

## 第6章 勾配エネルギー評価法

### 6-1 濃度勾配エネルギー

スピノーダル分解理論<sup>(1)</sup>において、濃度勾配エネルギーがどのように導かれるかについて説明する。まず濃度勾配エネルギーの物理的意味について図6-1の濃度プロファイルの模式図を用いて考えてみよう。通常の化学的自由エネルギーは濃度のみの関数である。しかし、スピノーダル分解のように空間的に非常に急峻な濃度変動が生じる場合には、化学的自由エネルギーに過剰項（濃度勾配がない単相状態の化学的自由エネルギーからのずれ）が発生する。例えば図6-1の (A)の位置では3つの異なる濃度プロファイルが交差しており、いずれの濃度プロファイルでも、交差点では濃度は $c_0$ であるので、通常の化学的自由エネルギーのみでは3つの濃度プロファイルにおいて、(A)点でエネルギー的な差はないことになる。しかしナノメートルオーダーの急峻な濃度勾配や曲率を有する界面部分では、原子の結合種の数 (A-A対やA-B対等の本数) や界面部分の原子間距離（原子サイズの相違による）が、濃度プロファイル形状に依存して若干変化しており、この効果によって内部エネルギーに平均場の化学的自由エネルギーからのずれが生じる。したがって、このような急峻な濃度プロファイルを有する不均一系における化学的自由エネルギーの評価では、濃度以外に濃度プロファイル形状の情報である濃度勾配や濃度の曲率等も独立変数として、化学的自由エネルギー表現に取り込む必要がある。この濃度場の空間的な不均一に起因するエネルギー変化量がスピノーダル分解理論における濃度勾配エネルギーである。

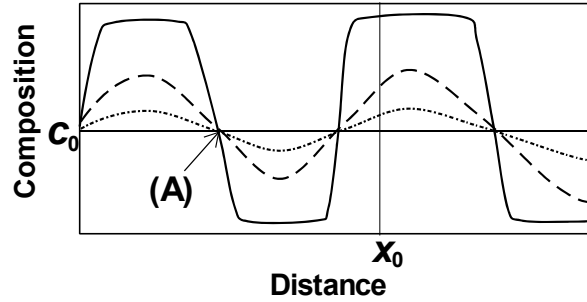


図 6-1 1次元濃度プロファイルの模式図

具体的に濃度勾配エネルギー式を導出してみよう。いま A-B 2 元系を考え、B 成分組成を  $c$  と置く。相変態では、 $c$  は時間  $t$  と位置  $\mathbf{r}$  の関数である。濃度勾配  $\nabla c$  と曲率  $\nabla^2 c$  を独立変数としているので、化学的自由エネルギー関数を、 $\nabla c$  と  $\nabla^2 c$  にて多変数テイラー展開して、

$$\begin{aligned} G_c(c, \nabla c, \nabla^2 c) &= G_c(c, 0, 0) + K_0(c)(\nabla c) \\ &\quad + K_1(c)(\nabla^2 c) + K_2(c)(\nabla c)^2 + K_3(c)(\nabla^2 c)^2 + K_4(c)(\nabla c)(\nabla^2 c) + \dots \\ &\cong G_c(c, 0, 0) + K_0(c)(\nabla c) + K_1(c)(\nabla^2 c) + K_2(c)(\nabla c)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

を得る。ただし最後のところで高次項は省略した。したがって、上式の表現が、濃度プロファイル形状まで考慮した濃度不均一系における化学的自由エネルギー（正確には場所の関数であるので、エネルギー密度）である。

さてここで図 6-1 のように、1 次元 ( $x$  方向：ここから変数  $x$  が空間座標になるので注意) の任意形状の濃度プロファイルを想定し、位置  $x_0$  におけるエネルギーについて考えてみよう。位置  $x_0$  のエネルギーは式(1)より  $G_c\{c(x_0), \nabla c(x_0), \nabla^2 c(x_0)\}$  である。ここで、 $x_0$  を中心に左右反転の座標変換を関数  $G_c$  に施してみよう（これは同じ場所を裏からながめた場合に相当する）。この場合、位置  $x_0$  のエネルギーは  $G_c\{c(x_0), -\nabla c(x_0), \nabla^2 c(x_0)\}$  となる。エネルギーは座標変換に対して不変でなくてはならないので、物理的に、

$$G_c\{c(x_0), \nabla c(x_0), \nabla^2 c(x_0)\} = G_c\{c(x_0), -\nabla c(x_0), \nabla^2 c(x_0)\} \quad (2)$$

でなくてはならない。式(2)に式(1)を代入すると、

$$\begin{aligned} &G_c\{c(x_0), 0, 0\} + K_0\{c(x_0)\}\{\nabla c(x_0)\} + K_1\{c(x_0)\}\{\nabla^2 c(x_0)\} + K_2\{c(x_0)\}\{\nabla c(x_0)\}^2 \\ &= G_c\{c(x_0), 0, 0\} - K_0\{c(x_0)\}\{\nabla c(x_0)\} + K_1\{c(x_0)\}\{\nabla^2 c(x_0)\} + K_2\{c(x_0)\}\{-\nabla c(x_0)\}^2 \\ \therefore K_0\{c(x_0)\}\{\nabla c(x_0)\} &= 0 \rightarrow K_0\{c(x_0)\} = 0 \end{aligned}$$

となり、任意の位置  $x_0$  において式(2)が成立するためには、 $K_0(c)$  は恒等的に  $0$  でなくてはならないことがわかる。以上から不均一系の化学的自由エネルギーは、

$$G_c(c, \nabla c, \nabla^2 c) = G_c(c, 0, 0) + K_1(c)(\nabla^2 c) + K_2(c)(\nabla c)^2 \quad (3)$$

にて与えられる。ここで、 $G_c(c, 0, 0)$  は濃度勾配や曲率が  $0$  である場合の化学的自由エネルギーであるので、通常平均場の化学的自由エネルギーに等しい。したがって、濃度変動が生じたことに起因する過剰自由エネルギー  $E_{surf}$  は、

$$E_{surf} = \int_V [K_1(c)(\nabla^2 c) + K_2(c)(\nabla c)^2] dV = \int_V K_1(c)(\nabla^2 c) dV + \int_V K_2(c)(\nabla c)^2 dV \quad (4)$$

にて与えられ、これが濃度勾配エネルギーである（実際の界面エネルギーには界面部分における化学的自由エネルギーの平均場成分まで含まれているので、勾配エネルギーを界面エネルギーと記すのは厳密には間違いであるが、勾配エネルギーが界面における主要なエネルギーであるので  $E$  の添え字を surf としている）。

この右辺第1項をガウスの発散定理  $\int_V f \nabla \cdot \mathbf{g} dV = \int_S f \mathbf{g} \cdot \mathbf{n} dS - \int_V \nabla f \cdot \mathbf{g} dV$ （1次元では部分積分に相当）を用いて変形すると、

$$\begin{aligned} \int_V K_1(c)(\nabla^2 c) dV &= \int_S K_1(c) \{(\nabla c) \cdot \mathbf{n}\} dS - \int_V (\nabla K_1) \cdot (\nabla c) dV \\ &= \int_S K_1(c) \{(\nabla c) \cdot \mathbf{n}\} dS - \int_V \frac{\partial K_1}{\partial c} (\nabla c)^2 dV = - \int_V \frac{\partial K_1}{\partial c} (\nabla c)^2 dV \end{aligned} \quad (5)$$

となる。 $\mathbf{n}$  は系の表面における外向き法線ベクトルである。表面積分項が消えているのは、系の表面全体で積分した値が統計的に  $0$  となる（いま  $c$  と  $\nabla c$  は独立と考えているので、個々の  $c$  について、表面位置における  $\nabla c$  の法線方向成分  $(\nabla c) \cdot \mathbf{n}$  の総和を計算した場合、統計的に  $0$  とすることは物理的に正しいと考えられる）ことを仮定した結果である。これより  $E_{surf}$  は最終的に

$$E_{surf} = \int_V K_1(c)(\nabla^2 c) dV + \int_V K_2(c)(\nabla c)^2 dV = \int_V \left\{ K_2(c) - \frac{\partial K_1}{\partial c} \right\} (\nabla c)^2 dV \quad (6)$$

と変形される。ここで改めて、

$$\kappa(c) = K_2(c) - \frac{\partial K_1}{\partial c} \quad (7)$$

と置くことにより濃度勾配エネルギーは、

$$E_{surf} = \int_V \kappa(c)(\nabla c)^2 dV \quad (8)$$

となる。 $\kappa(c)$  は濃度勾配エネルギー係数と呼ばれ、エネルギーに長さの自乗をかけた次元を持ち、厳密にはこの場合、濃度の関数であるが、定数と仮定される場合が多い（ $\kappa(c)$  を平均組成の周りで展開し定数項のみを残した場合ととらえても良い）。

ここで1次元の濃度プロファイルを考え、不均一場における内部エネルギー式を具体的に計算することによって、濃度勾配エネルギー係数を簡単に見積もってみよう。まず濃度場を

$$c\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) = c(x) + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x \left(\frac{\Delta x}{2}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_x \left(\frac{\Delta x}{2}\right)^2 \quad (9)$$

のように展開する。AB 2 元系を考え、化学的自由エネルギー内の内部エネルギー項（平均場）を  $E = \Omega c(1-c)$  とする。 $\Omega$  は原子間相互作用パラメータである（定数と仮定）。位置  $x$  によって濃度  $c$  が微小に変化しているとして、この平均場の内部エネルギーを、

$$E = \Omega c \left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) \left\{ 1 - c \left(x - \frac{\Delta x}{2}\right) \right\} \quad (10)$$

のように修正し、これに式(9)を代入して高次項を省略すると、

$$E = \Omega c(x) \{1 - c(x)\} + \frac{1}{8} \Omega \{1 - 2c(x)\} (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_x + \frac{1}{4} \Omega (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x^2 \quad (11)$$

を得る（式の変形において、式(2)の考え方を利用している点に注意）。右辺第 1 項は平均場の内部エネルギーであるので、濃度プロファイル形状に起因する内部エネルギーの過剰量は第 2 および 3 項となる。式(3)との比較から、

$$K_1(c) = \frac{1}{8} \Omega \{1 - 2c(x)\} (\Delta x)^2, \quad K_2(c) = \frac{1}{4} \Omega (\Delta x)^2 \quad (12)$$

であることがわかる。式(7)に代入することにより濃度勾配エネルギー係数が、

$$\kappa(c) = K_2(c) - \frac{\partial K_1}{\partial c} = \frac{1}{2} \Omega (\Delta x)^2 \quad (13)$$

と導かれる。 $\Delta x$  はほぼ原子間距離のオーダーを持つ距離である。原子間相互作用パラメータ  $\Omega$  が濃度に依存する場合には、濃度勾配エネルギー係数も濃度依存性を有することになる。しかし j ヅ際の組織形成の計算では定数と仮定される場合が多い。また式(13)の導出過程は非常に理想化した場合かつ 1 次元を想定しているため、係数の 1/2 は実際には若干変化し、通常この係数は合金系もしくは結晶構造に依存した変数とおかれる。

なお以上において、内部エネルギー項の過剰項のみについて取り扱い、化学的自由エネルギーにおけるエントロピー項については何もふれなかったが、これはエントロピー項についても同様に計算すると過剰項は現れないことが確認されるからである。（定性的には、エントロピー項は掛け算を足し算にしてしまうために、ここで議論しているような過剰項は現れないと言える。）

以上、2 元系の濃度場を例に勾配エネルギーの導出について説明した。多元系の場合や規則度などの非保存変数に関する勾配エネルギーも、以上と同様に定式化できる<sup>(2)</sup>。通常、非保存変数  $s_i$  に関する勾配エネルギーは、

$$E_{surf} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \kappa_{s_{ij}} |\nabla s_i| \cdot |\nabla s_j|, \quad (i=1,2,3,\dots), \quad (j=1,2,3,\dots) \quad (14)$$

と表現される。絶対値が現れる理由は、濃度場と異なり  $s_i$  には負の値が許されるからである。

## 6-2 平衡プロファイル形状と勾配エネルギー係数について

ここでは平衡プロファイル形状に関して、界面エネルギー密度と勾配エネルギー係数の関係式を導いてみよう。秩序変数を  $s$  とし、具体的にフラットな界面を横切る秩序変数プロファイル ( $x$

方向:1次元)の平衡形状の関係式を導出する。なお勾配エネルギー係数 $\kappa_s$ は定数と仮定する。界面における全自由エネルギー変化量は

$$F = \int_x \left\{ \Delta f(s) + \frac{1}{2} \kappa_s \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 \right\} dx \quad (15)$$

と表現される(1次元であるので、常微分にて表現している。また積分は界面領域における積分である)。 $\Delta f(s)$ は化学的自由エネルギー変化量で、 $(1/2)\kappa_s(ds/dx)^2$ は勾配エネルギーである。(簡単のため弾性歪エネルギーは省略している。)

濃度プロファイル形状が平衡形状である場合、変分原理から

$$\frac{d\Delta f(s)}{ds} - \kappa_s \frac{d^2s}{dx^2} = 0, \quad \therefore \kappa_s \frac{d^2s}{dx^2} = \frac{d\Delta f(s)}{ds} \quad (16)$$

が成立する。この両辺に $ds/dx$ を掛け、 $x = -\infty$ から $x = x$ まで積分すると、

$$\begin{aligned} x = -\infty \text{で、} & \quad ds/dx = 0, \quad \Delta f(s) = 0 \\ x = x \text{で、} & \quad ds/dx = ds/dx, \quad \Delta f(s) = \Delta f(s) \end{aligned}$$

であるので、

$$\begin{aligned} \kappa_s \int_{-\infty}^x \frac{ds}{dx} \frac{d^2s}{dx^2} dx &= \int_{-\infty}^x \frac{ds}{dx} \frac{d\Delta f(s)}{ds} dx \\ \frac{1}{2} \kappa_s \left[ \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 \right]_{-\infty}^x &= [\Delta f(s)]_{-\infty}^x, \quad \therefore \frac{1}{2} \kappa_s \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 = \Delta f(s) \end{aligned} \quad (17)$$

を得る。これが平衡プロファイル形状の関係式である。ところで、界面エネルギー密度を $\gamma_s$ とすると、式(15)は物理的に

$$\gamma_s = \Delta F_{total} = \int_x \left\{ \Delta f(s) + \frac{1}{2} \kappa_s \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 \right\} dx$$

であり、これに式(17)を代入して、

$$\gamma_s = \Delta F_{total} = \int_x \left\{ \Delta f(s) + \frac{1}{2} \kappa_s \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 \right\} dx = 2 \int_x \Delta f(s) dx = \kappa_s \int_x \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 dx \quad (18)$$

となる。

以下、界面の平衡プロファイル形状を表す式を具体的に導いてみよう。まず化学的自由エネルギー変化量 $\Delta f(s)$ を $\Delta f(s) = Wg(s)$ と置く。ここで $W$ は定数である。

### (1) $g = s^2(1-s)^2$ の場合

この場合、式(16)のオイラー方程式は、

$$\kappa_s \frac{d^2s}{dx^2} = W \frac{dg}{ds} = 2Ws(1-s)(1-2s)$$

となるので、平衡プロファイル形状は、

$$s = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left( \sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}} x \right) \right\}$$

にて与えられる。これは以下のように確認することが出来る。

$$s = \frac{1}{2} (1 - \tanh y) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right), \quad y = \sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}} x$$

$$\frac{ds}{dy} = -\frac{1}{2} \frac{(e^y + e^{-y})(e^y + e^{-y}) - (e^y - e^{-y})(e^y - e^{-y})}{(e^y + e^{-y})^2} = -\frac{2}{(e^y + e^{-y})^2}$$

$$\frac{dy}{dx} = \sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}}$$

$$\frac{ds}{dx} = \frac{ds}{dy} \frac{dy}{dx} = -\frac{2}{(e^y + e^{-y})^2} \sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}} = -\frac{1}{(e^y + e^{-y})^2} \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}$$

$$\therefore \frac{d^2s}{dx^2} = \left( \frac{d}{dy} \frac{ds}{dx} \right) \frac{dy}{dx} = -\frac{4(e^y + e^{-y})(e^y - e^{-y})}{(e^y + e^{-y})^4} \frac{W}{2\kappa_s} = \frac{2}{(e^y + e^{-y})^2} \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \frac{W}{\kappa_s}$$

$$1-s = 1 - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right)$$

$$s(1-s) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right) \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right) = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{(e^y - e^{-y})^2}{(e^y + e^{-y})^2} \right) = \frac{1}{4} \frac{(e^y + e^{-y})^2 - (e^y - e^{-y})^2}{(e^y + e^{-y})^2} = \frac{1}{(e^y + e^{-y})^2}$$

$$1-2s = 1 - \left( 1 - \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right) = \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}}$$

$$\therefore s(1-s)(1-2s) = \frac{1}{(e^y + e^{-y})^2} \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}}$$

$$\therefore \frac{\kappa_s}{2W} \frac{d^2s}{dx^2} = s(1-s)(1-2s) \quad \rightarrow \quad \kappa_s \frac{d^2s}{dx^2} = 2Ws(1-s)(1-2s)$$

## (2) $g = s(1-s)$ の場合

この場合には、オイラー方程式は、

$$\kappa_s \frac{d^2s}{dx^2} = W \frac{dg}{ds} = W(1-2s), \quad \rightarrow \quad \frac{d^2s}{dx^2} + \frac{2W}{\kappa_s} s = \frac{W}{\kappa_s}$$

となる。ここで

----- 微分方程式の解 -----

$$\frac{d^2y}{dx^2} + a \frac{dy}{dx} + by = R(x)$$

$$m^2 + am + by = 0$$

$$m_1 = p + qi, \quad m_2 = p - qi$$

$$y = e^{px} (c_1 \cos qx + c_2 \sin qx) + \frac{e^{px} \sin qx}{q} \int e^{-px} R(x) \cos qxdx - \frac{e^{px} \cos qx}{q} \int e^{-px} R(x) \sin qxdx$$

であるので、

$$m^2 + \frac{2W}{\kappa_s} = 0, \quad \therefore m = \pm i \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} \rightarrow p = 0, \quad q = \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}$$

$$R(x) = \frac{W}{\kappa_s}$$

から、

$$\begin{aligned} y &= e^{px} (c_1 \cos qx + c_2 \sin qx) + \frac{e^{px} \sin qx}{q} \int e^{-px} R(x) \cos qxdx - \frac{e^{px} \cos qx}{q} \int e^{-px} R(x) \sin qxdx \\ &= c_1 \cos qx + c_2 \sin qx + \frac{\sin qx}{q} \int \frac{W}{\kappa_s} \cos qxdx - \frac{\cos qx}{q} \int \frac{W}{\kappa_s} \sin qxdx \\ &= c_1 \cos qx + c_2 \sin qx + \frac{W \sin^2 qx}{\kappa_s q^2} + \frac{W \cos^2 qx}{\kappa_s q^2} \\ &= c_1 \cos qx + c_2 \sin qx + \frac{W}{\kappa_s} \frac{1}{q^2} = c_1 \cos qx + c_2 \sin qx + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

を得る。これは、

$$y = c_1 \cos qx + c_2 \sin qx + \frac{1}{2}$$

$$\frac{dy}{dx} = -qc_1 \sin qx + qc_2 \cos qx$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -q^2 c_1 \cos qx - q^2 c_2 \sin qx = -q^2 \left( y - \frac{1}{2} \right) = -\frac{2W}{\kappa_s} \left( y - \frac{1}{2} \right)$$

$$\kappa_s \frac{d^2 y}{dx^2} = W(1 - 2y)$$

と確認できる。境界条件として、 $x=0$ で $y=1$ と置くと、 $1 = c_1 + 1/2 \rightarrow c_1 = 1/2$ となり、また $c_2 = 0$ と置く。したがって、界面の平衡プロファイル形状は、

$$s = \frac{1}{2} \cos \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x \right)$$

となる。

さて、界面プロファイルが平衡形状にある場合、界面における平均場のエネルギーと、勾配エネルギーは、式(17)に示したように理論的に釣り合う。 $g(s) = s^2(1-s)^2$ の場合、

$$s = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left( \sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}} x \right) \right\}$$

より、

$$\begin{aligned}
s &= \frac{1}{2}(1 - \tanh y) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right), \quad y = \sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}} x \\
\frac{ds}{dy} &= -\frac{1}{2} \frac{(e^y + e^{-y})(e^y + e^{-y}) - (e^y - e^{-y})(e^y - e^{-y})}{(e^y + e^{-y})^2} = -\frac{2}{(e^y + e^{-y})^2} \\
\frac{dy}{dx} &= \sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}} \\
\frac{ds}{dx} &= \frac{ds}{dy} \frac{dy}{dx} = -\frac{2}{(e^y + e^{-y})^2} \sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}} = -\frac{1}{(e^y + e^{-y})^2} \sqrt{2W} \\
\therefore \frac{1}{2} \kappa_s \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 &= \frac{W}{(e^y + e^{-y})^4} \\
1 - s &= 1 - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right) \\
s(1 - s) &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right) \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right) = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{(e^y - e^{-y})^2}{(e^y + e^{-y})^2} \right) \\
&= \frac{1}{4} \frac{(e^y + e^{-y})^2 - (e^y - e^{-y})^2}{(e^y + e^{-y})^2} = \frac{1}{(e^y + e^{-y})^2} \\
\therefore Ws^2(1 - s)^2 &= \frac{W}{(e^y + e^{-y})^4} \\
\therefore \frac{1}{2} \kappa_s \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 &= Ws^2(1 - s)^2
\end{aligned}$$

また、これより界面におけるエネルギーの積分は、

$$\begin{aligned}
F &= \int_x \left\{ Wg(s) + \frac{1}{2} \kappa_s \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 \right\} dx \\
&= \int_x \left\{ \frac{1}{2} \kappa_s \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} \kappa_s \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 \right\} dx = \int_x \kappa_s \left( \frac{ds}{dx} \right)^2 dx = 2 \int_x Wg(s) dx \\
&= -2 \int_s Ws^2(1 - s)^2 \frac{1}{s(1 - s)} \sqrt{\frac{\kappa_s}{2W}} ds \\
&= -\sqrt{2W\kappa_s} \int_s s(1 - s) ds = \sqrt{2W\kappa_s} \int_s (s^2 - s) ds = \sqrt{2W\kappa_s} \left[ \frac{1}{3} s^3 - \frac{1}{2} s^2 \right]_1^0 = \frac{1}{6} \sqrt{2W\kappa_s} \\
&= \frac{1}{3\sqrt{2}} \sqrt{W\kappa_s}
\end{aligned}$$

にて与えられる。なお、ここで、

$$\begin{aligned}
\frac{ds}{dx} &= -\frac{1}{(e^y + e^{-y})^2} \sqrt{2W} = -s(1 - s) \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} \\
\therefore \frac{dx}{ds} &= -\frac{1}{s(1 - s)} \sqrt{\frac{\kappa_s}{2W}}
\end{aligned}$$

を用いた。

例えば界面エネルギー密度  $\gamma_s$  (J/m<sup>2</sup>) の実測値が得られている場合、モル体積を  $V_m$  として、関係式

$$F = \frac{1}{3\sqrt{2}} \sqrt{W\kappa_s} = \gamma_s V_m$$

が得られる。さらに界面の幅  $d$  を、界面プロファイルの中心位置に接線を引き、その接線が  $s = 0$  と  $s = 1$  に交わる間の長さとして定義すると、

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dx} &= -\frac{1}{(e^y + e^{-y})^2} \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}, \quad y = \sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}} x \\ \therefore \left(\frac{ds}{dx}\right)_{y=0} &= -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} \end{aligned}$$

であるから、関係式

$$-\frac{1}{4} \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} = -\frac{1}{d}, \quad \therefore d = 2\sqrt{\frac{2\kappa_s}{W}}$$

を得る。

一方、 $g(s) = s(1-s)$  では、界面プロファイルから、

$$s = \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x \right)$$

$$\frac{ds}{dx} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} \sin \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x$$

$$\left(\frac{ds}{dx}\right)^2 = \frac{W}{2\kappa_s} \sin^2 \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x$$

$$s(1-s) = \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x \right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x \right) \right\} = \frac{1}{4} \left( 1 + \cos \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x \right) \left( 1 - \cos \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x \right)$$

$$= \frac{1}{4} \left( 1 - \cos^2 \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x \right) = \frac{1}{4} \sin^2 \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x$$

$$\therefore 4s(1-s) = \sin^2 \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x = \frac{2\kappa_s}{W} \left(\frac{ds}{dx}\right)^2 \rightarrow \frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx}\right)^2 = Ws(1-s)$$



$$(2s-1)^2 = \cos^2 \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x = 1 - \sin^2 \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x$$

$$-\{(2s-1)^2 - 1\} = 4s - 4s^2 = 4s(1-s) = \sin^2 \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x$$

$$2\sqrt{s(1-s)} = \sin \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x$$

$$\frac{ds}{dx} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} \sin \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} x = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} 2\sqrt{s(1-s)} = -\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}} s(1-s)$$

であるので、

$$F = 2W \int_x g(s) dx = 2W \int_s g(s) \frac{dx}{ds} ds = -2W \int_1^0 s(1-s) \sqrt{\frac{\kappa_s}{2W} \frac{1}{s(1-s)}} ds = \sqrt{2W\kappa_s} \int_0^1 \sqrt{s(1-s)} ds$$

となる ( $s$  の積分が始め  $0 \sim 1$  である点に注意)。ここで、公式

$$\int \sqrt{a^2 - x^2} dx = \frac{x\sqrt{a^2 - x^2}}{2} + \frac{a^2}{2} \sin^{-1} \frac{x}{a}$$

において、 $a=1$  および  $s = \frac{1+x}{2}$  と置くと、 $2s=1+x$ ,  $2(1-s)=1-x$ ,  $2ds=dx$  であるから、

$$\int \sqrt{(1+x)(1-x)} dx = \frac{x\sqrt{(1+x)(1-x)}}{2} + \frac{1}{2} \sin^{-1} x$$

$$\int \sqrt{4s(1-s)} 2ds = \frac{(2s-1)\sqrt{4s(1-s)}}{2} + \frac{1}{2} \sin^{-1}(2s-1)$$

$$\int \sqrt{s(1-s)} ds = \frac{1}{4} (2s-1)\sqrt{s(1-s)} + \frac{1}{8} \sin^{-1}(2s-1)$$

となり、

$$\int_0^1 \sqrt{s(1-s)} ds = \left[ \frac{1}{4} (2s-1)\sqrt{s(1-s)} + \frac{1}{8} \sin^{-1}(2s-1) \right]_0^1 = \frac{1}{8} \{ \sin^{-1}(1) - \sin^{-1}(-1) \} = \frac{\pi}{8}$$

を得る。したがって、

$$F = \sqrt{2W\kappa_s} \int_0^1 \sqrt{s(1-s)} ds = \frac{\sqrt{2}}{8} \pi \sqrt{W\kappa_s}$$

が得られる。 $g(s) = s^2(1-s)^2$  の場合のエネルギーが  $F = \frac{1}{3\sqrt{2}} \sqrt{W\kappa_s}$  であるので、両者の比は、

$$\frac{\frac{\sqrt{2}}{8}\pi\sqrt{W\kappa_s}}{\frac{1}{3\sqrt{2}}\sqrt{W\kappa_s}} = \frac{\frac{\sqrt{2}}{8}\pi}{\frac{1}{3\sqrt{2}}} = \frac{3}{4}\pi \cong 2.356$$

となる。両者の比がおおよそ 2.4 倍異なる理由は、関数  $s(1-s)$  と  $\sqrt{s(1-s)}$  の積分値の相違と、平衡プロファイル領域 ( $s$  が 0~1 までの  $x$  の距離) の相違に起因する。物理的には、界面領域における  $g(s) = s^2(1-s)^2$  の積分値は、 $s^2(1-s)^2 < s(1-s)$  であり、 $g(s) = s(1-s)$  の場合の方が界面領域の化学的な過剰エネルギーが若干大きい。したがってこちらの方が、勾配エネルギーに加えて化学的にも界面はより不安定であり、より広い勾配遷移領域を必要とする。上記の比は界面部分の正味のエネルギーであるので、この領域の効果がかなり大きく反映されていると考えられる。

### 6-3. まとめ

以上、勾配エネルギーの導出については、従来きちんと式の変形を説明した解説書が少ないので、本章ではやや詳しく説明した。勾配エネルギーについては、多成分系への拡張や、種類の異なる秩序変数が混在する場合、また方位依存性が存在する場合など様々な表現があり、現在も種々の定式化が提案されている<sup>(2)</sup>。ただし、ここで展開した定式化は、決して特殊な考え方ではなく、空間および時間的に不均一な秩序変数を取り扱う場合には、必然的に考慮しなくてはならない方法論である。次世代の材料設計やこれから構造解析では、不均一な状態を如何に有益に利用するかがキーポイントとなるだろう (ナノおよびメゾスケールでは特にこの傾向は強い)。本章で解説した方法論は、このような問題に対して非常に強力な基盤を与える論理である。

### 参考文献

- (1) J.E.Hilliard: "Phase Transformation", ed. by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), pp.497-560.
- (2) 小山敏幸: 日本金属学会会報"まてりあ", 42(2003), 397.

\*\*\*\*\* 参考 \*\*\*\*\*

### 多変数のテイラー展開について

いま一般的に、独立変数  $x, p, q$  を持つ任意の関数  $f(x, p, q)$  を考え、このテイラー展開を考えよう。1 変数  $x$  のみのテイラー展開は、

$$f(x, p, q) = f(x_0, p, q) + \left( \frac{\partial f(x, p, q)}{\partial x} \right)_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f(x, p, q)}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 f(x, p, q)}{\partial x^3} \right)_{x=x_0} (x - x_0)^3 + \dots \quad (1)$$

にて与えられる (展開中心を  $x_0$  とした)。ここで右辺の  $(x - x_0)^i$  の係数は全て  $p, q$  の関数になっている。したがって、これら係数は今度は  $p$  もしくは  $q$  でテイラー展開できる。試みに、式(1)右辺第 1 項を、変数  $p$  にて展開してみよう。

$$f(x_0, p, q) = f(x_0, p_0, q) + \left( \frac{\partial f(x, p, q)}{\partial p} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0}} (p - p_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f(x, p, q)}{\partial p^2} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0}} (p - p_0)^2 + \dots$$

今度は、右辺の  $(p - p_0)^i$  の係数は  $q$  のみの関数になる。したがって、この係数は  $q$  でテイラー展開できることになる。例えば上式の第 1 項と、2 項の係数を  $q$  で展開すると、

$$f(x_0, p_0, q) = f(x_0, p_0, q_0) + \left( \frac{\partial f(x, p, q)}{\partial q} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f(x, p, q)}{\partial q^2} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0)^2 + \dots$$

$$\left( \frac{\partial f(x, p, q)}{\partial x} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} = \left( \frac{\partial f(x, p, q)}{\partial x} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} + \left( \frac{\partial^2 f(x, p, q)}{\partial q \partial x} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0) + \dots$$

となる。つまり多変数のテイラー展開の計算は、結局、その展開係数部分の独立変数に着目し、入れ子形式に1変数ずつテイラー展開して行けばよい。最終的な展開結果は、

$$\begin{aligned} f(x, p, q) &= f(x_0, p_0, q_0) \\ &+ \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x - x_0) + \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (p - p_0) + \left( \frac{\partial f}{\partial q} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0) \\ &+ \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x - x_0)^2 + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial p^2} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (p - p_0)^2 + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial q^2} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0)^2 \\ &+ \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial p} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x - x_0)(p - p_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial p \partial x} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x - x_0)(p - p_0) \\ &+ \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial q} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x - x_0)(q - q_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial q \partial x} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x - x_0)(q - q_0) \\ &+ \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial q \partial p} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0)(p - p_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial p \partial q} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0)(p - p_0) + \dots \\ &= f(x_0, p_0, q_0) \\ &+ \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x - x_0) + \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (p - p_0) + \left( \frac{\partial f}{\partial q} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0) \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x - x_0)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial p^2} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (p - p_0)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial q^2} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0)^2 \\ &+ \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial p} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x - x_0)(p - p_0) + \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial q} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x - x_0)(q - q_0) + \left( \frac{\partial^2 f}{\partial q \partial p} \right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0)(p - p_0) + \dots \end{aligned} \tag{2}$$

のようになる。次に1変数 $x$ はそのままして、 $p, q$ のみにてテイラー展開する場合には、

$$\begin{aligned} f(x, p, q) &= f(x, p_0, q_0) + \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{\substack{p=p_0 \\ q=q_0}} (p - p_0) + \left( \frac{\partial f}{\partial q} \right)_{\substack{p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0) \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial p^2} \right)_{\substack{p=p_0 \\ q=q_0}} (p - p_0)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial q^2} \right)_{\substack{p=p_0 \\ q=q_0}} (q - q_0)^2 + \left( \frac{\partial^2 f}{\partial q \partial p} \right)_{\substack{p=p_0 \\ q=q_0}} (p - p_0)(q - q_0) + \dots \tag{3} \\ &= f(x, p_0, q_0) + L(x)(p - p_0) + K_1(x)(q - q_0) \\ &\quad + K_2(x)(p - p_0)^2 + K_3(x)(q - q_0)^2 + K_4(x)(p - p_0)(q - q_0) + \dots \end{aligned}$$

となることは容易に理解できるであろう。注意すべき点は、展開係数部分が  $x$  の関数となっている点である。

さて本稿の濃度勾配エネルギーの導出に当てはめてみよう。式(3)において、独立変数を

$$(x, p, q) = (c, \nabla c, \nabla^2 c) = (\text{濃度}, \text{濃度勾配}, \text{濃度の曲率})$$

と置き直すと、関数  $f(x, p, q)$  は、

$$\begin{aligned} f(c, \nabla c, \nabla^2 c) &= f(c, 0, 0) + L(c)(\nabla c) \\ &\quad + K_1(c)(\nabla^2 c) + K_2(c)(\nabla c)^2 + K_3(c)(\nabla^2 c)^2 + K_4(c)(\nabla c)(\nabla^2 c) + \dots \quad (4) \\ &\cong f(c, 0, 0) + L(c)(\nabla c) + K_1(c)(\nabla^2 c) + K_2(c)(\nabla c)^2 \end{aligned}$$

と表現される。ただし高次項は省略した。この形式が、濃度プロファイル形状まで考慮した、濃度不均一系における化学的自由エネルギーである。