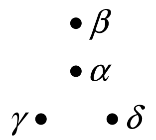
CVMに基づく **Ni-Al** 合金の **(**γ**-**γ**')**領域の計算

by T.Koyama

１．計算の前提条件

内部エネルギーに関しては Lennard-Jones ポテンシャルを用いて評価する。また原子の配置のエントロピーについては、fcc の四面体近似を用いる。四面体の各頂点の原子にて構成される単純立方格子の

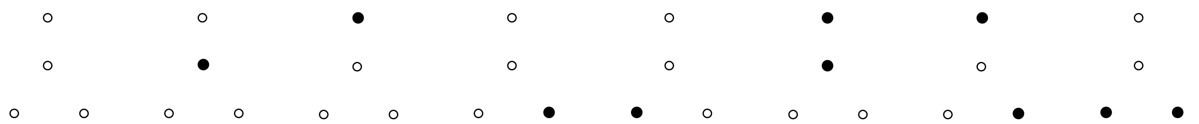
副格子：$\alpha,\beta,\gamma,\delta$



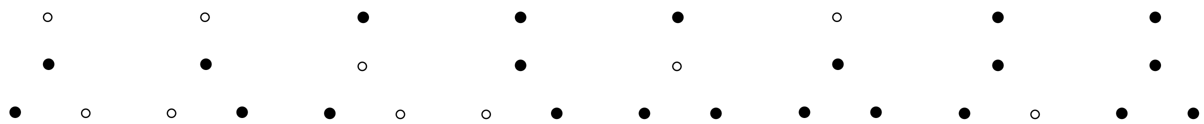
とする。また四面体クラスターのクラスター変数を、

$$z_{ijkl}$$

とすると、２元合金では、$i,j,k,l=1$ or 2であるので、



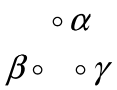
z_{1111} z_{2111} z_{1211} z_{1121} z_{1112} z_{2211} z_{1221} z_{1122}



z_{2112} z_{2121} z_{1212} z_{2221} z_{1222} z_{2122} z_{2212} z_{2222}

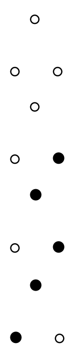
と分類できる。ここで副格子の対応は、$i,j,k,l \to \alpha,\beta.\gamma,\delta$である。

次に三角クラスター変数については、例えば

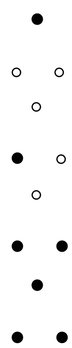


$$w_{ijk}^{(\alpha\beta\gamma)}=\sum_{l} z_{ijkl}=z_{ijk1}+z_{ijk2}$$

より、



$$w_{111}^{(\alpha\beta\gamma)}=z_{1111}+z_{1112}$$
$$w_{121}^{(\alpha\beta\gamma)}=z_{1211}+z_{1212}$$
$$w_{221}^{(\alpha\beta\gamma)}=z_{2211}+z_{2212}$$
$$w_{212}^{(\alpha\beta\gamma)}=z_{2121}+z_{2122}$$



$$w_{211}^{(\alpha\beta\gamma)}=z_{2111}+z_{2112}$$
$$w_{112}^{(\alpha\beta\gamma)}=z_{1121}+z_{1122}$$
$$w_{122}^{(\alpha\beta\gamma)}=z_{1221}+z_{1222}$$
$$w_{222}^{(\alpha\beta\gamma)}=z_{2221}+z_{2222}$$

となる。同様に、

$$w_{jkl}^{(\beta\gamma\delta)} = \sum_i z_{ijkl} = z_{1jkl} + z_{2jkl}$$
$$w_{ikl}^{(\alpha\gamma\delta)} = \sum_j z_{ijkl} = z_{i1kl} + z_{i2kl}$$
$$w_{ijl}^{(\alpha\beta\delta)} = \sum_k z_{ijkl} = z_{ij1l} + z_{ij2l}$$

であり、w_{ijk} は

$$w_{ijk} = \frac{1}{4}(w_{ijk}^{(\alpha\beta\gamma)} + w_{ijk}^{(\beta\gamma\delta)} + w_{ijk}^{(\alpha\gamma\delta)} + w_{ijk}^{(\alpha\beta\delta)}) \tag{1}$$

と計算される。
　対クラスター変数は、例えば、

$$\alpha\circ \quad \circ\beta \qquad y_{ij}^{(\alpha\beta)} = \sum_{k,l} z_{ijkl} = z_{ij11} + z_{ij21} + z_{ij12} + z_{ij22}$$

より、

$$\circ \quad \circ \qquad y_{11}^{(\alpha\beta)} = z_{1111} + z_{1121} + z_{1112} + z_{1122}$$
$$\bullet \quad \circ \qquad y_{21}^{(\alpha\beta)} = z_{2111} + z_{2121} + z_{2112} + z_{2122}$$
$$\circ \quad \bullet \qquad y_{12}^{(\alpha\beta)} = z_{1211} + z_{1221} + z_{1212} + z_{1222}$$
$$\bullet \quad \bullet \qquad y_{22}^{(\alpha\beta)} = z_{2211} + z_{2221} + z_{2212} + z_{2222}$$

と与えられる。同様に、

$$y_{jk}^{(\beta\gamma)} = \sum_{i,l} z_{ijkl} = z_{1jk1} + z_{2jk1} + z_{1jk2} + z_{2jk2}$$
$$y_{kl}^{(\gamma\delta)} = \sum_{i,j} z_{ijkl} = z_{11kl} + z_{21kl} + z_{12kl} + z_{22kl}$$
$$y_{il}^{(\alpha\delta)} = \sum_{i,l} z_{ijkl} = z_{i11l} + z_{i21l} + z_{i12l} + z_{i22l}$$
$$y_{ik}^{(\alpha\gamma)} = \sum_{i,k} z_{ijkl} = z_{i1k1} + z_{i2k1} + z_{i1k2} + z_{i2k2}$$
$$y_{jl}^{(\beta\delta)} = \sum_{j,l} z_{ijkl} = z_{1j1l} + z_{2j1l} + z_{1j2l} + z_{2j2l}$$

であり、y_{ij} は

$$y_{ij} = \frac{1}{6}(y_{ij}^{(\alpha\beta)} + y_{ij}^{(\beta\gamma)} + y_{ij}^{(\gamma\delta)} + y_{ij}^{(\alpha\delta)} + y_{ij}^{(\alpha\gamma)} + y_{ij}^{(\beta\delta)}) \tag{2}$$

と与えられる。
　最後に、点クラスター変数は、例えば、

α◦ $$x_i^{(\alpha)} = \sum_{j,k,l} z_{ijkl} = z_{i111} + z_{i211} + z_{i121} + z_{i112} + z_{i221} + z_{i122} + z_{i212} + z_{i222}$$

より、

- ◦ $x_1^{(\alpha)} = z_{1111} + z_{1211} + z_{1121} + z_{1112} + z_{1221} + z_{1122} + z_{1212} + z_{1222}$
- • $x_2^{(\alpha)} = z_{2111} + z_{2211} + z_{2121} + z_{2112} + z_{2221} + z_{2122} + z_{2212} + z_{2222}$

と与えられる。同様に、

$$x_j^{(\beta)} = \sum_{i,k,l} z_{ijkl} = z_{1j11} + z_{2j11} + z_{1j21} + z_{1j12} + z_{2j21} + z_{1j22} + z_{2j12} + z_{2j22}$$
$$x_k^{(\gamma)} = \sum_{i,j,l} z_{ijkl} = z_{11k1} + z_{21k1} + z_{12k1} + z_{11k2} + z_{22k1} + z_{12k2} + z_{21k2} + z_{22k2}$$
$$x_l^{(\delta)} = \sum_{i,j,k} z_{ijkl} = z_{111l} + z_{211l} + z_{121l} + z_{112l} + z_{221l} + z_{122l} + z_{212l} + z_{222l}$$

であり、x_i は

$$x_i = \frac{1}{4}(x_i^{(\alpha)} + x_i^{(\beta)} + x_i^{(\gamma)} + x_i^{(\delta)}) \tag{3}$$

と与えられる。

2．内部エネルギーの計算

ここでは、レナード・ジョーンズの 8-4 ポテンシャルを用いる。ポテンシャルは、

$$e_{ij}(r) = e_{ij}^0 \left[\left(\frac{r_{ij}^0}{r} \right)^8 - 2\left(\frac{r_{ij}^0}{r} \right)^4 \right] \tag{4}$$

にて与えられる。ここで物質パラメータはe_{ij}^0とr_{ij}^0であり、ポテンシャルは原子間の中心間距離rのみの関数として与えられる。これより、１原子当たりの内部エネルギーEは、

$$E = \frac{1}{2}\omega \sum_{i,j} e_{ij}(r) y_{ij} = \frac{1}{2}\omega(e_{11}y_{11} + e_{21}y_{21} + e_{12}y_{12} + e_{22}y_{22})$$

と表現される。式(2)の y_{ij} を代入すると、

$$
\begin{aligned}
E &= \frac{1}{2}\omega\sum_{i,j} e_{ij}(r) y_{ij} \\
&= \frac{1}{12}\omega\sum_{i,j} e_{ij}(r)(y_{ij}^{(\alpha\beta)} + y_{ij}^{(\beta\gamma)} + y_{ij}^{(\gamma\delta)} + y_{ij}^{(\alpha\delta)} + y_{ij}^{(\alpha\gamma)} + y_{ij}^{(\beta\delta)}) \\
&= \frac{1}{12}\omega\left\{\begin{aligned} &\sum_{i,j} e_{ij}(r) y_{ij}^{(\alpha\beta)} + \sum_{i,j} e_{ij}(r) y_{ij}^{(\alpha\beta)} + \sum_{i,j} e_{ij}(r) y_{ij}^{(\alpha\beta)} \\ &+\sum_{i,j} e_{ij}(r) y_{ij}^{(\alpha\beta)} + \sum_{i,j} e_{ij}(r) y_{ij}^{(\alpha\beta)} + \sum_{i,j} e_{ij}(r) y_{ij}^{(\alpha\beta)} \end{aligned}\right\} \\
&= \frac{1}{12}\omega\left\{\begin{aligned} &\sum_{i,j} e_{ij}(r) y_{ij}^{(\alpha\beta)} + \sum_{j,k} e_{jk}(r) y_{jk}^{(\beta\gamma)} + \sum_{k,l} e_{kl}(r) y_{kl}^{(\gamma\delta)} \\ &+\sum_{i,l} e_{il}(r) y_{il}^{(\alpha\delta)} + \sum_{i,k} e_{ik}(r) y_{ik}^{(\alpha\gamma)} + \sum_{j,l} e_{jl}(r) y_{jl}^{(\beta\delta)} \end{aligned}\right\} \\
&= \frac{1}{12}\omega\left\{\begin{aligned} &\sum_{i,j} e_{ij}(r)(z_{ij11} + z_{ij21} + z_{ij12} + z_{ij22}) + \sum_{j,k} e_{jk}(r)(z_{1jk1} + z_{2jk1} + z_{1jk2} + z_{2jk2}) \\ &+\sum_{k,l} e_{kl}(r)(z_{11kl} + z_{21kl} + z_{12kl} + z_{22kl}) + \sum_{i,l} e_{il}(r)(z_{i11l} + z_{i21l} + z_{i12l} + z_{i22l}) \\ &+\sum_{i,k} e_{ik}(r)(z_{i1k1} + z_{i2k1} + z_{i1k2} + z_{i2k2}) + \sum_{j,l} e_{jl}(r)(z_{1j1l} + z_{2j1l} + z_{1j2l} + z_{2j2l}) \end{aligned}\right\} \\
&= \frac{1}{12}\omega\left\{\begin{aligned} &\sum_{i,j} e_{ij}(r)\sum_{k,l} z_{ijkl} + \sum_{j,k} e_{jk}(r)\sum_{i,l} z_{ijkl} + \sum_{k,l} e_{kl}(r)\sum_{i,j} z_{ijkl} \\ &+\sum_{i,l} e_{il}(r)\sum_{j,k} z_{ijkl} + \sum_{i,k} e_{ik}(r)\sum_{j,l} z_{ijkl} + \sum_{j,l} e_{jl}(r)\sum_{i,k} z_{ijkl} \end{aligned}\right\} \\
&= \frac{1}{12}\omega\left\{\begin{aligned} &\sum_{i,j,k,l} e_{ij}(r) z_{ijkl} + \sum_{i,j,k,l} e_{jk}(r) z_{ijkl} + \sum_{i,j,k,l} e_{kl}(r) z_{ijkl} \\ &+\sum_{i,j,k,l} e_{il}(r) z_{ijkl} + \sum_{i,j,k,l} e_{ik}(r) z_{ijkl} + \sum_{i,j,k,l} e_{jl}(r) z_{ijkl} \end{aligned}\right\} \qquad (5) \\
&= \frac{1}{12}\omega\sum_{i,j,k,l}\{e_{ij}(r) + e_{jk}(r) + e_{kl}(r) + e_{il}(r) + e_{ik}(r) + e_{jl}(r)\} z_{ijkl} \\
&= \frac{1}{12}\omega\sum_{i,j,k,l} e_{ijkl}(r) z_{ijkl}
\end{aligned}
$$

となる。ここで、

$$
e_{ijkl} = e_{ij} + e_{ik} + e_{il} + e_{jk} + e_{jl} + e_{kl} \qquad (6)
$$

と置いた。また式(3)の x_i より、

$$
\begin{aligned}
x_1 - x_2 &= \frac{1}{4}(x_1^{(\alpha)} - x_2^{(\alpha)} + x_1^{(\beta)} - x_2^{(\beta)} + x_1^{(\gamma)} - x_2^{(\gamma)} + x_1^{(\delta)} - x_2^{(\delta)}) \\
&= \frac{1}{4}\left\{\sum_{j,k,l} z_{1jkl} - \sum_{j,k,l} z_{2jkl} + \sum_{i,k,l} z_{i1kl} - \sum_{i,k,l} z_{i2kl} + \sum_{i,j,l} z_{ij1l} - \sum_{i,j,l} z_{ij2l} + \sum_{i,j,k} z_{ijk1} - \sum_{i,j,k} z_{ijk2}\right\} \\
&= \frac{1}{4}\left\{\sum_{i,j,k,l} p_i z_{ijkl} + \sum_{i,j,k,l} p_j z_{ijkl} + \sum_{i,j,k,l} p_k z_{ijkl} + \sum_{i,j,k,l} p_l z_{ijkl}\right\} \\
&= \frac{1}{4}\sum_{i,j,k,l}(p_i + p_j + p_k + p_l) z_{ijkl} \\
&= \frac{1}{4}\sum_{i,j,k,l} p_{ijkl} z_{ijkl}
\end{aligned}
\tag{7}
$$

が得られる。ここで、 $p_1 = 1,\ \ p_2 = -1$ として、

$$
p_{ijkl} = p_i + p_j + p_k + p_l \tag{8}
$$

と定義される。

３．原子の配置のエントロピーの計算

原子配置のエントロピーは、CVM において、四面体近似では

$$
S = -k_B \left[2\sum_{i,j,k,l} L(z_{ijkl}) - \sum_{i,j} \left\{ \begin{aligned} &L(y_{ij}^{(\alpha\beta)}) + L(y_{ij}^{(\beta\gamma)}) + L(y_{ij}^{(\gamma\delta)}) \\ &+ L(y_{ij}^{(\alpha\delta)}) + L(y_{ij}^{(\alpha\gamma)}) + L(y_{ij}^{(\beta\delta)}) \end{aligned} \right\} + \frac{5}{4}\sum_i \left\{ L(x_i^{(\alpha)}) + L(x_i^{(\beta)}) + L(x_i^{(\gamma)}) + L(x_i^{(\delta)}) \right\} \right] \tag{9}
$$

にて与えられる。ここで

$$
L(x) = x \ln x - x \tag{10}
$$

である。式(9)において和の部分を書き下すと、例えば、

$$
\sum_{i,j,k,l} L(z_{ijkl}) = \left\{ \begin{aligned} &L(z_{1111}) + L(z_{2111}) + L(z_{1211}) + L(z_{1121}) + L(z_{1112}) \\ &+ L(z_{2211}) + L(z_{1221}) + L(z_{1122}) + L(z_{2112}) + L(z_{1212}) + L(z_{2121}) \\ &+ L(z_{1222}) + L(z_{2122}) + L(z_{2212}) + L(z_{2221}) + L(z_{2222}) \end{aligned} \right\}
$$

$$
\begin{aligned}
\sum_{i,j} L(y_{ij}^{(\alpha\beta)}) &= L(y_{11}^{(\alpha\beta)}) + L(y_{21}^{(\alpha\beta)}) + L(y_{12}^{(\alpha\beta)}) + L(y_{22}^{(\alpha\beta)}) \\
&= L(z_{1111} + z_{1121} + z_{1112} + z_{1122}) + L(z_{2111} + z_{2121} + z_{2112} + z_{2122}) \\
&\quad + L(z_{1211} + z_{1221} + z_{1212} + z_{1222}) + L(z_{2211} + z_{2221} + z_{2212} + z_{2222})
\end{aligned}
$$

$$\sum_i L(x_i^{(\alpha)}) = L(x_1^{(\alpha)}) + L(x_2^{(\alpha)})$$
$$= L(z_{1111} + z_{1211} + z_{1121} + z_{1112} + z_{1221} + z_{1122} + z_{1212} + z_{1222})$$
$$+ L(z_{2111} + z_{2211} + z_{2121} + z_{2112} + z_{2221} + z_{2122} + z_{2212} + z_{2222})$$

となり、それぞれの和の部分にはz_{ijkl}の組み合わせが全て含まれていることがわかる。

以上を認識した上で、式(9)をz_{ijkl}にて偏微分しよう。式(10)より、

$$\frac{\partial L(x)}{\partial x} = \ln x + 1 - 1 = \ln x$$

であるから、

$$\frac{\partial S}{\partial z_{ijkl}} = -k_B \left[2\ln(z_{ijkl}) - \left\{ \begin{array}{l} \ln(y_{ij}^{(\alpha\beta)}) + \ln(y_{ij}^{(\beta\gamma)}) + \ln(y_{ij}^{(\gamma\delta)}) \\ + \ln(y_{ij}^{(\alpha\delta)}) + \ln(y_{ij}^{(\alpha\gamma)}) + \ln(y_{ij}^{(\beta\delta)}) \end{array} \right\} + \frac{5}{4}\left\{ \ln(x_i^{(\alpha)}) + \ln(x_i^{(\beta)}) + \ln(x_i^{(\gamma)}) + \ln(x_i^{(\delta)}) \right\} \right] \tag{11}$$
$$= -k_B \left[2\ln(z_{ijkl}) - \ln(y_{ij}^{(\alpha\beta)} y_{ij}^{(\beta\gamma)} y_{ij}^{(\gamma\delta)} y_{ij}^{(\alpha\delta)} y_{ij}^{(\alpha\gamma)} y_{ij}^{(\beta\delta)}) + \frac{5}{4}\ln(x_i^{(\alpha)} x_i^{(\beta)} x_i^{(\gamma)} x_i^{(\delta)}) \right]$$

と計算される。

４．原子配置に関する平衡条件

グランドポテンシャルは、ルジャンドル変換によって、

$$G = F + Pv - \mu(x_1 - x_2) \tag{12}$$

と定義される。式(5)(9)より、ヘルムホルツの自由エネルギー(１原子当たり)は、

$$F = \frac{1}{12}\omega \sum_{i,j,k,l} e_{ijkl}(r) z_{ijkl} + k_B T \left[2\sum_{i,j,k,l} L(z_{ijkl}) - \sum_{i,j} \left\{ \begin{array}{l} L(y_{ij}^{(\alpha\beta)}) + L(y_{ij}^{(\beta\gamma)}) + L(y_{ij}^{(\gamma\delta)}) \\ + L(y_{ij}^{(\alpha\delta)}) + L(y_{ij}^{(\alpha\gamma)}) + L(y_{ij}^{(\beta\delta)}) \end{array} \right\} + \frac{5}{4}\sum_i \left\{ L(x_i^{(\alpha)}) + L(x_i^{(\beta)}) + L(x_i^{(\gamma)}) + L(x_i^{(\delta)}) \right\} \right] \tag{13}$$

にて与えられる。またラグランジュの、未定乗数をλとし、次の関数gを定義する。

$$g \equiv G + \lambda\left(1 - \sum_{i,j,k,l} z_{ijkl}\right)$$
$$= F + Pv - \mu(x_1 - x_2) + \lambda\left(1 - \sum_{i,j,k,l} z_{ijkl}\right)$$

これに式(13)(7)を代入して

$$g \equiv F + Pv - \mu(x_1 - x_2) + \lambda\left(1 - \sum_{i,j,k,l} z_{ijkl}\right)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{12}\omega \sum_{i,j,k,l} e_{ijkl}(r) z_{ijkl} + k_B T \left\{ 2\sum_{i,j,k,l} L(z_{ijkl}) - \sum_{i,j} \left[\begin{matrix} L(y_{ij}^{(\alpha\beta)}) + L(y_{ij}^{(\beta\gamma)}) + L(y_{ij}^{(\gamma\delta)}) \\ + L(y_{ij}^{(\alpha\delta)}) + L(y_{ij}^{(\alpha\gamma)}) + L(y_{ij}^{(\beta\delta)}) \end{matrix} \right] + \frac{5}{4}\sum_i \left[L(x_i^{(\alpha)}) + L(x_i^{(\beta)}) + L(x_i^{(\gamma)}) + L(x_i^{(\delta)}) \right] \right\} \\ &\quad + Pv - \frac{1}{4}\mu \sum_{i,j,k,l} p_{ijkl} z_{ijkl} + \lambda\left(1 - \sum_{i,j,k,l} z_{ijkl}\right) \end{aligned} \tag{14}$$

を得る。

平衡状態では、$\dfrac{\partial g}{\partial z_{ijkl}} = 0$ であるので、

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial z_{ijkl}} &= \frac{1}{12}\omega e_{ijkl}(r) \\ &\quad + k_B T \left\{ 2\ln(z_{ijkl}) - \ln(y_{ij}^{(\alpha\beta)} y_{ij}^{(\beta\gamma)} y_{ij}^{(\gamma\delta)} y_{ij}^{(\alpha\delta)} y_{ij}^{(\alpha\gamma)} y_{ij}^{(\beta\delta)}) + \frac{5}{4}\ln(x_i^{(\alpha)} x_i^{(\beta)} x_i^{(\gamma)} x_i^{(\delta)}) \right\} \\ &\quad - \frac{1}{4}\mu p_{ijkl} - \lambda = 0 \end{aligned}$$

となり、これを変形して、

$$\begin{aligned} &\frac{1}{12}\omega e_{ijkl}(r) + k_B T \left\{ \begin{matrix} 2\ln(z_{ijkl}) - \ln(y_{ij}^{(\alpha\beta)} y_{ij}^{(\beta\gamma)} y_{ij}^{(\gamma\delta)} y_{ij}^{(\alpha\delta)} y_{ij}^{(\alpha\gamma)} y_{ij}^{(\beta\delta)}) \\ + \frac{5}{4}\ln(x_i^{(\alpha)} x_i^{(\beta)} x_i^{(\gamma)} x_i^{(\delta)}) \end{matrix} \right\} - \frac{1}{4}\mu p_{ijkl} - \lambda = 0 \\ &\frac{\omega}{24 k_B T} e_{ijkl}(r) + \left\{ \begin{matrix} \ln(z_{ijkl}) - \ln\left(y_{ij}^{(\alpha\beta)} y_{ij}^{(\beta\gamma)} y_{ij}^{(\gamma\delta)} y_{ij}^{(\alpha\delta)} y_{ij}^{(\alpha\gamma)} y_{ij}^{(\beta\delta)}\right)^{1/2} \\ + \ln\left(x_i^{(\alpha)} x_i^{(\beta)} x_i^{(\gamma)} x_i^{(\delta)}\right)^{5/8} \end{matrix} \right\} - \frac{\mu}{8 k_B T} p_{ijkl} - \frac{\lambda}{2 k_B T} = 0 \\ &\ln\left\{ \frac{z_{ijkl}\left(x_i^{(\alpha)} x_i^{(\beta)} x_i^{(\gamma)} x_i^{(\delta)}\right)^{5/8}}{\left(y_{ij}^{(\alpha\beta)} y_{ij}^{(\beta\gamma)} y_{ij}^{(\gamma\delta)} y_{ij}^{(\alpha\delta)} y_{ij}^{(\alpha\gamma)} y_{ij}^{(\beta\delta)}\right)^{1/2}} \right\} = \frac{\lambda}{2 k_B T} - \frac{\omega}{24 k_B T} e_{ijkl}(r) + \frac{\mu}{8 k_B T} p_{ijkl} \\ &\therefore\ z_{ijkl} = \exp\left(\frac{\lambda}{2 k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\omega e_{ijkl}(r)}{24 k_B T}\right) \exp\left(\frac{\mu p_{ijkl}}{8 k_B T}\right) \frac{\left(y_{ij}^{(\alpha\beta)} y_{ij}^{(\beta\gamma)} y_{ij}^{(\gamma\delta)} y_{ij}^{(\alpha\delta)} y_{ij}^{(\alpha\gamma)} y_{ij}^{(\beta\delta)}\right)^{1/2}}{\left(x_i^{(\alpha)} x_i^{(\beta)} x_i^{(\gamma)} x_i^{(\delta)}\right)^{5/8}} \end{aligned} \tag{15}$$

が得られる。

ここで、

$$\eta_{ijkl} \equiv \exp\left(-\frac{\omega e_{ijkl}(r)}{24 k_B T}\right) \exp\left(\frac{\mu p_{ijkl}}{8 k_B T}\right) \frac{\left(y_{ij}^{(\alpha\beta)} y_{ij}^{(\beta\gamma)} y_{ij}^{(\gamma\delta)} y_{ij}^{(\alpha\delta)} y_{ij}^{(\alpha\gamma)} y_{ij}^{(\beta\delta)}\right)^{1/2}}{\left(x_i^{(\alpha)} x_i^{(\beta)} x_i^{(\gamma)} x_i^{(\delta)}\right)^{5/8}} \tag{16}$$

と置くと、

$$
\begin{aligned}
&z_{ijkl} = \eta_{ijkl} \exp\left(\frac{\lambda}{2k_B T}\right) \\
&1 = \sum_{i,j,k,l} z_{ijkl} = \sum_{i,j,k,l} \eta_{ijkl} \exp\left(\frac{\lambda}{2k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\lambda}{2k_B T}\right) \sum_{i,j,k,l} \eta_{ijkl} \\
&\therefore\ \lambda = 2k_B T \ln\left(\frac{1}{\sum_{i,j,k,l} \eta_{ijkl}}\right)
\end{aligned}
\tag{17}
$$

であり、さらに、

$$
g - \sum_{i,j,k,l} z_{ijkl} \left(\frac{\partial g}{\partial z_{ijkl}}\right) = Pv + \lambda
$$

であり、平衡では$\dfrac{\partial g}{\partial z_{ijkl}} = 0$となるので、結局、式(17)を考慮して、

$$
g = Pv + \lambda = Pv + 2k_B T \ln\left(\frac{1}{\sum_{i,j,k,l} \eta_{ijkl}}\right) \tag{18}
$$

を得る。

５．体積に関する平衡条件

また、体積変化に関する平衡条件から、$\dfrac{\partial g}{\partial v} = 0$であるので、

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial g}{\partial v} = \frac{1}{12} \omega \sum_{i,j,k,l} \frac{\partial e_{ijkl}(r)}{\partial v} z_{ijkl} + P = 0 \\
&\sum_{i,j,k,l} \frac{\partial e_{ijkl}(r)}{\partial v} z_{ijkl} = -\frac{12P}{\omega}
\end{aligned}
\tag{19}
$$

となる。

fcc の場合について、もう少し具体的に計算してみよう。まず fcc の原子体積vは最近接原子間距離をrとすると、まず、

$$
\frac{(\sqrt{2}\, r)^3}{4} = v \quad \rightarrow \quad r^3 = \sqrt{2} v \quad \rightarrow \quad 3r^2 dr = \sqrt{2} dv \quad \rightarrow \quad \therefore\ \frac{dr}{dv} = \frac{\sqrt{2}}{3r^2}
$$

また、式(6)より、

$$\frac{de_{ijkl}}{dr} = \frac{d}{dr}(e_{ij}+e_{ik}+e_{il}+e_{jk}+e_{jl}+e_{kl})$$

および、式(4)より、

$$\begin{aligned}\frac{de_{ij}(r)}{dr} &= e_{ij}^0\left\{8\left(\frac{r_{ij}^0}{r}\right)^7\left(-\frac{r_{ij}^0}{r^2}\right) - 8\left(\frac{r_{ij}^0}{r}\right)^3\left(-\frac{r_{ij}^0}{r^2}\right)\right\} = -8e_{ij}^0\left\{\frac{1}{r_{ij}^0}\left(\frac{r_{ij}^0}{r}\right)^9 - \frac{1}{r_{ij}^0}\left(\frac{r_{ij}^0}{r}\right)^5\right\}\\ &= -\frac{8}{r^9}e_{ij}^0(r_{ij}^0)^4\{(r_{ij}^0)^4 - r^4\}\end{aligned}$$

であるから、

$$\begin{aligned}\frac{de_{ijkl}(r)}{dv} &= \left\{\left(\frac{de_{ij}}{dr}\right)+\left(\frac{de_{ik}}{dr}\right)+\left(\frac{de_{il}}{dr}\right)+\left(\frac{de_{jk}}{dr}\right)+\left(\frac{de_{jl}}{dr}\right)+\left(\frac{de_{kl}}{dr}\right)\right\}\left(\frac{dr}{dv}\right)\\
&= -\frac{8}{r^9}\left\{\begin{aligned}&e_{ij}^0(r_{ij}^0)^4\{(r_{ij}^0)^4-r^4\}+e_{ik}^0(r_{ik}^0)^4\{(r_{ik}^0)^4-r^4\}+e_{il}^0(r_{il}^0)^4\{(r_{il}^0)^4-r^4\}\\ &+e_{jk}^0(r_{jk}^0)^4\{(r_{jk}^0)^4-r^4\}+e_{jl}^0(r_{jl}^0)^4\{(r_{jl}^0)^4-r^4\}+e_{kl}^0(r_{kl}^0)^4\{(r_{kl}^0)^4-r^4\}\end{aligned}\right\}\left(\frac{\sqrt{2}}{3r^2}\right)\\
&= -\frac{8\sqrt{2}}{3r^{11}}\left\{\begin{aligned}&e_{ij}^0(r_{ij}^0)^4\{(r_{ij}^0)^4-r^4\}+e_{ik}^0(r_{ik}^0)^4\{(r_{ik}^0)^4-r^4\}+e_{il}^0(r_{il}^0)^4\{(r_{il}^0)^4-r^4\}\\ &+e_{jk}^0(r_{jk}^0)^4\{(r_{jk}^0)^4-r^4\}+e_{jl}^0(r_{jl}^0)^4\{(r_{jl}^0)^4-r^4\}+e_{kl}^0(r_{kl}^0)^4\{(r_{kl}^0)^4-r^4\}\end{aligned}\right\}\end{aligned}$$

が得られる。これを式(19)に代入しよう。体積に関する平衡条件は、

$$\sum_{i,j,k,l}\frac{\partial e_{ijkl}(r)}{\partial v}z_{ijkl} = -\frac{12P}{\omega}$$

$$\sum_{i,j,k,l}\frac{8\sqrt{2}}{3r^{11}}\left\{\begin{aligned}&e_{ij}^0(r_{ij}^0)^4\{(r_{ij}^0)^4-r^4\}+e_{ik}^0(r_{ik}^0)^4\{(r_{ik}^0)^4-r^4\}+e_{il}^0(r_{il}^0)^4\{(r_{il}^0)^4-r^4\}\\ &+e_{jk}^0(r_{jk}^0)^4\{(r_{jk}^0)^4-r^4\}+e_{jl}^0(r_{jl}^0)^4\{(r_{jl}^0)^4-r^4\}+e_{kl}^0(r_{kl}^0)^4\{(r_{kl}^0)^4-r^4\}\end{aligned}\right\}z_{ijkl} = \frac{12P}{\omega}$$

$$\sum_{i,j,k,l}\left\{\begin{aligned}&e_{ij}^0(r_{ij}^0)^4\{(r_{ij}^0)^4-r^4\}+e_{ik}^0(r_{ik}^0)^4\{(r_{ik}^0)^4-r^4\}+e_{il}^0(r_{il}^0)^4\{(r_{il}^0)^4-r^4\}\\ &+e_{jk}^0(r_{jk}^0)^4\{(r_{jk}^0)^4-r^4\}+e_{jl}^0(r_{jl}^0)^4\{(r_{jl}^0)^4-r^4\}+e_{kl}^0(r_{kl}^0)^4\{(r_{kl}^0)^4-r^4\}\end{aligned}\right\}z_{ijkl} = \frac{9P}{2\sqrt{2}\omega}r^{11}$$

$$\begin{aligned}\frac{9P}{2\sqrt{2}\omega}r^{11} = &-r^4\sum_{i,j,k,l}\left[e_{ij}^0(r_{ij}^0)^4+e_{ik}^0(r_{ik}^0)^4+e_{il}^0(r_{il}^0)^4+e_{jk}^0(r_{jk}^0)^4+e_{jl}^0(r_{jl}^0)^4+e_{kl}^0(r_{kl}^0)^4\right]z_{ijkl}\\ &+\sum_{i,j,k,l}\left[e_{ij}^0(r_{ij}^0)^8+e_{ik}^0(r_{ik}^0)^8+e_{il}^0(r_{il}^0)^8+e_{jk}^0(r_{jk}^0)^8+e_{jl}^0(r_{jl}^0)^8+e_{kl}^0(r_{kl}^0)^8\right]z_{ijkl}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{9P}{2\sqrt{2}\omega}r^{11}+r^4&\sum_{i,j,k,l}\left[e_{ij}^0(r_{ij}^0)^4+e_{ik}^0(r_{ik}^0)^4+e_{il}^0(r_{il}^0)^4+e_{jk}^0(r_{jk}^0)^4+e_{jl}^0(r_{jl}^0)^4+e_{kl}^0(r_{kl}^0)^4\right]z_{ijkl}\\ &-\sum_{i,j,k,l}\left[e_{ij}^0(r_{ij}^0)^8+e_{ik}^0(r_{ik}^0)^8+e_{il}^0(r_{il}^0)^8+e_{jk}^0(r_{jk}^0)^8+e_{jl}^0(r_{jl}^0)^8+e_{kl}^0(r_{kl}^0)^8\right]z_{ijkl} = 0\end{aligned} \tag{20}$$

と与えられる。e_{ij}^0, r_{ij}^0 は既知であるので、z_{ijkl} が得られれば式(20)を解くことによって、その時の最近接原子間距離 $r = r^*$ を求めることができる。

特に、外圧 $P = 0$ の時、

$$r=\left\{\frac{\sum_{i,j,k,l}\left[e_{ij}^0(r_{ij}^0)^8+e_{ik}^0(r_{ik}^0)^8+e_{il}^0(r_{il}^0)^8+e_{jk}^0(r_{jk}^0)^8+e_{jl}^0(r_{jl}^0)^8+e_{kl}^0(r_{kl}^0)^8\right]z_{ijkl}}{\sum_{i,j,k,l}\left[e_{ij}^0(r_{ij}^0)^4+e_{ik}^0(r_{ik}^0)^4+e_{il}^0(r_{il}^0)^4+e_{jk}^0(r_{jk}^0)^4+e_{jl}^0(r_{jl}^0)^4+e_{kl}^0(r_{kl}^0)^4\right]z_{ijkl}}\right\}^{1/4} \tag{21}$$

となる。

6．具体的な数値計算法

（１）設定パラメータ

- T ：温度
- P ：圧力
- e_{ij}^0, r_{ij}^0 ：ポテンシャルパラメータ
- ω ：配位数
- x_1 ：合金組成

（２）初期値

z_{ijkl} ：乱数にて設定

（３）手順

「$z_{ijkl}\rightarrow r^*$:式(20)→z_{ijkl}:式(15)NI 法」を z_{ijkl} が収束するまで繰り返す。

（４）L1$_2$ 構造の対称性

$z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ において、副格子 β,γ,δ は等価であるので、独立変数は、

$z_{1111}^{\alpha\beta\gamma\delta}$
$z_{2111}^{\alpha\beta\gamma\delta}$
$z_{1211}^{\alpha\beta\gamma\delta}=z_{1121}^{\alpha\beta\gamma\delta}=z_{1112}^{\alpha\beta\gamma\delta}$
$z_{2211}^{\alpha\beta\gamma\delta}=z_{2121}^{\alpha\beta\gamma\delta}=z_{2112}^{\alpha\beta\gamma\delta}$
$z_{1221}^{\alpha\beta\gamma\delta}=z_{1122}^{\alpha\beta\gamma\delta}=z_{1212}^{\alpha\beta\gamma\delta}$
$z_{2221}^{\alpha\beta\gamma\delta}=z_{2122}^{\alpha\beta\gamma\delta}=z_{2212}^{\alpha\beta\gamma\delta}$
$z_{1222}^{\alpha\beta\gamma\delta}$
$z_{2222}^{\alpha\beta\gamma\delta}$

より７個（一つの変数は総和＝１の条件から自動的に決まる）となる。