

第4章 発展方程式

ここでは組織形成を連続体モデルに基づき記述する道具である非線形発展方程式の基礎について説明し、非線形発展方程式の数学的導出法および物理的意味等について述べる。

4-1 バランス方程式

多くの連続体モデルにおける発展方程式の基本は全てバランス方程式⁽³⁾に帰着するので、まずこれについて説明する。なお以下において太文字はベクトルを表す。時間 t および空間位置 $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ に、ある物理量 $f(\mathbf{r}, t)$ が分布しているとしよう。ここで $f(\mathbf{r}, t)$ は、スカラー場ではスカラー量そのもの、ベクトル場ではベクトル成分とする。図4-1に示すように、空間内のある体積領域を V 、その表面を S とする。また S の単位面積を通り単位時間に V から流れ出る物理量を $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ とし、 S 上の面要素 dS の法線ベクトルを \mathbf{n} とする。さらに単位時間あたりの V 内における湧き出し物理量を $q(\mathbf{r}, t)$ とする。以上より、

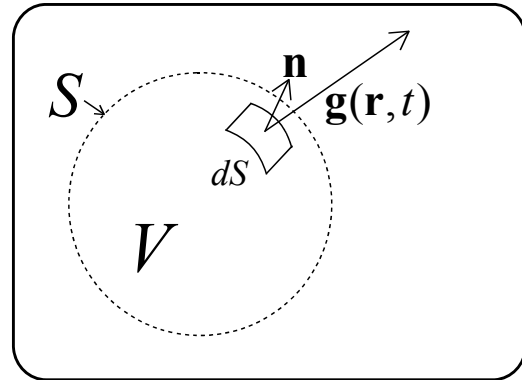


図4-1 空間内の物理量の収支を表す模式図

$$\frac{d}{dt} \int_V f(\mathbf{r}, t) dV = - \int_S \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n} dS + \int_V q(\mathbf{r}, t) dV \quad (1)$$

が成立する。ガウスの発散定理から $\int_S \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n} dS = \int_V \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) dV$ が成立するので、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V f(\mathbf{r}, t) dV + \int_V \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) dV &= \int_V q(\mathbf{r}, t) dV \\ \therefore \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) &= q(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2)$$

を得る（ここで微分演算と積分演算を入れ替えているので、 $f(\mathbf{r}, t)$ は有界かつ連続でなめらかな関数と仮定している）。式(2)はバランス方程式と呼ばれる。特に湧き出し項 $q(\mathbf{r}, t) = 0$ の特別な場合、式(2)は

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3)$$

となり、これを連続の式という。また式(2)において流れる物理量が存在せず ($\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = 0$)、湧き出し項 $q(\mathbf{r}, t)$ のみを考慮する場合、

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = q(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

となる。材料組織学の種々の分野にて使用される微分方程式の大部分は以上の形式に含まれる。例えば式(3)において、 $f(\mathbf{r}, t)$ を濃度場 $c(\mathbf{r}, t)$ とすると、 $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ は濃度 $c(\mathbf{r}, t)$ の流れ $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ であり、

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

のように拡散方程式となる。また式(4)において、 $f(\mathbf{r}, t)$ を長範囲規則度場⁽⁴⁾ $s(\mathbf{r}, t)$ とすると、 $q(\mathbf{r}, t)$ が規則度の湧き出し量となり、特に $q(\mathbf{r}, t)$ が規則化の駆動力 $F_s(\mathbf{r}, t)$ に比例すると仮定した場合、比例係数を L_s として、

$$\frac{\partial s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = L_s F_s(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

を得る。これは規則-不規則変態を記述する発展方程式に他ならない。

4-2 保存場と非保存場の発展方程式

保存場とはその秩序変数⁽⁵⁾を空間で積分した量が時間に依存せず一定値を取る場合で、非保存場はこれが一定にならず時間変化する場合である。通常の場合と非保存場の最も簡単な場合として、濃度場 $c(\mathbf{r}, t)$ と規則度場 $s(\mathbf{r}, t)$ を考え、式(5)と(6)の $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ と $F_s(\mathbf{r}, t)$ の具体的表現について、エネルギー散逸関数を用いて考えてみよう⁽⁵⁾。エネルギー散逸関数は、[系の全自由エネルギー G_{sys} の時間変化率]/2にて定義される。まず秩序変数として濃度場のみを考慮した場合、散逸関数は、

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial t} \right) = \frac{1}{2} \int_V \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) dV \quad (7)$$

と表現することができる。これに式(5)を代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial t} \right) &= \frac{1}{2} \int_V \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) dV = \frac{1}{2} \int_V \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} \right) (-\nabla \cdot \mathbf{J}) dV \\ &= \frac{1}{2} \int_S \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} \right) (-\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}) dS - \frac{1}{2} \int_V \left(\nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} \right) \cdot (-\mathbf{J}) dV \\ &= \frac{1}{2} \int_V \left(\nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} \right) \cdot \mathbf{J} dV \end{aligned} \quad (8)$$

を得る。式の変形においてガウスの発散定理 $\int_V f \nabla \cdot \mathbf{g} dV = \int_S f \mathbf{g} \cdot \mathbf{n} dS - \int_V \nabla f \cdot \mathbf{g} dV$ を用い、表面積分項は0とした（これは外界との流れの授受のない閉鎖系を仮定したことに対応する）。

さて熱力学的に、閉鎖系において式(8)は常に減少すると考えると、流れ場 \mathbf{J} は、

$$\mathbf{J} = -M_c \nabla \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} \right) \quad (9)$$

と仮定することが最も簡潔でかつ理にかなっている（ M_c は原子の拡散の易動度で正確には温度および濃度の関数である）。なぜならばこれを式(8)に代入することにより散逸関数が、

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial t} \right) = -\frac{1}{2} \int_V M_c \left(\nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} \right)^2 d\mathbf{r} \leq 0 \quad (10)$$

と表現され、全自由エネルギーの減少が保証されるからである（物理的に $M_c \geq 0$ ）。また式(9)を式(5)に代入することによって、保存場の非線形発展方程式（非線形拡散方程式）は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} = \nabla \cdot \left\{ M_c(c) \nabla \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} \right) \right\} \quad (11)$$

にて与えられる。

同様に非保存場に関する発展方程式について考えてみよう。この場合、散逸関数は、

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial t} \right) = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s} \right) \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s} \right) L_s F_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (12)$$

にて定義される。非保存場であるので流れの収支に関する拘束条件はない。したがって、散逸関数が減少関数となるための最も簡単な仮定は、

$$F_s(\mathbf{r}, t) = - \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s} \right) \quad (13)$$

と置くことである。これを式(12)に代入すると、

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial t} \right) = - \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} L_s \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s} \right)^2 d\mathbf{r} \leq 0 \quad (14)$$

のように変形でき、散逸関数が減少関数となることが保証される ($L_s \geq 0$)。

式(9)と(13)をもう少し直感的に考えてみよう。両式右辺の括弧内は、全自由エネルギーの秩序変数による変分であり、これはポテンシャルと呼ばれ、その秩序変数が微量変化した時に生じる賞味のエネルギー変化量である。右辺のマイナスは、散逸関数の考察から、全自由エネルギーが減少する方向に秩序変数が変化することを意味する。濃度場にナブラ ∇ がついているのは、濃度場が保存量で溶質原子という流れる"もの"が存在するために、これから溶質がどちらの方向に流れるかを判断するためには、その周辺（これから流れる先）のポテンシャル場の高低、すなわちポテンシャル勾配を見る必要があるからである。一方、非保存場では、流れる"もの"が存在せず湧き出しのみであるために、周辺を気にすることなく秩序変数は変化でき、したがって、ナブラは必要ない。

ここで注意すべきは、式(9)および(13)はあくまでも仮定であり、かつ近似である点である。単に散逸関数が減少関数となる条件を満たせば良いだけであるならば、例えば式(13)は、

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -L_s^{(1)} \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s} \right) - L_s^{(2)} \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s} \right)^3 \quad (15)$$

の形式でも良い ($L_s^{(1)} \geq 0, L_s^{(2)} \geq 0$)。これは物理的にはポテンシャル場について高次の展開項まで考慮したことに対応している。したがって、式(9)および(13)が最も基本的な近似となる。ただし、もともと平均場近似を基礎とする連続体モデルでは、上記のような高次の展開項まで必要となることは実際にはほとんどないと思われる。またより複雑もしくはより非平衡に近い現象を連続体モデルで解析する場合には、上記のように支配方程式自体の近似を上げるよりも、対象とする状態を記述する秩序変数の数や種類を増やして対応した方がより現実的である場合が多い。以上のように発展方程式は現象論的な仮定ではあるが、最も重要な点は、本来、発展方程式は全自由エネルギーに基づいて定義されている点である。材料組織計算工学の特徴の1つは、通常の移動速度論などのように、"始めに拡散方程式などの現象論的方程式ありき"ではなく、常に"始めに全自由エネルギーありき"からスタートし、この全自由エネルギーを基礎に現象論的方程式が定義される点である。

4-3 拡散方程式と熱力学

以上では、発展方程式の全体像を眺めてきたが、ここではより具体的に拡散方程式を例にとって、その特徴について説明する。特に拡散方程式の論理体系⁽⁶⁾では、組織形成動力学と熱力学の関係がわかりやすく定式化されているので、固体内拡散現象は、エネルギー論的な考え方と速度論的な考え方のつながりを理解する上で非常に良い題材である。ここでは、現象論的に相変態拡散に関する発展方程式を導いてみよう。

拡散現象は摩擦の式を基本に定式化される（固体内の原子の拡散は、非常に粘性の強い媒質中における物体の移動に対応するので、運動方程式（ランジュバン方程式）において、慣性項は指数関数的に減衰し、摩擦項のみが残ることになる。）。今、A 原子が速度 \mathbf{v}_1 で移動している場合を考え、この原子を移動させている熱力学的力を \mathbf{F}_1 とすると、 \mathbf{F}_1 は次式にて定義される。

$$\mathbf{F}_1 = -\nabla\mu_1 \quad (16)$$

μ_1 は成分Aの化学ポテンシャルである（正確には弾性歪エネルギーや濃度勾配エネルギーに起因するポテンシャルも考慮する必要があるが、ここでは現象論的発展方程式の導出が目的であるので、化学的自由エネルギーのみを考慮して議論を進める）。これより原子の移動速度 \mathbf{v}_1 は摩擦の式より、

$$\mathbf{v}_1 = M_1\mathbf{F}_1 = -M_1\nabla\mu_1 \quad (17)$$

にて与えられる。 M_1 は A 原子の拡散に関する易動度で、原子の動きやすさを表すパラメータであり、物理的には摩擦係数の逆数に相当する（正確には M_1 は拡散している A 原子周辺の局所濃度の関数であるが、ここでは簡単のため定数と仮定している）。熱力学的力 \mathbf{F}_1 により引き起こされる拡散流 \mathbf{J}_1 は、A 原子の速度 \mathbf{v}_1 に単位体積当たりの A 原子の数、すなわち濃度 c_1 を乗ずることによって、

$$\mathbf{J}_1 = c_1\mathbf{v}_1 = -M_1c_1\nabla\mu_1 \quad (18)$$

と表現される。次にA-B 2 元系における拡散対を例に相互拡散の関係式を導く（添え字について、A:1, B:2 と置く）。相互拡散の関係式は、溶質のマクロ的な流れ速度を \mathbf{v}_0 （たとえば拡散対における接合界面の移動速度に対応）とし、

$$\mathbf{J}_1 = -c_1M_1\nabla\mu_1 + \mathbf{v}_0c_1, \quad \mathbf{J}_2 = -c_2M_2\nabla\mu_2 + \mathbf{v}_0c_2 \quad (19)$$

から \mathbf{v}_0 を消去することによって求められる。つまり、拡散方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_1 = \nabla \cdot \{c_1M_1\nabla\mu_1 - \mathbf{v}_0c_1\} \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_2 = \nabla \cdot \{c_2M_2\nabla\mu_2 - \mathbf{v}_0c_2\} \end{aligned} \quad (20)$$

より、 $c_1 + c_2 = 1$ （正確には $c_1 + c_2 = c; \text{const.}$ とするのが正しいが、例えば c_1/c を改めて c_1 と定義すれば一般性は失われない）を考慮して、

$$\frac{\partial(c_1 + c_2)}{\partial t} = \nabla \cdot \{c_1M_1\nabla\mu_1 + c_2M_2\nabla\mu_2 - \mathbf{v}_0\} = 0$$

であるので、 $c_1M_1\nabla\mu_1 + c_2M_2\nabla\mu_2 - \mathbf{v}_0 = \text{const.}$; (位置に依存しない定数) が成立する。特に拡散対では接合界面から無限遠で、 $\nabla\mu_1 = 0, \nabla\mu_2 = 0$ および $\mathbf{v}_0 = 0$ と置くことができるので、結局、

$c_1M_1\nabla\mu_1 + c_2M_2\nabla\mu_2 - \mathbf{v}_0 = \mathbf{0}$ となり、拡散対界面の移動速度は、

$$\mathbf{v}_0 = c_1M_1\nabla\mu_1 + c_2M_2\nabla\mu_2 \quad (21)$$

にて与えられる。これを式(20)に代入することにより、

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -(c_2M_1 + c_1M_2)c_1\nabla\mu_1 = -(c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2\nabla(\mu_1 - \mu_2) \\ &= -(c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2\nabla\left(\frac{\partial G_c}{\partial c_1}\right) = -(c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\right)\nabla c_1 \\ \mathbf{J}_2 &= -(c_2M_1 + c_1M_2)c_2\nabla\mu_2 = -(c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2\nabla(\mu_2 - \mu_1) \\ &= -(c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2\nabla\left(\frac{\partial G_c}{\partial c_2}\right) = -(c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_2^2}\right)\nabla c_2 \end{aligned} \quad (22)$$

を得る。なお上式の変形において、ギブス-デュエムの関係式

$$\begin{aligned} c_1d\mu_1 + c_2d\mu_2 &= 0, \quad \rightarrow \quad c_1d\mu_1 + c_2d\mu_1 = c_2d\mu_1 - c_2d\mu_2 \\ \therefore d\mu_1 &= c_2d(\mu_1 - \mu_2) \end{aligned}$$

および

$$\frac{\partial G_c}{\partial c_1} = \mu_1 - \mu_2 + c_1\frac{\partial\mu_1}{\partial c_1} + c_2\frac{\partial\mu_2}{\partial c_1} = \mu_1 - \mu_2, \quad \frac{\partial G_c}{\partial c_2} = \mu_2 - \mu_1$$

を用いた。 G_c は混合の化学的自由エネルギーである。式(22)より相互拡散係数は、

$$\tilde{D}_1 = (c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\right), \quad \tilde{D}_2 = (c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_2^2}\right) \quad (23)$$

と表現されることがわかる。特に理想溶液の場合、 $\partial^2 G_c / \partial c_1^2 = \partial^2 G_c / \partial c_2^2 = RT / (c_1c_2)$ であるので、

$$\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = c_2M_1RT + c_1M_2RT = c_2D_1^* + c_1D_2^* \quad (24)$$

となる。ここで、

$$D_1^* = M_1RT, \quad D_2^* = M_2RT \quad (25)$$

はアインシュタインの関係式で、 R はガス定数、 T は絶対温度、 D_i^* は自己拡散係数である。

一方、フィックの第一法則に関する現象論的關係式は、 L_{ij} をオンサーガー係数として、通常、

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11}\nabla\mu_1 - L_{12}\nabla\mu_2, \quad \mathbf{J}_2 = -L_{21}\nabla\mu_1 - L_{22}\nabla\mu_2 \quad (26)$$

と置かれる。溶質の収支条件および局所平衡における詳細釣り合いの条件⁽⁷⁾から、オンサーガー係数に

$$L_{11} + L_{21} = 0, \quad L_{12} + L_{22} = 0, \quad L_{12} = L_{21} \quad (27)$$

の關係が成立するので、これらを式(26)に代入すると、

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11}\nabla(\mu_1 - \mu_2), \quad \mathbf{J}_2 = -L_{22}\nabla(\mu_2 - \mu_1) \quad (28)$$

であり、この式が式(22)に等しくなければならないので、式(22)との比較からオンサーガー係数は、

$$L_{11} = L_{22} = (c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2 \quad (29)$$

と導かれる。以上において重要な点は、例えば実験的に自己拡散係数と化学的自由エネルギー関数が既知であれば、式(23), (24)および(25)を用いることにより、相互拡散係数およびオンサーガー係数が得られる点である。

さて以上の解析では化学的自由エネルギーのみを考慮したが、相分解組織の有する全自由エネルギー G_{sys} を用いることによって、拡散相変態における組織形態変化を一般的に記述できる発展方程式を導くことができる。まず、式(22)の \mathbf{J}_2 を例にとり。これを書き直すと、

$$\mathbf{J}_2 = -(c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2 \nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c_2} \quad (30)$$

となる。式(9)との比較から、 M_c は濃度の関数として、

$$M_c(c_2) = (c_2M_1 + c_1M_2)c_1c_2 \quad (31)$$

と表現されるべきであることがわかる。したがって、相分解を記述する非線形拡散方程式は、

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_c(c_2) \nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c_2} \right) \quad (32)$$

にて与えられる（さらに正確には熱揺らぎによる濃度場の揺らぎ項が必要であるが、ここでは簡単のため省略した）。この式は非線形拡散方程式の一般式であり、例えばこの式からCahn-Hilliardの非線形拡散方程式も導かれる。次にその手順についてみてみよう。

4-4 非線形拡散方程式 (Cahn-Hilliard の非線形拡散方程式)

ここではCahn-Hilliardの非線形拡散方程式⁽⁸⁾に関して、若干詳細に説明する。Cahnはスピノーダル分解理論において、 G_{sys} を、

$$G_{\text{sys}} = \frac{1}{L} \int_x \left[G_c(c) + \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0)^2 + \kappa \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] dx \quad (33)$$

と表現した（ここで式を簡単にするためにAB2元系を考え、B溶質濃度を c とし、1次元(x 方向)拡散を仮定し、領域の長さを L とした）。 η は格子ミスマッチ、 $Y_{\langle hkl \rangle}$ は弾性率の関数、 κ は濃度勾配エネルギー係数である（全自由エネルギーの詳細については5～9章にて解説する）。式(33)の積分内の第1, 2, および3項がそれぞれ組織単位体積当たりの、化学的自由エネルギー、弾性歪エネルギー、および濃度勾配エネルギーである。この3項の和を F とし、 $c, x, (\partial c / \partial x)$ の3つを独立変数と考えて変分原理を適用することによって、オイラー方程式に基づき、 $\delta G_{\text{sys}} / \delta c$ は、

$$\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} = \frac{\partial F}{\partial c} - \frac{d}{dx} \left\{ \frac{\partial F}{\partial (\partial c / \partial x)} \right\} = \frac{\partial G_c(c)}{\partial c} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0) - 2\kappa \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (34)$$

と計算される。この $\delta G_{\text{sys}} / \delta c$ は通常、拡散ポテンシャルと呼ばれる（弾性歪エネルギーや濃度勾配エネルギーを考慮しない条件下で定義されている場合が多いが、組織形成を扱う場合はこれらエネルギーまで考慮する必要がある）。これを式(32)に代入すると、非線形拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M_c(c) \left(\frac{\partial^2 G_c(c)}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M_c(c) \kappa \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \quad (35)$$

と導かれる。ここで、

$$\tilde{D} \equiv M_c(c) \left(\frac{\partial^2 G_c(c)}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right), \quad \tilde{K} \equiv M_c(c) \kappa \quad (36)$$

と置いて、Cahn-Hilliardの非線形拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{D} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{K} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \quad (37)$$

と与えられる(多くのスピノードル分解を扱った教科書では、 M_c を定数と仮定して \tilde{K} を微分の外に出している)。また、式(36)の \tilde{D} は整合相分解における相互拡散係数に他ならない。

なお実際の相分解シミュレーションでは、拡散ポテンシャル $\mu_{\text{sys}} \equiv \delta G_{\text{sys}} / \delta c$ と濃度場を位置と時間の関数として数値計算し、式(32)を

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M_c \left(\frac{\partial \mu_{\text{sys}}}{\partial x} \right) \right\} = M_c \left(\frac{\partial^2 \mu_{\text{sys}}}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial M_c}{\partial c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \mu_{\text{sys}}}{\partial x} \right) \quad (38)$$

と変形して、この右辺を差分法等を用いて計算した方が効率的である。つまり組織内の任意の点における拡散ポテンシャル μ_{sys} を式(34)から求め、 μ_{sys} について直接 差分計算を行うのである。

4-5 まとめ

以上、保存場と非保存場の発展方程式の導出、発展方程式と全自由エネルギーの関係、および拡散方程式の具体的な内容について説明した。通常速度論では、発展方程式それ自体が始めに現象論的に仮定されて議論が進められる場合が多い。しかし、本来はここで説明したように全自由エネルギー場との対応の下に定義されるべきものであることを強調しておく。特に、材料内部の複雑な組織形成過程全般を解析するためには、まず始めにその現象を必要十分に記述できる全自由エネルギー評価の考察から入ることを薦める。なぜならば計算すべき対象によって、全自由エネルギー評価式を通じて、発展方程式の形自体が影響を受けるからである。全自由エネルギーから組織形成の考察を始めれば、エネルギーを土台に動力学を扱うことになり、エネルギー論的な安定性と速度論的な安定性を明確に議論できる。これは複雑な組織形成現象を理解する上において、非常に重要な観点である。

参考文献

- (1) 宮崎 亨: 日本金属学会会報"まてりあ", **41**(2002), 334.
- (2) 小山敏幸: 日本金属学会会報"まてりあ", **42**(2003), 397.
- (3) 高橋 康: 「古典場から量子場への道」、講談社サイエンティフィク, (1979), 第1章.
- (4) 藤田英一: 「金属物理 -材料科学の基礎-」, アグネ技術センター, (1996).
- (5) 太田隆夫: 「界面ダイナミクスの数理」, 日本評論社, (1997).
- (6) M.E.Glicksman: "Diffusion in Solid", John Wiley & Sons, (2000).

- (7) イリヤ・プロゴジン,ディリプ・コンデプディ著; 妹尾学,岩元和敏訳:「現代熱力学 -熱機関から散逸構造へ-」, 朝倉書店, (2001).
- (8) J.E.Hilliard: "*Phase Transformation*", ed. by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), pp.497-560.
- (9) 石田清仁 編:「鉄鋼材料の計算機支援による組織制御」—平衡論から速度論まで—, (社)日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会 計算機支援による組織制御研究会, (2000), pp.67-77, 78-88, 355-363.

***** 参考 *****

1. 解析力学の簡単なまとめ

以下、仮想仕事の原理、ダランベールの原理、およびハミルトンの原理について説明する。

(1) 仮想仕事の原理[ベルヌーイ(D.Bernoulli)]

つり合い状態(静止状態)にある質点系において、 i 番目の質点に作用する力を \mathbf{F}_i とすると、

$$\sum_i \mathbf{F}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

が成立する。 $\delta \mathbf{r}_i$ は各質点に対する任意の可能な微小仮想変位である。逆にこれが成立すれば、系はつり合い状態にある。この原理を仮想仕事の原理という。

(2) ダランベールの原理[ラグランジュ(Lagrange)+ダランベール(D'Alembert)]

質点 i の変位に対して垂直に作用する束縛力(張力や抗力等)を \mathbf{f}_i とし、質点 i の質量を m_i とする。 \mathbf{F}_i を質点に作用する重力等の既知の力とする。 \mathbf{f}_i と \mathbf{F}_i の相違点は以下のように考える。 \mathbf{f}_i は問題を解いて初めて決定できる未知力であり、 \mathbf{F}_i は問題を解く以前から設定できる既知力である。

さて、力のつり合い条件から、

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i + \mathbf{f}_i &= m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \\ \mathbf{F}_i + \mathbf{f}_i - m_i \ddot{\mathbf{r}}_i &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

が成立する。もともとこれは動力的な力のつり合いの方程式であるが、これを単純に3つの力の静力学的な力の方程式と解釈し直す。静力学的な力と見なせば仮想仕事の原理を使用できるので、

$$\sum_i (\mathbf{F}_i + \mathbf{f}_i - m_i \ddot{\mathbf{r}}_i) \cdot \delta \mathbf{r}_i = 0 \quad (3)$$

と表現することができる。さらに束縛力には、

$$\sum_i \mathbf{f}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i = 0 \quad (4)$$

の性質があるので、結局、

$$\sum_i (\mathbf{F}_i - m_i \ddot{\mathbf{r}}_i) \cdot \delta \mathbf{r}_i = 0 \quad (5)$$

が得られ、ダランベールの原理と呼ばれる。

(3) ハミルトン(Hamilton)の原理

運動エネルギーを汎関数形式にて、

$$I = \int_{t_1}^{t_2} T dt = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left(\frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2(t) \right) dt \quad (6)$$

と表現する。ここで、軌跡 $\mathbf{r}_i(t)$ の関数形を

$$\mathbf{r}_i(t) \rightarrow \mathbf{r}_i(t) + \delta \mathbf{r}_i(t) \quad (7)$$

のように微小変化させる。注意すべきは、これは時間 t_1 から t_2 までの軌跡 $\mathbf{r}_i(t)$ の関数形を変化させたのであって、移動ベクトルの微小量： $d\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t+dt) - \mathbf{r}_i(t)$ とは異なる点である。この時、汎関数の変動量は、

$$\begin{aligned} \delta I &= \delta \int_{t_1}^{t_2} T dt = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left(\frac{1}{2} m_i [(\dot{\mathbf{r}}_i + \delta \dot{\mathbf{r}}_i)^2 - \dot{\mathbf{r}}_i^2] \right) dt = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left(\frac{1}{2} m_i [2\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \delta \dot{\mathbf{r}}_i + (\delta \dot{\mathbf{r}}_i)^2] \right) dt \\ &\cong \int_{t_1}^{t_2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \delta \dot{\mathbf{r}}_i dt = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \left(\frac{d}{dt} \delta \mathbf{r}_i \right) dt \\ &= \left[\sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i \right]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \sum_i m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i dt = - \int_{t_1}^{t_2} \sum_i m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i dt = - \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i dt \end{aligned} \quad (8)$$

と計算できる。なお、 $\delta \mathbf{r}_i(t_1) = 0$ および $\delta \mathbf{r}_i(t_2) = 0$ と仮定し、式(5)を用いた。上式は、通常、

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} T dt + \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i dt = 0 \quad (9)$$

のように表記され、ハミルトンの原理と呼ばれる。

さてここでポテンシャル場 $U(\mathbf{r}_i)$ を導入しよう。力 \mathbf{F}_i は、

$$\mathbf{F}_i \equiv -\nabla U(\mathbf{r}_i) \quad (10)$$

にて定義されるので、これより、

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i dt &= \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \{-\nabla U(\mathbf{r}_i)\} \cdot \delta \mathbf{r}_i dt = - \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \nabla U(\mathbf{r}_i) \cdot \delta \mathbf{r}_i dt \\ &= - \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial U}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial U}{\partial y_1} \delta y_1 + \cdots + \frac{\partial U}{\partial z_n} \delta z_n \right) dt \\ &\cong - \int_{t_1}^{t_2} \{U(\mathbf{r}_i + \delta \mathbf{r}_i) - U(\mathbf{r}_i)\} dt = -\delta \int_{t_1}^{t_2} U dt \end{aligned} \quad (11)$$

である。したがって、式(9)は、

$$\begin{aligned}
\delta \int_{t_1}^{t_2} T dt + \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i dt &= 0 \\
\delta \int_{t_1}^{t_2} T dt - \delta \int_{t_1}^{t_2} U dt &= 0 \\
\delta \int_{t_1}^{t_2} (T - U) dt &= 0 \\
\therefore \delta \int_{t_1}^{t_2} L dt &= 0
\end{aligned} \tag{12}$$

と簡潔に表現される。 L は

$$L \equiv T - U \tag{13}$$

にて定義され、ラグランジュアンと呼ばれる。また式(13)の U の前のマイナスは、式(10)のマイナスが引き継がれたものであることがわかる。

以上をまとめると、ハミルトンの原理は「時間 t_1 に位置 $\mathbf{r}_i(t_1)$ を出て、時間 t_2 に位置 $\mathbf{r}_i(t_2)$ に到着する経路のうちで、 $\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0$ となる経路が実際に起こる、すなわち力学法則に従う経路である。」となる。

(4) 一般化座標とルジャンドル変換

$3n$ 個の変数 x_i, y_i, z_i , ($i = 1, 2, \dots, n$)、および h 個の束縛条件があるとしよう。したがって独立変数の個数 f は、 $f = 3n - h$ である。この f 個の独立変数を q_j , ($j = 1, 2, \dots, f$) とすると、

$$x_i = x_i(q_j), \quad y_i = y_i(q_j), \quad \dots, \quad z_n = z_n(q_j), \quad (j = 1, 2, \dots, f)$$

と表されることから、一般的に、

$$L = L(q_j, \dot{q}_j), \quad (j = 1, 2, \dots, f)$$

と置くことが出来る。この q_j は一般化座標と呼ばれる。ハミルトンの原理に基づき、

$$\begin{aligned}
\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt &= \int_{t_1}^{t_2} \{L(q_j + \delta q_j, \dot{q}_j + \delta \dot{q}_j) - L(q_j, \dot{q}_j)\} dt \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left(\frac{\partial L}{\partial q_j} \delta q_j + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \delta \dot{q}_j \right) dt = \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_j} \delta q_j + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \frac{d}{dt} (\delta q_j) \right\} dt \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left(\frac{\partial L}{\partial q_j} \delta q_j \right) dt + \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left\{ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \frac{d}{dt} (\delta q_j) \right\} dt \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left(\frac{\partial L}{\partial q_j} \delta q_j \right) dt + \left[\sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \delta q_j \right]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left\{ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) \right\} \delta q_j dt \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left(\frac{\partial L}{\partial q_j} \delta q_j \right) dt - \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left\{ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) \right\} \delta q_j dt \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_j} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) \right\} \delta q_j dt = 0
\end{aligned} \tag{14}$$

であるので、

$$\therefore \frac{\partial L}{\partial q_j} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) = 0, \quad (j=1,2,\dots,f) \quad (15)$$

を得る。この式がラグランジュの微分方程式である。ここで独立変数が f 個有り、方程式も f 個ある点を注意しておく。

さて、ハミルトニアンの説明に移る前に、ルジャンドル変換について説明しておこう。独立変数 v から V に変換して、関数 $L(q, v)$ を

$$\begin{aligned} v &\rightarrow V \\ L(q, v) &\rightarrow H(q, V) \end{aligned} \quad (16)$$

に書き換える操作について考える。ここで、

$$V \equiv \frac{\partial L}{\partial v} \quad (17)$$

と定義される。以上から、 $H(q, V)$ は、

$$H(q, V) \equiv vV - L(q, v) \quad (18)$$

にて与えられ、

$$v = \frac{\partial L}{\partial V} \quad (19)$$

が成立する（熱力学におけるルジャンドル変換では、 $-H(q, V) \equiv vV - L(q, v)$ と定義され、マイナス記号がつく点に注意すること）。

さてハミルトニアンの説明に戻ろう。ラグランジュアンを考えた時、独立変数は f 個であった。ここで見方を変えて、

$$q_j \rightarrow q_j, p_j, \quad (j=1,2,\dots,f)$$

のように、独立変数を 2 倍の $2f$ 個に増やす。ルジャンドル変換における変数変換は、この場合、形式的に $\dot{q}_j \rightarrow p_j$ であり、

$$\begin{aligned} L(q_j, \dot{q}_j) &\rightarrow H(q_j, p_j) \\ H(q_j, p_j) &\equiv \sum_j p_j \dot{q}_j - L(q_j, \dot{q}_j) \end{aligned} \quad (20)$$

となる。この関数 H がハミルトニアンである。これを変形し、

$$L(q_j, \dot{q}_j) = \sum_j p_j \dot{q}_j - H(q_j, p_j)$$

であるので、ハミルトンの原理から

$$\begin{aligned}
\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt &= \int_{t_1}^{t_2} \{L(q_j + \delta q_j, \dot{q}_j + \delta \dot{q}_j) - L(q_j, \dot{q}_j)\} dt \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \sum_j (p_j + \delta p_j)(\dot{q}_j + \delta \dot{q}_j) - \sum_j p_j \dot{q}_j \right\} dt - \int_{t_1}^{t_2} \{H(q_j + \delta q_j, p_j + \delta p_j) - H(q_j, p_j)\} dt \\
&\cong \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \sum_j (p_j \delta \dot{q}_j + \dot{q}_j \delta p_j) \right\} dt - \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \delta q_j + \frac{\partial H}{\partial p_j} \delta p_j \right) dt \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left\{ (p_j \delta \dot{q}_j + \dot{q}_j \delta p_j) - \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \delta q_j + \frac{\partial H}{\partial p_j} \delta p_j \right) \right\} dt \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left\{ (-\dot{p}_j \delta q_j + \dot{q}_j \delta p_j) - \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \delta q_j + \frac{\partial H}{\partial p_j} \delta p_j \right) \right\} dt \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \sum_j \left\{ \left(-\dot{p}_j - \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) \delta q_j + \left(\dot{q}_j - \frac{\partial H}{\partial p_j} \right) \delta p_j \right\} dt = 0
\end{aligned}$$

となり、ハミルトンの正準方程式

$$\therefore \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad (j=1, 2, \dots, f) \quad (22)$$

を得る。注意すべき点は、 $2f$ 個の独立変数に対して、 $2f$ 個の方程式が得られた点である。
ところで、

$$H = p\dot{q} - L = 2T - (T - U) = T + U \quad (23)$$

であるので、ハミルトニアンは、結果的に系の全エネルギーを表現していることになっている。
具体的に、

$$H(q_j, p_j) = T + U = \frac{1}{2} m \dot{q}_j^2(t) + U\{q_j(t)\} = \frac{p_j^2(t)}{2m} + U\{q_j(t)\}$$

についてハミルトンの正準方程式を書き下して見ると、

$$\begin{aligned}
\dot{p}_j &= -\frac{\partial H}{\partial q_j} = -\frac{\partial U}{\partial q_j}, \quad \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} = \frac{p_j(t)}{m} \\
p_j &= m\dot{q}_j \rightarrow \dot{p}_j = m\ddot{q}_j \\
\therefore m\ddot{q}_j &= -\frac{\partial U}{\partial q_j}
\end{aligned}$$

となり、当然ながら、力のつり合いの式が得られる。
また、ポアソン括弧式を

$$(u, v) = \sum_j \left(\frac{\partial u}{\partial q_j} \frac{\partial v}{\partial p_j} - \frac{\partial u}{\partial p_j} \frac{\partial v}{\partial q_j} \right) \quad (24)$$

にて定義すると、任意の物理量 $A(q_j, p_j)$ の時間変化は、

$$\begin{aligned}
 A &= A(q_j, p_j) \\
 dA &= \sum_j \left(\frac{\partial A}{\partial q_j} dq_j + \frac{\partial A}{\partial p_j} dp_j \right) \\
 \therefore \frac{dA}{dt} &= \sum_j \left(\frac{\partial A}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial A}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = \sum_j \left(\frac{\partial A}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial A}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) = (A, H)
 \end{aligned} \tag{25}$$

のようにポアソン括弧式を用いて表現することができる。

2. ハミルトン系とエネルギー散逸系の定常状態に関する物理的考え方の相違点

定常状態を求める問題においては、ハミルトン系（エネルギー保存系：孤立系）とエネルギー散逸系（エネルギー非保存：閉鎖系もしくは開放系）を明確に区別する必要がある。目的は、定常状態（条件によっては平衡状態）を表現する構成式を、なんらかのスカラーポテンシャルの極値問題に置き換えることである。最も重要な点は、いま着目している現象について、どのようなスカラーポテンシャルを見出せば意味があるかを物理的に洞察することである。

ハミルトン系は、基本的にエネルギーが保存してしまうので、全エネルギーに関する極値は、静止状態（もしくは等速直線運動）の場合しかありえない。これは初めから答がわかっていることになり、問題として成立し得ない。したがって、ハミルトン系では、全エネルギーの極値問題ではなく、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの差に関する極値問題を設定する。これがラグランジュアンである。ラグランジュアンは物理的に運動エネルギーとポテンシャルエネルギー間のエネルギーの授受を表し、その変分が 0 となる条件は、その授受が過不足無く最もスムーズに行われる状態に対応していることになる。実はこれは、仮想仕事の原理を言葉で言い直しただけであり、したがって、この状態は力のつりあいの状態に一致する。

ここでいちおうハミルトン系についてラグランジュアンに極値が存在し得ることをイメージ的に確認しておこう。例として、バネにつながれた質量 m の質点の 1 次元 x 方向の振動について考える。まず全エネルギーであるハミルトニアン H は、

$$H = T + U = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2$$

にて表される。 $x = \pm x_1$ で $\dot{x} = 0$ となるとする。したがって、全エネルギーは、

$$H = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k x_1^2$$

であるので、運動エネルギー T は、

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 = \frac{1}{2} k x_1^2 - \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k (x_1^2 - x^2)$$

にて与えられる。これより、ラグランジュアンを x のみの関数として表すと、

$$L = T - U = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k (x_1^2 - x^2) - \frac{1}{2} k x^2 = -k x^2 + \frac{1}{2} k x_1^2$$

$$L(x=0) = \frac{1}{2} kx_1^2$$

$$L(x = \pm x_1 / \sqrt{2}) = -\frac{1}{2} kx_1^2 + \frac{1}{2} kx_1^2 = 0$$

$$L(x = \pm x_1) = -kx_1^2 + \frac{1}{2} kx_1^2 = -\frac{1}{2} kx_1^2$$

となる。つまりラグランジュアンは $x=0$ に極大値を持つ 2 次式である。同様にラグランジュアンを \dot{x} のみの関数として表すと、 $x=0$ における質点の速度を \dot{x}_0 として、

$$H = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 + \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\dot{x}_0^2, \quad \therefore U = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\dot{x}_0^2 - \frac{1}{2} m\dot{x}^2 = \frac{1}{2} m(\dot{x}_0^2 - \dot{x}^2)$$

であるから、

$$L = T - U = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 - \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 - \frac{1}{2} m(\dot{x}_0^2 - \dot{x}^2) = m\dot{x}^2 - \frac{1}{2} m\dot{x}_0^2$$

$$L(\dot{x}=0) = -\frac{1}{2} m\dot{x}_0^2$$

$$L(\dot{x} = \pm \dot{x}_0 / \sqrt{2}) = \frac{1}{2} m\dot{x}_0^2 - \frac{1}{2} m\dot{x}_0^2 = 0$$

$$L(\dot{x} = \pm \dot{x}_0) = m\dot{x}_0^2 - \frac{1}{2} m\dot{x}_0^2 = \frac{1}{2} m\dot{x}_0^2$$

となり、ラグランジュアンは $\dot{x}=0$ に極小値を持つ 2 次式となる。ハミルトン系における定常状態の構成式は、ラグランジュアンに基づく極値解析から導かれる。

次にエネルギー散逸系について考えてみよう。エネルギー散逸系における定常状態とは何か。実はこれには 2通りの考え方が存在する。1つは全エネルギーが極小化した状態であり、もう1つは、エネルギー散逸量が極小化した状態である。条件によって両状態はしばしば一致し、特に前者が成り立てば後者は自動的に成立する（例えば、全エネルギーが極小化していれば、微分の定義からその近傍からのエネルギー散逸量も無限小となっている）。

ハミルトン系では全エネルギーが保存してしまうので、全エネルギーを起点とした議論が出来ず、ラグランジュアンのようにエネルギー差に着目した定式化がなされた。しかし、エネルギー散逸系では、基本原理として、全エネルギーは定常状態に向かって減少すると仮定でき、全エネルギーを起点とした議論が成立する。つまり、ハミルトン系では考え方の起点に力のつり合いの方程式を置き、これを導くスカラーポテンシャルとしてラグランジュアンを考えるといった道筋を経たのに対して、エネルギー散逸系では、考え方の起点に全エネルギーであるハミルトニアンを置き、これから定常状態を表す構成式を導くといった手順となる。根本的な相違点は、ハミルトン系ではエネルギー差が極値持つ状態を探索するのに対し、エネルギー散逸系ではエネルギーそのものが極値を持つ状態を探索する点である。特にこの後者にに基づく基本原理は、最小ポテンシャルエネルギーの原理とも呼ばれる。

3. スピーノードル分解理論との対応

数学的に汎関数の極値問題には、ラグランジュアンを用いた汎関数積分からラグランジュの微分方程式を導く手法、つまり変分法が利用できる。エネルギー散逸系では、

$$H\{q(t), \dot{q}(t)\} = T + U$$

$$I = \int_{t_1}^{t_2} H\{q(t), \dot{q}(t)\} dt$$

$$\delta I = 0 \rightarrow \frac{\partial H}{\partial q} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{q}} \right) = 0$$

となる。一見すると、単にラグランジュアンがハミルトニアンにかわっただけであるので、ハミルトン系の議論とエネルギー散逸系の議論が、あたかも同じ原理に基づいているように見えてしまう点に混乱の原因がある。先述の議論を良く理解することが重要である。

さて、以上説明した解析力学の手法をスピノードル分解の定式化の解釈に使用する。まず変数の対応については、

$$\begin{aligned} t &\rightarrow \mathbf{r} \\ q(t) &\rightarrow c(\mathbf{r}) \\ \dot{q}(t) &\rightarrow \nabla c(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{26}$$

と考える。これより、全エネルギーであるハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H(q, \dot{q}) &= T + U = \frac{1}{2} m \dot{q}^2(t) + U\{q(t)\} \\ &\downarrow \\ H(c, \nabla c) &= \frac{1}{2} \kappa \{\nabla c(\mathbf{r})\}^2 + F\{c(\mathbf{r})\} \end{aligned} \tag{27}$$

となる。さらにこの場合、濃度場が保存変数であるので、エネルギー汎関数にこの拘束条件を加える。ラグランジュの未定乗数を χ とすると、エネルギー汎関数およびラグランジュの微分方程式は、

$$\begin{aligned} I &= \int_{\mathbf{r}} \{H(c(\mathbf{r}), \nabla c(\mathbf{r})) - \chi(c(\mathbf{r}) - c_0)\} d\mathbf{r} \\ \frac{\partial H}{\partial c} - \nabla \left(\frac{\partial H}{\partial (\nabla c)} \right) &= \chi \end{aligned} \tag{28}$$

と表現される。式(27)を(28)に代入し、

$$\chi = \frac{\partial F}{\partial c} - \kappa \nabla^2 c = \mu - \kappa \nabla^2 c \tag{29}$$

を得る。ラグランジュの未定乗数 χ が位置に依存しない定数になった状態が定常状態である。非定常状態では、 χ は一定ではなく時間および位置の関数である。この χ を用いた構成式が広義のフィックの第一法則で、

$$J = -M\{c(\mathbf{r}, t)\} \nabla \chi\{c(\mathbf{r}, t)\} \tag{30}$$

にて与えられる。また広義のフィックの第二法則は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla [M\{c(\mathbf{r}, t)\} \nabla \chi\{c(\mathbf{r}, t)\}] \tag{31}$$

となり、これが Cahn-Hilliard の非線形拡散方程式の一般形である。Cahn-Hilliard の非線形拡散方程式では、さらに

$$M\{c(\mathbf{r}, t)\} = M_0, \quad \kappa = 2\kappa_0 \quad (32)$$

が仮定されている。具体的に書き下して見よう。

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \nabla [M\{c(\mathbf{r}, t)\} \nabla \chi\{c(\mathbf{r}, t)\}] = \nabla M_0 \nabla (\mu - 2\kappa_0 \nabla^2 c) \\ &= M_0 \nabla^2 \mu - 2M_0 \kappa_0 \nabla^4 c = \nabla \left\{ M_0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right) \nabla c \right\} - 2M_0 \kappa_0 \nabla^4 c = \nabla \{ \tilde{D}(c) \nabla c \} - 2\tilde{K} \nabla^4 c \end{aligned} \quad (33)$$

となる。ここで、

$$\tilde{D}(c) \equiv M_0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right) = M_0 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \right), \quad \tilde{K} \equiv M_0 \kappa_0 \quad (34)$$

と置いた。