

等高面方程式と Phase-field 法の関係

by T.Koyama

1. 基本的考え方

(1) 平衡プロファイルにおける勾配エネルギー - について

勾配エネルギー - は基本的に体積積分にて定義されていることからわかるように、界面付近の秩序変数が連続的に変化している体積領域における過剰エネルギー - である。秩序変数の勾配が無限大となるシャープな界面では、勾配エネルギー - は、その定義から無限大となる。しかし、これは明らかに物理的描像に矛盾する。なぜであろうか。実は勾配エネルギー - は、秩序変数の勾配そのものに起因する部分と、界面における曲率（平均曲率）に起因する部分とから成り立っている。界面の秩序変数の勾配が急峻になると、勾配のみに起因するエネルギー - 上昇分は、その界面に領域における平均場の化学的自由エネルギー - とキャンセルアウトするようになるのである。逆にこのことが、界面秩序変数勾配が無限大になることを防いでいるとも言える。特に界面部分が幾何学的に平面である場合には、ちょうどこのキャンセルアウトする時の勾配が、平衡な秩序変数プロファイルに対応することになる。幾何学的に曲率を持つ界面で、かつドメインが界面幅に対して非常に大きな場合（これは界面プロファイルが局所平衡になる条件）、界面秩序変数勾配は急峻で、またその領域の化学的自由エネルギー - と局所平衡にあると考えられる。この両者がキャンセルアウトする結果、界面エネルギー - としては幾何学的な曲率成分のみが残る。このことは特異摂動が成立する本質である。すなわち、化学的自由エネルギー - が界面秩序変数勾配によってキャンセルされた結果、界面における全エネルギー - （ここでは弾性歪エネルギー - は 0 の場合を想定する）の記述において、系依存性が消えてしまうのである。したがって、系に依存しない曲率発展方程式が成立するようになるのである。

(2) 等高面の方法と Phase-field 法

等高面の方法と Phase-field 法は、レベル関数にて系の状態を表現する意味では等しい手法である。しかし、Phase-field 法が場の時間発展を主目的とするのに対して、等高面の方法は、界面の時間発展を場から記述する方法である。

非常に重要な点は、両者は勾配エネルギー - の評価において相補的な関係にある点である。すなわち、界面の秩序変数勾配が小さな場合には、界面の勾配エネルギー - は Phase-field 法にて評価しなくてはならない。一方、界面勾配が急峻である状態では、Phase-field 法では非常に細かいメッシュが必要となり、実際の計算では現実的ではない。この場合、界面部分の化学的自由エネルギー - は、上記(1)の理由から評価する必要はなく、界面の幾何学的曲率の効果さえ正確に評価できれば良い。等高面の方法は、レベル関数（Phase-field）を用いて界面の曲率を評価する方法であるので、等高面の方法にて急峻な界面の変化を Phase-field ベースで計算できる。界面の曲率は以下に示すように界面の法線ベクトルによって計算でき、さらにこの法線ベクトルは、界面の秩序変数の勾配から決定できる。重要な点は、勾配の絶対値に法線ベクトルが左右されない点である。これは数値計算上、比較的粗いメッシュで計算し、現実よりもゆるやかな界面で計算しても、曲率は正確に求まることを意味している。ただしこれが成立するためには、界面の秩序変数プロファイルが化学的自由エネルギー - と平衡にある必要があるため、この条件を満足するかどうかのチェックが必要である。フラット界面の平衡秩序変数プロファイルは、あらかじめ求めることができるので、具体的にある閾値もしくは連続的なステップ関数を用いて、等高面の方法にて計算する場合と、通常の Phase-field の場合を場所毎に分類すればよい。

(3) 界面ポテンシャル

Phase-field 法および等高面の方法の両者において、界面ポテンシャルを定式化する必要がある。また、実空間における表記および逆空間における表記の両者を求め、必要に応じて使い分けることが数値計算の上からは大切である。

2. 界面における平均曲率の計算方法

Phase-field を $s(\mathbf{r}, t)$, ($0 < s < 1$) とする。また補助 Phase-field として関数 $u(\mathbf{r}, t)$ を導入する。 $u(\mathbf{r}, t)$ は $s \geq 0.5$ の領域で 1, $s < 0.5$ の領域で -1 となる任意関数であり、これを用いて $s(\mathbf{r}, t)$ の界面位置は $u(\mathbf{r}, t) = 0$ にて定義される。

以下 $u(\mathbf{r}, t)$ 場について考える。 $u(\mathbf{r}, t)$ を用いることによって、 $u(\mathbf{r}, t)$ 場の界面における法線ベク

トル \mathbf{n} は、

$$\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) = \frac{\text{grad}(u)}{|\text{grad}(u)|} = \frac{1}{\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2}} (u_{,x}, u_{,y}, u_{,z}) \quad (2-1)$$

にて与えられる。また界面の平均曲率は、

$$H = -\text{div}(\mathbf{n}) \quad (2-2)$$

にて計算される。式(2-2)を証明しよう。平均曲率の値は座標系に無関係であるので、今、曲率を導出しようとしている界面位置に座標の原点を移動させ、 \mathbf{n} 方向が z 軸方向となるように座標系を設定する。この操作により、

$$\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) = \frac{1}{\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2}} (u_{,x}, u_{,y}, u_{,z}) = (0, 0, 1) \quad (2-3)$$

となる。なお $n_3 = 1 > 0$ としたために、 z 軸方向が $u_{,z} > 0$ の方向となっている点に注意されたい。この原点(界面位置)では、 $u(\mathbf{r}, t)$ の定義から、

$$u(x, y, z) = 0 \quad (2-4)$$

であるので、この式を原点付近で z に対して解くことができ、

$$z = w(x, y) \quad (2-5)$$

と界面を表現することができる。式(2-5)を式(2-4)に代入することによって、

$$u\{x, y, w(x, y)\} = 0 \quad (2-6)$$

であり、この両辺を x, y にてそれぞれ微分すると、

$$\begin{aligned} u_{,x}\{x, y, w(x, y)\} + u_{,w}\{x, y, w(x, y)\}w_{,x}(x, y) &= u_{,x}\{x, y, w(x, y)\} + u_{,z}\{x, y, w(x, y)\}w_{,x}(x, y) = 0 \\ u_{,y}\{x, y, w(x, y)\} + u_{,w}\{x, y, w(x, y)\}w_{,y}(x, y) &= u_{,y}\{x, y, w(x, y)\} + u_{,z}\{x, y, w(x, y)\}w_{,y}(x, y) = 0 \end{aligned}$$

が得られる。また式(2-3)より ($u_{,z} > 0$ を考慮して)、

$$(u_{,x}, u_{,y}, u_{,z}) = \left(\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2} \right) (0, 0, 1) = \left(0, 0, \sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2} \right) = (0, 0, u_{,z}) \quad (2-7)$$

であるので、

$$\begin{aligned} u_{,x}\{0, 0, w(0, 0)\} + u_{,z}\{0, 0, w(0, 0)\}w_{,x}(0, 0) &= 0 + w_{,x}(0, 0)u_{,z} = 0 \\ u_{,y}\{0, 0, w(0, 0)\} + u_{,z}\{0, 0, w(0, 0)\}w_{,y}(0, 0) &= 0 + w_{,y}(0, 0)u_{,z} = 0 \\ \therefore w_{,x}(0, 0) &= 0, \quad w_{,y}(0, 0) = 0 \end{aligned} \quad (2-8)$$

となる。次に式(2-6)の両辺を x, y にてそれぞれ 2 階微分する。

$$\begin{aligned} u_{,xx} + u_{,wx}w_{,x} + (u_{,xw} + u_{,ww}w_{,x})w_{,x} + u_{,w}w_{,xx} &= u_{,xx} + 2u_{,wx}w_{,x} + u_{,ww}(w_{,x})^2 + u_{,w}w_{,xx} \\ &= u_{,xx} + 2u_{,zx}w_{,x} + u_{,zz}(w_{,x})^2 + u_{,z}w_{,xx} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{,yy} + u_{,wy}w_{,y} + (u_{,yw} + u_{,ww}w_{,y})w_{,y} + u_{,w}w_{,yy} &= u_{,yy} + 2u_{,wy}w_{,y} + u_{,ww}(w_{,y})^2 + u_{,w}w_{,yy} \\ &= u_{,yy} + 2u_{,zy}w_{,y} + u_{,zz}(w_{,y})^2 + u_{,z}w_{,yy} = 0 \end{aligned}$$

したがって、式(2-7)と式(2-8)より、

$$\begin{aligned} u_{,xx} + u_{,z}w_{,xx} &= 0 \\ u_{,yy} + u_{,z}w_{,yy} &= 0 \end{aligned} \tag{2-9}$$

である。準備が整ったので、式(2-2)を計算しよう。

$$\begin{aligned} H &= -\text{div}(\mathbf{n}) \\ &= -\text{div} \left\{ \frac{u_{,x}}{\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2}}, \frac{u_{,y}}{\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2}}, \frac{u_{,z}}{\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2}} \right\} \\ &= -\frac{1}{(u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2)} \left\{ \begin{aligned} &u_{,xx}\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2} - u_{,x}\frac{1}{2}(u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2)^{-1/2}\{(2u_{,x})u_{,xx} + (2u_{,y})u_{,xy} + (2u_{,z})u_{,xz}\} \\ &+ u_{,yy}\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2} - u_{,y}\frac{1}{2}(u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2)^{-1/2}\{(2u_{,x})u_{,yx} + (2u_{,y})u_{,yy} + (2u_{,z})u_{,yz}\} \\ &+ u_{,zz}\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2} - u_{,z}\frac{1}{2}(u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2)^{-1/2}\{(2u_{,x})u_{,zx} + (2u_{,y})u_{,zy} + (2u_{,z})u_{,zz}\} \end{aligned} \right\} \\ &= -\frac{1}{(u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2)} \left\{ \begin{aligned} &u_{,xx}\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2} - (u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2)^{-1/2}(u_{,x}u_{,x}u_{,xx} + u_{,x}u_{,y}u_{,xy} + u_{,x}u_{,z}u_{,xz}) \\ &+ u_{,yy}\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2} - (u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2)^{-1/2}(u_{,x}u_{,y}u_{,yx} + u_{,y}u_{,y}u_{,yy} + u_{,y}u_{,z}u_{,yz}) \\ &+ u_{,zz}\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2} - (u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2)^{-1/2}(u_{,x}u_{,z}u_{,zx} + u_{,y}u_{,z}u_{,zy} + u_{,z}u_{,z}u_{,zz}) \end{aligned} \right\} \\ &= -\frac{1}{\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2}} \left\{ u_{,xx} + u_{,yy} + u_{,zz} - \frac{1}{(u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2)} \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} u_{,i}u_{,j}u_{,ij} \right\} \end{aligned} \tag{2-10}$$

式(2-7)と(2-9)より、

$$\begin{aligned} (u_{,x}, u_{,y}, u_{,z}) &= (0, 0, u_{,z}) \\ u_{,xx} &= -u_{,z}w_{,xx} \\ u_{,yy} &= -u_{,z}w_{,yy} \end{aligned}$$

であるから、式(2-10)に代入することにより、

$$\begin{aligned} H = -\text{div}(\mathbf{n}) &= -\frac{1}{\sqrt{u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2}} \left\{ u_{,xx} + u_{,yy} + u_{,zz} - \frac{\sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} u_{,i}u_{,j}u_{,ij}}{(u_{,x}^2 + u_{,y}^2 + u_{,z}^2)} \right\} \\ &= -\frac{1}{u_{,z}} \left\{ -u_{,z}w_{,xx} - u_{,z}w_{,yy} + u_{,zz} - \frac{1}{u_{,z}^2}u_{,z}u_{,z}u_{,zz} \right\} = w_{,xx} + w_{,yy} \end{aligned} \tag{2-11}$$

となり、界面における平均曲率が $H = -\text{div}(\mathbf{n})$ にて与えられることがわかる。

3. フラットな界面における熱力学

幾何学的にフラットな界面における熱力学的力のバランスについて考えて見よう。例として、単相における結晶成長を取り上げる。phase-field 変数 $s = 0$ が液相で $s = 1$ が固相とする。自由エネルギー F は、次式にて与えられる。

$$F = \int_x \left\{ f(s, T) + \frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 \right\} dx \quad (3-1)$$

$$f(s, T) = h(s) f^S(T) + \{1 - h(s)\} f^L(T) + Wg(s) \quad (3-2)$$

また、1次元の発展方程式は

$$\frac{ds}{dt} = -L \frac{\delta F}{\delta s} \quad (3-3)$$

$$\frac{\delta F}{\delta s} = \frac{df}{ds} - \kappa_s \frac{d^2s}{dx^2} \quad (3-4)$$

と表現される。式(3-2)と式(3-4)を式(3-3)に代入し、かつ平衡界面プロファイルを条件 $ds/dt = 0$ にて求めよう。

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} = -L \frac{\delta F}{\delta s} = -L \left(\frac{df}{ds} - \kappa_s \frac{d^2s}{dx^2} \right) &= 0 \\ \kappa_s \frac{d^2s}{dx^2} = \frac{df}{ds} = \{f^S(T) - f^L(T)\} \frac{dh}{ds} + W \frac{dg}{ds} \end{aligned} \quad (3-5)$$

この両辺に ds/dx を掛け、 $x = -\infty$ から $x = x$ まで積分する。 $x = -\infty$ 側を液相で、 $x = +\infty$ 側を固相とする。

$$x = -\infty \text{ で、 } \frac{ds}{dx} = 0, \quad g = 0 \text{ および } h = 0$$

$$x = x \text{ で、 } \frac{ds}{dx} = \frac{ds}{dx}, \quad g = g \text{ および } h = h$$

であるので、

$$\begin{aligned}
\kappa_s \frac{ds}{dx} \frac{d^2s}{dx^2} &= \{f^S(T) - f^L(T)\} \frac{ds}{dx} \frac{dh}{ds} + W \frac{ds}{dx} \frac{dg}{ds} = \{f^S(T) - f^L(T)\} \frac{dh}{dx} + W \frac{dg}{dx} \\
\kappa_s \int_{-\infty}^x \frac{ds}{dx} \frac{d^2s}{dx^2} dx &= \int_{-\infty}^x \left\{ \{f^S(T) - f^L(T)\} \frac{dh}{dx} + W \frac{dg}{dx} \right\} dx = \{f^S(T) - f^L(T)\} \int_0^h dh + W \int_0^g dg \\
\kappa_s \left[\frac{1}{2} \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 \right]_{-\infty}^x &= \{f^S(T) - f^L(T)\} [h]_0^h + W [g]_0^g \\
\therefore \frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 &= \{f^S(T) - f^L(T)\} h + Wg
\end{aligned} \tag{3-6}$$

を得る。

ここで界面部分の正味のエネルギー - 変化量 δF は、変化前が液相であるので、エネルギー - の基準を液相において、

$$\delta F = \int_x \left\{ f(s, T) + \frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 - f^L(T) \right\} dx$$

である。この積分を界面部分において行くと、

$$\begin{aligned}
\delta F &= \int_x \left\{ f(s, T) + \frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 - f^L(T) \right\} dx \\
&= \int_x \left\{ h(s) f^S(T) + \{1 - h(s)\} f^L(T) + Wg(s) + \frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 - f^L(T) \right\} dx \\
&= \int_x \left\{ \{f^S(T) - f^L(T)\} h(s) + Wg(s) + \frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 \right\} dx
\end{aligned}$$

となる。これに式(3-6)を代入して、

$$\begin{aligned}
\delta F &= \int_x \left\{ \{f^S(T) - f^L(T)\} h(s) + Wg(s) + \frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 \right\} dx \\
&= \int_x \left\{ \frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 \right\} dx = \int_x \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 dx
\end{aligned}$$

を得る。物理的に δF が界面の過剰エネルギー - であるので、これが界面エネルギー - γ_s になる。すなわち、

$$\gamma_s = \kappa_s \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 dx$$

である。ところで、式(3-6)は非常に面白い関係で、界面における化学的自由エネルギー - の変動量と勾配エネルギー - がスカラー的に釣合っていることを意味している。つまり、界面の秩序変数が変動して、化学的自由エネルギー - が減少した分だけ、勾配エネルギー - が増加し、界面プロファイル形状

はエネルギー - 保存に基づき決定されているとも見ることができる。

*** コラム *****

なお、凝固点において以上の解析を行うと、 $f^S(T_m) = f^L(T_m)$ が成立するので、 g の関数形を例えば $g = s^2(1-s)^2$ 等に仮定することによって、 W, κ_s, γ_s の間の関係式を求めることが出来る。この場合、界面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。これは次のように確認することが出来る。

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

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

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

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

$$\frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 = \frac{W}{(e^y + e^{-y})^4}$$

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

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

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

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

$$\frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 = Ws^2(1 - s)^2$$

となり式(3-6)が満足されることがわかる。また $\gamma_s = \kappa_s \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 dx = \frac{1}{3\sqrt{2}} \sqrt{\kappa_s W}$ と計算される。

4. 曲率を持った界面における熱力学

3次元で考える。まず界面における $s(\mathbf{r})$ の勾配を、

$$\nabla s = \mathbf{n} \frac{\partial s}{\partial l} \tag{4-1}$$

と表現する。 \mathbf{n} は界面に垂直方向の法線ベクトルで、 $\partial s / \partial l$ は界面に垂直方向の s の勾配である。 l は界面に垂直方向の軸である。また \mathbf{n} の方向は $\partial s / \partial l > 0$ となるように取る。

$$|\nabla s| = \left| \mathbf{n} \frac{\partial s}{\partial l} \right| = \left| \frac{\partial s}{\partial l} \right| = \frac{\partial s}{\partial l}$$

であるので、

$$\nabla s = \mathbf{n} \frac{\partial s}{\partial l} = \mathbf{n} |\nabla s|, \quad \therefore \mathbf{n} = \frac{\nabla s}{|\nabla s|} \tag{4-2}$$

となり、式(2-1)と対応していることがわかる。

$$\begin{aligned} \nabla^2 s &= \nabla \cdot \nabla s = \nabla \cdot \left(\mathbf{n} \frac{\partial s}{\partial l} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(n_x \frac{\partial s}{\partial l} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(n_y \frac{\partial s}{\partial l} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(n_z \frac{\partial s}{\partial l} \right) \\ &= \frac{\partial s}{\partial l} \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial s}{\partial l} \frac{\partial n_y}{\partial y} + \frac{\partial s}{\partial l} \frac{\partial n_z}{\partial z} + n_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial s}{\partial l} \right) + n_y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial s}{\partial l} \right) + n_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial s}{\partial l} \right) \\ &= \frac{\partial s}{\partial l} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + n_x \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} \frac{\partial l}{\partial x} + n_y \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} \frac{\partial l}{\partial y} + n_z \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} \frac{\partial l}{\partial z} \\ &= \frac{\partial s}{\partial l} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} \mathbf{n} \cdot (\nabla l) \\ &= \frac{\partial s}{\partial l} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} \mathbf{n} \cdot \mathbf{n} \\ &= -\frac{\partial s}{\partial l} H + \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} = \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} - \frac{\partial s}{\partial l} H \end{aligned} \tag{4-3}$$

ここで H は式(2-2)の平均曲率 $H = -\nabla \cdot \mathbf{n}$ である。また上式において関係式

$$\nabla l = \mathbf{n} \tag{4-4}$$

を用いた。

**** $\nabla l = \mathbf{n}$ の証明 ****

l は ∇s 直交座標系 $(s_{,x}, s_{,y}, s_{,z})$ において、

$$l^2 = (s_{,x})^2 + (s_{,y})^2 + (s_{,z})^2$$

にて定義される。これより、

$$2l(dl) = 2s_{,x}(dx) + 2s_{,y}(dy) + 2s_{,z}(dz)$$

$$l(dl) = s_{,x}(dx) + s_{,y}(dy) + s_{,z}(dz)$$

であるから、

$$\nabla l = \left(\frac{\partial l}{\partial x} \quad \frac{\partial l}{\partial y} \quad \frac{\partial l}{\partial z} \right) = \left(\frac{s_{,x}}{l} \quad \frac{s_{,y}}{l} \quad \frac{s_{,z}}{l} \right) = \frac{\nabla s}{|\nabla s|} = \mathbf{n}$$

が成立することがわかる。また当然ながら、 $|\nabla l|^2 = \frac{(s_{,x})^2}{l^2} + \frac{(s_{,y})^2}{l^2} + \frac{(s_{,z})^2}{l^2} = 1$ である。

さて化学的自由エネルギー - 密度を $f(s)$ とすると、系のエネルギー - は、

$$F = \int_{\mathbf{r}} \left\{ f(s) + \frac{1}{2} \kappa_s (\nabla s)^2 \right\} d\mathbf{r}$$

と表現される。したがって、ポテンシャル場は F を変分することにより、

$$\chi_s = \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \nabla^2 s$$

にて与えられる。式(4-3)を代入しよう。

$$\chi_s = \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \nabla^2 s = \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \left\{ \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} - \frac{\partial s}{\partial l} H \right\} = \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} + \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H \quad (4-5)$$

ここで、界面がフラットな場合を想定すると、 $H = 0$ であるので、

$$\chi_s = \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} + \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H = \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} \quad (4-6)$$

となり、さらに界面プロファイルが平衡形状にあれば、式(3-6)より、

$$\frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} = 0$$

である。また界面に曲率があっても、界面プロファイルが非常に急峻である場合には、局所的にフラット界面近似が成立すると考えられるので、シャープな界面プロファイルでは、

$$\frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} \cong 0$$

と仮定して、

$$\chi_s = \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} + \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H = \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H \quad (4-7)$$

となる。特に s が非保存場を表す秩序変数の場合、発展方程式は、

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -L\chi_s = -L\kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H$$

となり、

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -L\kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H, \rightarrow -\frac{\frac{\partial s}{\partial t}}{\frac{\partial s}{\partial l}} = L\kappa_s H, \rightarrow -\frac{\partial l}{\partial t} = L\kappa_s H \quad (4-8)$$

$$\therefore V = -\frac{\partial l}{\partial t} = L\kappa_s H = MH, \quad M = L\kappa_s$$

と変形して曲率発展方程式： $V = MH$ が得られる。

改めて、以上の手順を振り返ってみよう。キーポイントは式(4-3)

$$\nabla^2 s = \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} - \frac{\partial s}{\partial l} H$$

である。結局、この式が界面ポテンシャルを、曲率に依存する項としない項に分離したわけである。平衡プロファイル形状では式(4-7)に見るように、曲率に依存しない項は化学ポテンシャルと釣り合い消滅し、ポテンシャルとしては曲率依存項のみが残る。つまり、プロファイル形状自体が平衡形状に近いかそうでないかによって、界面ポテンシャル評価に対して、等高面の方法と Phase-field 法の使い分けが可能であることをこれは意味している。

ところで、以上の解析において式(4-8)より、曲率が0である界面は静止することになる。しかし、界面プロファイル形状を平衡に保ったまま、フラット界面が移動する現象は考慮すべきである。これは、 $\partial s / \partial t = 0$ を仮定したために生じた矛盾である。つまり、もともと $\partial s / \partial t = 0$ を仮定したのは、界面プロファイルの平衡形状を導出するためであったが、 $\partial s / \partial t = 0$ が界面移動まで禁止してしまったからである。したがって、より正確には式(4-8)は、

$$\begin{aligned} V &= V_0 + MH \\ -\frac{\frac{\partial s}{\partial t}}{\frac{\partial s}{\partial l}} &= -\frac{\partial l}{\partial t} = V = V_0 + L\kappa_s H \quad (4-9) \\ \therefore \frac{\partial s}{\partial t} &= -V_0 \frac{\partial s}{\partial l} - L\kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H \end{aligned}$$

のように修正されなくてはならない。 V_0 は曲率が0である時のフラット界面の移動速度である。上式から逆にたどって、ポテンシャル場がどのようになるかを見て見よう。

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -V_0 \frac{\partial s}{\partial l} - L\kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H = -L \left(\frac{V_0}{L} \frac{\partial s}{\partial l} + \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H \right) = -L \left(\frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} + \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H \right) = -L\chi_s$$

$$\therefore \chi_s = \frac{V_0}{L} \frac{\partial s}{\partial l} + \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H = \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} + \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H$$

$$\rightarrow \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} = \frac{V_0}{L} \frac{\partial s}{\partial l} = \chi_0 \frac{\partial s}{\partial l}, \quad \chi_0 = \frac{V_0}{L}$$

となり、

$$\frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} = 0$$

ではなく

$$\frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} = \frac{V_0}{L} \frac{\partial s}{\partial l} = \chi_0 \frac{\partial s}{\partial l}$$

となる。 χ_0 は定数である。以上から、ポテンシャル場を0とするのではなく、定数とすることが、フラット界面の移動を意味することがわかる。

5．等高面の方法と Phase-field 法の使い分け

界面プロファイルにおける勾配は、平衡形状を越えて急峻になることはないと考えられるので、最も簡単な場合分けは、ある界面勾配値を閾値に等高面の方法と Phase-field 法の使い分ける方法である。なおプロファイルの平衡形状における勾配は予めフラット界面に対して求めておくことが出来る。

(1) 界面プロファイル勾配が閾値以下の場合

この場合は簡単で、通常の Phase-field 法となり、ポテンシャル場は通常の Phase-field 法に基づき算出すれば良い。具体的に、ポテンシャル場は

$$\chi_s = \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \nabla^2 s$$

にて与えられる。

(2) 界面プロファイル勾配が閾値以上の場合

等高面の方法を採用する。つまり、化学ポテンシャルと勾配エネルギー - のフラット界面項の相殺を考慮して、ポテンシャル場として、曲率に依存した部分のみ残す。具体的に、ポテンシャル場は

$$\chi_s = \frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} + \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H = \frac{\partial s}{\partial l} \chi_0 + \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H$$

にて与えられる。 χ_0 はフラット界面の時の界面移動速度を決める定数ポテンシャルである。先に説明したように、この項がないと曲率が小さくなる方向にしか界面移動は進行しない。界面プロファイル形状安定性のみを考慮する場合には、単に界面部分のみに注目し、上式において

$$\frac{\partial f}{\partial s} - \kappa_s \frac{\partial^2 s}{\partial l^2} = 0$$

と置くだけでよいが、化学的駆動力によって、界面プロファイルが平衡形状を維持したまま移動するような場合には、 χ_0 の項を考慮しなくてはならない。

さてここで $H = -\nabla \cdot \mathbf{n}$ であるので、式(2-10)より Phase-field: $s(\mathbf{r})$ を用いて、

$$\begin{aligned} H = -\nabla \cdot \mathbf{n} &= \frac{-1}{\sqrt{s_{,x}^2 + s_{,y}^2 + s_{,z}^2}} \left\{ s_{,xx} + s_{,yy} + s_{,zz} - \frac{1}{(s_{,x}^2 + s_{,y}^2 + s_{,z}^2)} \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} s_i s_j s_{,ij} \right\} \\ &= \frac{-1}{|\nabla s|} \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} \left\{ \delta_{ij} - \frac{s_i s_j}{|\nabla s|^2} \right\} s_{,ij} \end{aligned} \quad (4-9)$$

と表現できる。さらに、 $\frac{ds}{dl} = |\nabla s|$ であるので、ポテンシャル場は、

$$\begin{aligned} \chi_s = \frac{\partial s}{\partial l} \chi_0 + \kappa_s \frac{\partial s}{\partial l} H &= |\nabla s| \chi_0 + \kappa_s |\nabla s| \frac{-1}{|\nabla s|} \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} \left\{ \delta_{ij} - \frac{s_i s_j}{|\nabla s|^2} \right\} s_{,ij} \\ &= |\nabla s| \chi_0 - \kappa_s \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} \left\{ \delta_{ij} - \frac{s_i s_j}{|\nabla s|^2} \right\} s_{,ij} \end{aligned} \quad (4-10)$$

と計算できる。重要な点は、式(4-10)にて計算を行った場合、Phase-field: $s(\mathbf{r})$ がなだらかであっても、急峻な平衡形状の界面プロファイルとして計算されている点である。また、式(4-10)を適用する場合は、ドメイン内の秩序変数値は、ほぼ平衡と仮定できるので、この値から χ_0 を求めることができる。