現象論的係数の統計力学

ソニー（株）　岡村好庸

1．はじめに

固体内の原子の輸送過程は非平衡熱力学の定式化を利用することにより最もよく表すことが出来る。非平衡熱力学は今日多くの統計力学の理論により支えられており、de GrootとMazur共著の「非平衡熱力学」[1]や、Kreuzer著の「非平衡熱力学とその統計的基礎」[2]のような標準的なテキストがある。

非平衡熱力学の一般式の特徴は、熱力学的力X_jに系は線形に応答し、流束と熱力学的力を関係づける係数が対称行列（Onsagerの相反定理）となる点にある。以上を式で表すと

$$J_i = \Sigma_j \quad L_{ij} \cdot X_j \tag{1}$$

$$L_{ij} = L_{ji} \tag{2}$$

ここでJ_iは成分ｉの流束、X_jは成分ｊに作用する熱力学的力を表している。L_{ij}は現象論的係数（Phenomenological coefficient）と呼ばれている。これは、拡散のFickの法則や電気伝導のOhmの法則よりもさらに一般的な巨視的法則で、この定式化は流体について幅広く議論されてきたあと、やや遅れて固体内の原子の輸送現象に用いられるようになった。

固体内に（ｎ－１）種類の成分原子と空格子点がある場合を考えてみる。原子は空格子点を利用して拡散するので、空格子点はｎ番目の成分として扱うことができ、非平衡熱力学の一般式を

$$J_X = \Sigma_Y \quad L_{XY} \cdot (X_Y - X_n) \tag{3}$$

$$J_n = -\Sigma_X \quad J_X \tag{4}$$

と表すことが出来る。ここでＸ、Ｙは空格子点を除いた、１から（ｎ－１）までの成分を、またｎは空格子点を表す。熱力学的力は通常、外場、化学ポテンシャルの勾配、

温度勾配、またはそれらの1次結合等で表される。空格子点の流束は成分原子の流れによって起こるので、その結果成分原子の流束の和の逆方向となっている。

2．現象論的係数　L_{XY}

興味のある一定の系に対して、一組の独立な現象論的係数L_{XY}を求めるためには、原子の運動の微視的なモデルに基づいた統計力学の理論を用いる必要がある。原子の運動に関しては一般につぎの仮定をする。固体内の原子は格子点のまわりに熱振動しており、ある位置から別の位置へジャンプ（変位）するが、このときその位置に滞在する平均時間は、その熱振動の周期や変位するのに要する時間より十分長いと仮定する。つぎにジャンプは格子構造の欠陥や不完全さ（空格子点、間隙原子等）の程度が少ない場合であるとして、熱平衡状態にあるこれらの欠陥の濃度や原子のジャンプ頻度が古典統計力学、特にVineyardの遷移状態論[(3)]により与えられるとする。これらの仮定は幾分そのモデルの適用を制限している。例えば、水素原子のような軽い間隙原子の拡散は量子効果を示す。また、高濃度の欠陥や間隙溶質イオン等の物質がこれらの仮定を満たしていないことは明らかである。しかし一方、これらの条件を満たすほぼ完全な結晶固体も多数存在している。

固体内の原子の運動を記述するについて幾つかの統計力学の理論がある。それらのうちで、主要なものはランダムウォーク（random walks）の理論、運動論(kinetic theory)、及び線形応答の理論(linear response theory)である。Einstein-Smoluchowski方程式に基づいたランダムウォークの理論は、興味のある輸送係数を直接導くことができ、数学上も直接的な方法であるため、最も幅広く用いられてきた。

この方法についての紹介は1970年のLe Claireの論文[(4)]がコンパクトでわかりやすい。運動論に基づく方法[(5)]は、幅広い現象に応用でき直接現象論方程式を導くことが出来る。線形応答の理論による現象論的係数の式は1965年にAllnattにより導出された[(6)]。線形応答の理論を拡散の問題に応用することには幾つかの利点がある。現象論的係数の一般的な式は、モデルに依存しないので直接これらの式から対象とするモデルの現象論的係数を求めることができる。その際の計算は、熱力学的平衡状態に

ある系の運動力学的問題の解のみを必要とするだけである。例えば、ランダムウォークの理論の行列解法はよく知られており、希薄欠陥系のトレーサ拡散係数の計算に応用されてきたが、この方法を同様の系に対してすべての現象論的係数の計算に拡張することは容易である。

以上の他にも、場の理論を利用した方法や、多体論からのアプローチなど注目されているものも幾つかあるが、本稿では1983年のAllnatt-Okamuraの線形応答の理論[7]による現象論的係数の導出を述べることにする。時刻がマイナス無限大で、熱力学的平衡状態にある系を考える。一様な外場が断熱的に与えられたときの系の応答を、外場の１次の項まで求め、この近似で計算された流速に対する式から、L_{XY}を求めることが出来る。ここで導出された線形応答の結果は、一組のジャンプ確率で特徴づけられた系に応用されたものであり、標準的なテキストによるハミルトニアン力学のものとは異なっている。

系の異なる原子状態をα、β、γ、… とラベルする。ここで、状態は結晶中のすべての格子点の占有物を示す。状態βにある系が例えば、空格子点やダンベル型間隙原子の一回のジャンプにより状態αに遷移する単位時間あたりの確率を$B_{\alpha\beta}$、又時刻tで状態αに系をみつける確率をP_αとする。系の時間変化は以下のマスター方程式に従う。

$$dP_\alpha/dt = \Sigma_\beta B_{\alpha\beta} P_\beta \qquad (5)$$

ここで、ジャンプ確率Bの対角要素は、ある状態αからのジャンプ確率の和の負符号と定義される。

$$B_{\alpha\alpha} = -\Sigma_{\beta\neq\alpha} B_{\beta\alpha} \qquad (6)$$

即ち、式（５）の右辺はゲイン項とロス項から成っている。状態確率P_αとジャンプ確率$B_{\alpha\beta}$は熱平衡状態における値と、それからのずれで表すことができ、

$$P_\alpha(t) = P_\alpha^{(0)} + P_\alpha^{(1)}(t) \qquad (7)$$

$$B_{\alpha\beta}(t) = B_{\alpha\beta}^{(0)} + B_{\alpha\beta}^{(1)}(t) \qquad (8)$$

$P_\alpha^{(0)}$と $B_{\alpha\beta}^{(0)}$は熱力学的平衡状態にある系の値を示している。時刻$t=-\infty$において系は平衡状態にあり、外場が与えられると、それはジャンプ確率を摂動する。

Vineyardのジャンプ確率の理論を用いて、外場の１次の項の影響までを考える。熱平衡状態の計算においてはdetailed balanceの原理

$$B_{\alpha\beta}{}^{(0)} P_{\beta}{}^{(0)} = B_{\beta\alpha}{}^{(0)} P_{\alpha}{}^{(0)} \qquad (9)$$

が成り立つ。原子Ｙに作用する一様な外場を、

$$F_{Y}(s) = F_{Y}\exp(\varepsilon s) \qquad (10)$$

と表し、$P_{\alpha}{}^{(1)}(t)$ を外場に１次の項まで求めることができる。ここでεは正の微小量であり、$s \to -\infty$に対して$F_{Y}(s)$がゼロとなることを保証している。即ち、マイナス無限大の時刻において系が熱平衡状態にあるという仮定に一致している。また、流束が計算される$s=0$近くで一定値F_{Y}となっている。

現象論的係数の線形応答式を得るためには、一様な外場内の均一な系における原子Ｘの流束J_{X}の表式を必要とする。古典力学で記述される流体に対しては

$$J_{X} = \left\langle \Sigma_{m} \ v(X_{m}) \right\rangle / V \qquad (11)$$

ここで、$v(X_{m})$はｍ番目の原子Ｘの速度、Ｖは体積、ブラケットは集団平均を表す。局所結晶面に関する原子の流束に対する式は、

$$J_{X} = \Sigma_{\alpha,\beta}\Sigma_{m} \ B_{\alpha\beta}(X_{m}) \ P_{\beta}/V \qquad (12)$$

と表すことができるので、ジャンプ確率の摂動より求めたP_{β}を代入して、流束J_{X}の式を求めると、

$$L_{XY} = L_{XY}{}^{(0)} + L_{XY}{}^{(1)} \qquad (13)$$

$$L_{XY}{}^{(0)} = (\beta/2V)\,\Sigma_{\alpha,\beta}\Sigma_{m,n}\, r_{\alpha\beta}(X_{m})\, B_{\alpha\beta}{}^{(0)}(Y_{n})\, P_{\beta}{}^{(0)} \qquad (14)$$

$$L_{XY}{}^{(1)} = \mathrm{limit}_{\varepsilon\to+0} \int_{0}^{\infty} dt\ \exp(-\varepsilon t)\ M_{XY}(t) \qquad (15)$$

$$M_{XY}(t) = (\beta/V)\,\Sigma_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}\Sigma_{m,n} B_{\alpha\beta}{}^{(0)}(X_{m})\, K_{\beta\gamma}{}^{(0)}(t)\, B_{\gamma\delta}{}^{(0)}(Y_{n})\, P_{\delta}{}^{(0)} \qquad (16)$$

ここで、

$$K_{\alpha\beta}{}^{(0)}(t) \equiv \left| \exp(B^{(0)}t) \right|_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + B_{\alpha\beta}{}^{(0)}t + \Sigma_{\gamma}B_{\alpha\gamma}{}^{(0)}B_{\gamma\beta}{}^{(0)}t^{2}/2! + \cdots \qquad (17)$$

$$B_{\alpha\beta}(X_{m}) = r_{\alpha\beta}(X_{m})\ B_{\alpha\beta} \qquad (18)$$

$r_{\alpha\beta}(X_{m})$は遷移βからαでの種類Ｘのｍ番目の原子のジャンプベクトルを表すので、$B_{\alpha\beta}(X_{m})$は速度類似の表現とみなすことができる。$K_{\alpha\beta}{}^{(0)}(t)$は初期状態βにあった系が時間ｔ後に状態αにある条件確率を示している。

3．おわりに

ここで導出した現象論的係数の一般式は、希薄合金中の原子の輸送過程を直接表すことができる。しかし、すべての現象論的係数を具体的に求めることは容易でない。

そのため、空格子点と置換不純物の配置を対称群に分類してジャンプ行列を書き下し、この逆行列より現象論的係数を計算するという、行列解法の方法[8]が発展させられてきた。この解法は希薄欠陥系の様々なモデルの現象論的係数の計算に応用することができる。

固体内の原子の拡散及びその統計力学理論に興味を抱かれた読者には、Allnatt-Lidiardの最近の総合報告[9]が、これらに関する内容をわかりやすく簡潔にまとめているのでぜひ一読を勧めたい。

参考文献

(1) S. R. de Groot and P. Mazur, "Non-equilibrium Thermodynamics" (Amsterdam: North-Holland, 1962)

(2) H. J. Kreuzer, "Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations" (Clarendon Press, Oxford, 1981)

(3) G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957) 121

(4) A. D. Le Claire, 1970 Physical Chemistry, An Advanced Treatise vol10, ed. H. Eyring, D. Henderson and W. Jost (New York: Academic Press) 261

(5) A. B. Lidiard, Phil. Mag. 46 (1955) 1218

(6) A. R. Allnatt, J. Chem. Phys. 43 (1965) 1855

(7) A. R. Allnatt and Y. Okamura, 1984 Non-Traditional Methods in Diffusion, ed. G. E. Murch, H. K. Birnbaum and J. R. Cost (New York: Metallurgical Society of AIME) 237

(8) Y. Okamura and A. R. Allnatt, J. Phys. C: Solid State Phys., 16 (1983) 1841

(9) A. R. Allnatt and A. B. Lidiard, Rep. Prog. Phys. 50, (1987) 373