^{T} &= (W_{pt})^{N}(G_{pair(1)})^{4N}(G_{pair(2)})^{3N}(G_{tri(2)})^{12N}(G_{tet(2)})^{6N} \\
&= \left(\frac{L!}{\{\cdot\}_L}\right)^{N}\left(\frac{\{\cdot\}_L^2}{L!\{-_{(1)}\}_L}\right)^{4N}\left(\frac{\{\cdot\}_L^2}{L!\{-_{(2)}\}_L}\right)^{3N}\left(\frac{L!\{-_{(1)}\}_L^2\{-_{(2)}\}_L}{\{\cdot\}_L^3\{\Delta_{(2)}\}_L}\right)^{12N}\left(\frac{\{\cdot\}_L^4\{\Delta_{(2)}\}_L^4}{L!\{-_{(1)}\}_L^4\{-_{(2)}\}_L^2\{\lhd\rhd_{(2)}\}_L}\right)^{6N} \\
&= \left(\frac{L!}{\{\cdot\}_L}\frac{\{\cdot\}_L^8}{(L!)^4\{-_{(1)}\}_L^4}\frac{\{\cdot\}_L^6}{(L!)^3\{-_{(2)}\}_L^3}\frac{(L!)^{12}\{-_{(1)}\}_L^{24}\{-_{(2)}\}_L^{12}}{\{\cdot\}_L^{36}\{\Delta_{(2)}\}_L^{12}}\frac{\{\cdot\}_L^{24}\{\Delta_{(2)}\}_L^{24}}{(L!)^6\{-_{(1)}\}_L^{24}\{-_{(2)}\}_L^{12}\{\lhd\rhd_{(2)}\}_L^6}\right)^{N} \\
&= \left(\frac{\{\cdot\}_L\{\Delta_{(2)}\}_L^{12}}{\{-_{(1)}\}_L^4\{-_{(2)}\}_L^3\{\lhd\rhd_{(2)}\}_L^6}\right)^{N}
\end{aligned}
\tag{21}
$$

にて与えられる。これよりエントロピーは、

$$
\begin{aligned}
S &= k_B \ln W_{tet(2)}^{T} \\
&= NLk_B\left(\sum_i x_i \ln x_i - 4\sum_{i,j} y_{ij}^{(1)} \ln y_{ij}^{(1)} - 3\sum_{i,j} y_{ij}^{(2)} \ln y_{ij}^{(2)} + 12\sum_{i,j,k} w_{ijk} \ln w_{ijk} - 6\sum_{i,j,k,l} z_{ijkl} \ln z_{ijkl}\right) \qquad (22) \\
&= R\left(\sum_i x_i \ln x_i - 4\sum_{i,j} y_{ij}^{(1)} \ln y_{ij}^{(1)} - 3\sum_{i,j} y_{ij}^{(2)} \ln y_{ij}^{(2)} + 12\sum_{i,j,k} w_{ijk} \ln w_{ijk} - 6\sum_{i,j,k,l} z_{ijkl} \ln z_{ijkl}\right)
\end{aligned}
$$

となる。