

2007年5月9日

材料物理 特別講義 第四

(東京工業大学 大学院 総合理工学研究科 材料物理学専攻)

「マルチスケールで観察する材料組織と機能・特性」 第1回

材料の組織形成計算 および 特性計算の基礎と応用

(独) 物質・材料研究機構 計算科学センター
小山敏幸

(<http://www.nims.go.jp/cmssc/pst/koyama/>)

はじめに

本稿は以下の3章より構成されている。

第1章 熱力学の構造

第2章 組織形成ダイナミクス（拡散相分解シミュレーション）

第3章 材料特性計算（磁気特性計算）

まず始めに1章にて熱力学全体の一般構造について概観する。特に多変数系における一般的な熱力学の数学的構造（ルジャンドル変換）を視覚的に理解・記憶する方法論について説明する。次に第2章では、全自由エネルギーから拡散相変態を記述する非線形拡散方程式の導出までの流れを解説し、具体的な合金系としてFe-Cu合金を例に取り、 $\alpha(\text{bcc})$ 相の拡散相分解現象（スピノーダル分解）をシミュレーションする方法について、プログラム（付録参照）も含めて説明する。特に熱力学と動力学が独立ではないこと、ならびに熱力学がどのように組織形成の動力学と結びついているかを理解していただきたい。第3章では、材料組織形態を境界条件とした、いわゆるイメージベースの特性解析法について説明する。具体的に磁性材料を例にとり、組織形態と磁気特性との関係を、マイクロマグネティクスに基づき定量的に算出する方法を説明する。

本稿は、近年種々の方面で発展している材料組織設計および材料特性解析の一部しか取り上げていないが、実際には極めて広汎な材料設計分野（凝固、結晶粒成長、マルテンサイト変態、各種のドメイン形成・成長など）に関しても、本解析手法を基礎に理解を深めていくことができる。受講者においては、連続体モデルにおける全自由エネルギーの評価法、およびそれを基礎とした発展方程式に基づくダイナミクス、さらに特性解析の方法論についての、全体的構造を理解していただきたい。

1章 熱力学の構造

1-1 熱力学関係式

熱力学の体系を理解するには変数の定義を明確にすることが大切である。一定量の物質を対象に、熱力学的平衡状態にて、一意的に値が確定する変数は**状態変数**と呼ばれる。圧力 P 、体積 V 、温度 T 、およびエントロピー S などは状態変数であるが、熱量 Q や仕事 W は状態変数ではない。また状態変数には、

示量変数(extensive variable)：その変数が量に依存し、いわゆる流量もしくは変位量としてイメージできるもの。

示強変数(intensive variable)：その変数が時空における位置において確定し、高低としてイメージできるもの。

に分類することが出来る。熱力学の体系の特徴は、エネルギーの次元を持つ物理量を、示量変数と示強変数の積で表現する点にある。例えば TS 、 PV 、および μN などである。 μ は化学ポテンシャル、および N はモル数である。特にこの対となる変数は、“互いに共役な関係にある”と呼ばれる。

熱力学を学習する際にしばしば困難と感じる点は、これら変数が非常に多く、かつ変数間に多数の関係式が存在する点である。実はこの熱力学関係式は、幾何学的に理解することができる。以下において、まず形式的にこの点について説明する。

議論を簡単にするために、変数 P, V, T, S のみを考慮しよう。これら変数間の関係は図 1-1 にて総合的に表現できる。図の覚え方は以下のようなものである。光は天の太陽(Sun)から地上の木(Tree)にふりそそぎ(矢印は上から下)、水は山の頂(Peak)から谷(Valley)へ流れ下る(矢印は左から右)。あとは右上の領域から、時計まわりにアルファベット順に、 E, F, G, H と書けばよい。 E, F, G, H は、内部エネルギー、ヘルムホルツの自由エネルギー、ギブスの自由エネルギー、およびエントタルピーである。また各軸は共役な変数の対で構成されている。

この図の使い方を E を例に説明する。まず E は独立変数として S と V を取る。つまり図の E の領域を囲む変数が独立変数である。次に $E(S, V)$ を S で偏微分すると T である(図に従ってこれをたどると、矢印に添って T に行き着く)。同様に $E(S, V)$ を V で偏微分すると $-P$ である(図に従ってこれをたどると、矢印に逆らって P に行き着く。だから P にマイナスがつく)。したがって、

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P$$

であるので、これより、マックスウェルの関係式が

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \rightarrow \quad \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

のように導かれる。以上から E について3つの関係式が導かれることがわかる。 F, G, H についても同様にそれぞれ3つの関係式が得られるので、全部で12個の関係式が図から立ちどころに求められることになる。通常熱力学の関係式として残っているものは、気体定数 R の定義式である状態方程式

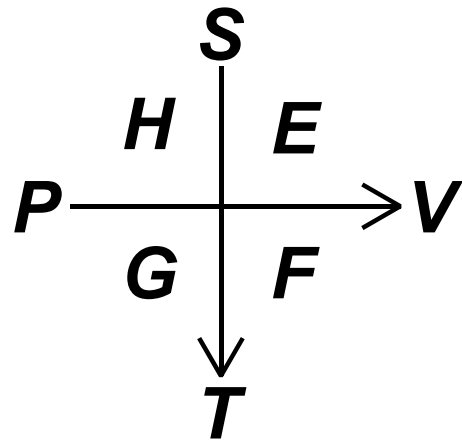


図 1-1 変数 P, V, T, S の関係

$$PV = RT$$

のみである。熱力学的関数 E, F, G, H 間の変換は、変換したい変数へ軸に添って、その軸を構成する変数の積を矢印に合わせて引けばよい。例えば、 E を F に変換するには、その方向に平行な軸は $(S-T)$ 軸であり、変換は矢印方向に一致するので、

$$F = E - TS$$

となる。 E を H に変換するには、その方向の軸は $(P-V)$ 軸であり、矢印に逆らう方向になるので、

$$H = E - (-PV) = E + PV$$

である。 E, F, G, H の中で最も基本的な量は E であり、 E の独立変数は全て示量変数である (E 自身も示量変数)。 E を起点に上記の操作によって、 F, G, H を表す式が求められる (この操作は数学的にはルジャンドル変換にあたり、一般的に独立変数の変換を行う操作に対応する。「付録」参照)。 $E(S, V)$ の全微分は

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV = TdS - PdV$$

となり、これが熱力学の第一法則 (エネルギー保存則) である。同様に

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = -SdT - PdV$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = -SdT + VdP$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP = TdS + VdP$$

が得られる。ところで、なぜエネルギーにこれほど多くの定義が必要なのであろうか。以上説明したように、例えば E のみを用いても、他のエネルギーは E から変形できるので、いかなる問題も E をベースに解くことが出来るはずである。確かにこれは正しい。熱力学において、多くの熱力学的関数が用いられる理由は、解きたい問題によって、例えば E を用いると非常に解法が面倒になるが、 G を使うと極めて単純に解けるといったことが起こるためである。例えば固体の相安定性を議論する場合、しばしば F が用いられる。これは、固体では $dV \cong 0$ と近似できるので、 $dF = -SdT - PdV = -SdT$ となり、式が非常に簡単になるからである。この場合、 E についても $dE = TdS - PdV = TdS$ となるが、 dS による dE を扱うよりも、 dT による dF を扱った方が容易であろう (S よりも T の方がコントロールパラメータとして実験しやすい)。同じ理由で、気体では $dP = 0$ と仮定できる場合が多いので、 $dG = -SdT + VdP = -SdT$ が多用されるのである。つまり熱力学の問題を解く場合には、一定と仮定できる (微小変化量が 0 と近似できる) 状態量に着目し、それを独立変数に持つ熱力学的関数を利用すると、問題が簡潔に説ける場合が多いということになる。

さて、示量変数と示強変数は完全に独立には変化し得るであろうか。これには実は 1 つ重要な制約が存在する。 E を例にこれについて以下説明しよう。 E は示量変数で、 E の独立変数である S と V も示量変数である (E は示量変数を独立変数として構成される熱力学的関数と考えても良い)。したがって示量変数という条件から、任意の定数を λ として、

$$E(\lambda S, \lambda V) = \lambda E(S, V)$$

が成立する。この両辺を λ で微分してみよう。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial(\lambda S)}\right)_V S + \left(\frac{\partial E}{\partial(\lambda V)}\right)_S V = E$$

λ は任意に取れるので、 $\lambda = 1$ と置いてみる。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S V = E, \quad \therefore TS - PV = E, \quad \therefore \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P$$

これより、 E の全微分

$$dE = TdS + SdT - PdV - VdP$$

が数学的に成り立つが、エネルギー保存則から

$$dE = TdS - PdV$$

であるので、

$$TdS + SdT - PdV - VdP = TdS - PdV, \quad \therefore SdT - VdP = 0$$

でなくてはならない。これがギブス-デュエムの関係式である。この式は示量変数と示強変数が完全に独立にはなりえないことを意味している。

熱力学における基本的な関係式は以上で全てである。勿論、他の関係式も存在するが、以上の関係式から全て導くことのできるものである。ここで、これまでの流れをもう一度おさらいしておこう。

- (1) 状態変数の定義
- (2) 示量変数と示強変数の定義
- (3) E の定義
- (4) E を起点に F, G, H を定義 (図 1-1 参照)
- (5) 状態方程式の定義 (気体定数 R の定義)
- (6) ギブス-デュエムの関係式の導出

といった流れになっている。

1-2 変数の拡張⁽⁴⁾

以上では、変数として S, T, P, V のみを考慮したが、これにモル濃度 N と化学ポテンシャル μ を加えてみよう。この場合、 N が示量変数で、それに共役な示強変数が μ であり、 μN はエネルギーの次元を持つ。

図 1-1 に対応する図は立体となり、図 1-2 のように表現される。図 1-1 に $(N-\mu)$ 軸を加え、手前の N 側に図 1-1 の E, F, G, H が位置する。奥の μ 側については、 F の奥に位置する Ω がグランドポテンシャル、 G の奥の Z がゼロポテンシャルと呼ばれる熱力学的関数で、それぞれ、ルジャンドル変換； $\Omega = F - \mu N$ および $Z = G - \mu N$ ；にて定義される⁽⁵⁾。 E と H の奥側でも

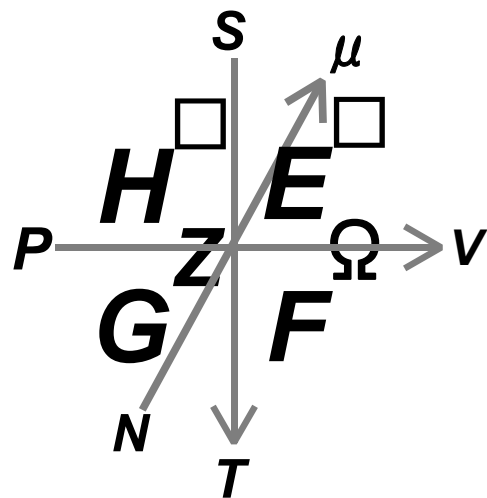


図 1-2 変数 P, V, T, S, N, μ の関係

数学的には熱力学的関数を定義出来るが、熱力学において明確な命名はなされていないようである（したがって□で示した）。ちなみに図の覚え方は、 $(N-\mu)$ 軸について、"音はノイズ(Noise)から音楽(Music)へ"と覚えておこう（これに合わせて、手前から奥へ矢印を引く）。図の使用法は、図 1-1 の場合と全く同じである。

まず E の独立変数は、 S, V, N である（いずれも示量変数）。例えば E に関する関係式は、

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -P, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu$$

となる。その他、マックスウェルの関係式やギブス-デューエムの関係式も全く同様に容易に導かれるので、通常の化学熱力学の基本的な関係式はこれで全て求まったことになる。

1-3 一般的な多変数系への熱力学の拡張

以上は、 N と μ を加えたのみであったが、上記の議論は任意の示量変数と示強変数の組み合わせ（積はエネルギーの次元を持つ）においても一般的に成立する。そこで、以上の議論を弾性力学および電磁気学も考慮し、さらに一般的な任意の示量変数と示強変数も導入し、かつ多成分系へ拡張してみよう。まず弾性力学では、示量変数と示強変数はそれぞれ歪 ε_{ij} および応力 σ_{ij} である。もともと熱力学には仕事として PV のエネルギー項が存在するが、これは弾性力学における静水圧(圧力 $-P$)における仕事と見なすことが出来るので、この部分を、弾性歪エネルギー $(1/2)\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}$ に置き換えよう。材料科学における電磁気学では、磁性体及び誘電体の磁場および電場によるエネルギーに着目するので、磁気エネルギーに関する示量変数と示強変数は、それぞれ磁束密度 B と磁場の強さ H である。また電気エネルギーについては、示量変数と示強変数は、それぞれ電束密度 D と電場の強さ E である。（複数の異なる分野の議論を同時に進めると変数記号が重複する場合が多い。記号 E は内部エネルギーに用いていたが、ここでは、あらためて内部エネルギーを U で表現することとし、 E は電場を表す記号と定義しなおす。）さらに一般的な示量変数と示強変数（積はエネルギーの次元を持つ）をそれぞれ、 ϕ_q および χ_q と置く（ q は変数の種類を区別する番号）。また多成分系の成分を区別する番号を p と表そう。内部エネルギー U は示量変数のみの関数にて定義されるので、 $U(S, \varepsilon_{ij}, N_p, B_i, D_i, \phi_q)$ と表現できる。したがって、 dU は、一般的に

$$dU = TdS + \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} + \mu_p dN_p + \chi_q d\phi_q + E_i dD_i + H_i dB_i$$

と表現することができる。一見複雑であるが、前節で説明したように、示量変数と示強変数の組を 1 つずつ追加していったものと考えればよい。実際にこの多変数系を利用する場合には、1-1 節の基本に立ち戻って、各変数に対して同様の操作を行えば、必要な関係式は機械的に得られる。ただし、変数が増えたためにヘルムホルツの自由エネルギーとギブスの自由エネルギーの定義をより明確化しておく必要がある。両者の違いは、エネルギーを計算する際の系をどのように取るかによって区別される。上記の変数で、外場として作用し得る変数は、例えば外部応力場、外部磁場、および外部電場である。外場が物体になした仕事まで含めたエネルギーを計算する場合にギブスの自由エネルギーを使用し、物体内部のみを系としてエネルギーを計算する場合にヘルムホルツの自由エネルギーを利用する。したがって、外場として作用し得る変数を考慮している問題においては、物体内部で閉じている現象を対象としているのか、外場のなす仕事まで考慮するべきかを判断して、ギブスの自由エネルギーとヘルムホルツの自由エネルギーを使い分ける必要がある。

ここで、以上の変数の相対的位置関係を模式図（図 1-3）で表現してみよう（モル数 N をモル分率 c に置き直しているのに注意）。これは、熱力学的関係式を求めるための図ではなく、各変数間がどのような位置関係にあり、各変数に対応して、どのような諸現象が対応するかを示した図である。また各変数間には、熱力学的な関係式だけでなく、種々の構成式が現象論的に成立することが知られている（ただし現象論的な構成式は熱力学の一般原理ではないので、関係式の成立には何らかの条件が必要である）。最も基本的な構成式は、共役な変数間の関係式である（図の左）。また変

数の時間発展は、発展方程式（微分方程式）として、表現される場合が多い（図の右）。図 1-3 のように変数全体を鳥瞰することは工学的に非常に有益である。なぜならば、材料の諸性質をコントロールする場合、その性質がどの変数と結びついているかを理解することが大切であるからである。またその変数の制御において、どのような関係式が存在するかも同時に考察することができる。

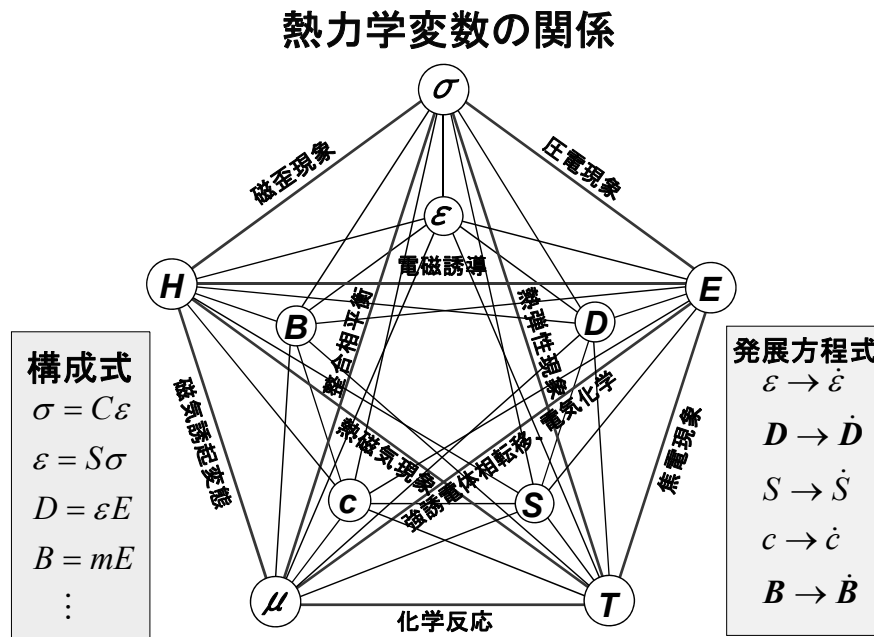


図 1-3 熱力学変数の位置関係

参考文献

- (1) H.B.キャレン著、小田垣 孝訳:「熱力学および統計物理入門(上,下)」(第2版), (1998), 吉岡書店
- (2) 相沢洋二:「キーポイント 熱・統計力学」, (1996), 岩波書店
- (3) 橋爪夏樹:「熱・統計力学入門」, (1981), 岩波全書
- (4) 小山敏幸: までりあ, 44(2005), 774.
- (5) 菊池良一、毛利哲雄:「クラスター変分法」,(1997), 森北出版

第2章 組織形成ダイナミクス（拡散相分解シミュレーション）

2-1 非線形拡散方程式の基礎（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⁽¹⁻⁴⁾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、

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

と表現した（ここで式を簡単にするために AB 2 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。右辺積分内の第 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、

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

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）。これを以下の発展方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M_c(c) \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} \right) \right\} \quad (2-1)$$

に代入すると、非線形拡散方程式が

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

と導かれる。ここで、

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

と置いて、Cahn-Hilliard の非線形拡散方程式は、

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

と与えられる(多くのスピノーダ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)。特に上式の \tilde{D} は整合相分解における相互拡散係数に他ならない。

2-2 線形スピノーダル分解理論（1次元）

以下、線形スピノーダル分解理論に基づき、スピノーダル分解の優先波長と、温度の関係式を導

いてみよう。まず式(2-2)と(2-3)を次のように近似する。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{D} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{K} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \cong \tilde{D} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - 2 \tilde{K} \left(\frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \right) \quad (2-4)$$

$$\begin{aligned} \tilde{D} &\equiv M_c(c) \left(\frac{\partial^2 G_c(c)}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right) \cong M_c(c_0) \left(-2\Omega + \frac{RT}{c_0(1-c_0)} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right) \\ \tilde{K} &\equiv M_c(c) \kappa \cong M_c(c_0) \kappa \end{aligned}$$

1次元濃度場を cos 波にて、

$$c(x,t) = c_0 + Q(k,t) \cos(kx)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial t} \cos(kx), \quad \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = -k^2 Q(k,t) \cos(kx), \quad \left(\frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \right) = k^4 Q(k,t) \cos(kx)$$

と置く。これらを式(2-4)に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \tilde{D} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - 2 \tilde{K} \left(\frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \right) \\ \frac{\partial Q}{\partial t} \exp(ikx) &= \tilde{D} \{-k^2 Q(k,t) \exp(ikx)\} - 2 \tilde{K} \{k^4 Q(k,t) \exp(ikx)\} \\ \frac{\partial Q}{\partial t} &= (-\tilde{D}k^2 - 2\tilde{K}k^4) Q(k,t) \\ Q(k,t) &= Q(k,0) \exp\{(-\tilde{D}k^2 - 2\tilde{K}k^4)t\} = Q(k,0) \exp\{R(k)t\} \\ \therefore c(x,t) &= c_0 + Q(k,0) \exp\{R(k)t\} \exp(ikx) \end{aligned}$$

を得る。ここで、

$$R(k) \equiv -\tilde{D}k^2 - 2\tilde{K}k^4$$

は（濃度）振幅拡大係数と呼ばれる。これを波数 k で微分し、0 と置くことによって、スピノードル分解の優先波数 k_c を以下のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial k} &= -2\tilde{D}k_c - 8\tilde{K}k_c^3 = 0 \\ \therefore k_c^2 &= -\frac{\tilde{D}}{4\tilde{K}} = -\frac{M \left(-2\Omega + \frac{RT}{c_0(1-c_0)} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right)}{4M\kappa} = \frac{2(\Omega - \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle})c_0(1-c_0) - RT}{4\kappa c_0(1-c_0)} \\ &= -\frac{R}{4\kappa c_0(1-c_0)} T + \frac{\Omega - \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}}{2\kappa} \end{aligned}$$

特に $c_0 = 0.5$ の場合、

$$k_c^2 = \frac{(\Omega - \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}) - 2RT}{2\kappa} = -\frac{R}{\kappa} T + \frac{(\Omega - \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle})}{2\kappa}$$

となる。これより優先波数の二乗 k_c^2 は時効温度 T に比例することがわかる。したがって、実験的に温度を変えて、優先波数を測定し、温度に対してプロットすれば、その傾きから濃度勾配エネルギー一定数 κ が、またその切片から相互作用パラメータ Ω や $\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}$ の情報を得ることが出来る。さらに線形スピノーダル分解理論では、優先波数が 0（すなわち分解波長が無限大）を与える温度がスピノーダル温度であるので、上述のグラフの、温度軸（横軸）との切片がスピノーダル温度に対応していることになる。

2-3 Fe-Cu合金の $\alpha(\text{bcc})$ 相におけるスピノーダル分解の計算式⁽⁵⁾

以上の式を具体的に Fe-Cu 合金の $\alpha(\text{bcc})$ 相におけるスピノーダル分解に対して適用してみよう。

2-3-1 全自由エネルギーの計算式

(1) 化学的自由エネルギー

Fe-Cu 2 元系の $\alpha(\text{bcc})$ 相の原子 1 モル当たりの化学的自由エネルギーは、準正則溶体近似(磁性項を含む)に基づき、

$$G_c^\alpha(c, T) = {}^\circ G_{Fe}^\alpha(T)(1-c) + {}^\circ G_{Cu}^\alpha(T)c + {}^E G_m^\alpha + {}^{mg} G_m^\alpha + RT\{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\} \quad (2-5)$$

$${}^E G_m^\alpha \equiv L_{Cu, Fe}^\alpha(c, T)c(1-c) \quad (2-6)$$

$${}^{mg} G_m^\alpha \equiv RT \ln(\beta^\alpha + 1) f(\tau) \quad (2-7)$$

にて与えられる^(6,7)。 c が Cu 成分のモル分率である。組織形成過程の計算であるので、 c は時間 t および組織内の位置 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ の関数として $c(\mathbf{r}, t)$ と表記するのが正しいが、ここでは式の煩雑さを避けるために c と記している。 ${}^\circ G_X^\alpha(T)$ は純成分 X(=Fe, Cu) の自由エネルギーで、温度 T の関数である。 R はガス定数で、式(1)右辺最後の項が原子の配置のエントロピーに起因するエネルギー項である。 ${}^E G_m^\alpha$ は混合の過剰エンタルピー項で準正則溶体近似では式(2-6)にて定義され、平衡状態図の熱力学データベースにおいて、右辺の $L_{Cu, Fe}^\alpha(c, T)$ が温度と組成の展開式として表現される^(4,5)。 ${}^{mg} G_m^\alpha$ は化学的自由エネルギー内の磁性項で、常磁性状態を基準として、相が強磁性もしくは反強磁性状態に転移した時の自由エネルギー変化量を意味している^(6,7)。 ${}^{mg} G_m^\alpha$ は式(2-7)にて定義され、 τ がキュリー温度 T_C^α にて規格化された温度 $\tau \equiv T/T_C^\alpha$ で、関数 $f(\tau)$ は、

$$f(\tau) \equiv 1 - \frac{1}{D} \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right\}, \quad (\tau \leq 1) \quad (2-8)$$

$$f(\tau) \equiv -\frac{1}{D} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right), \quad (\tau > 1)$$

$$D \equiv \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$$

にて定義される^(6,7)。固溶体が bcc 構造の場合 $p = 0.40$ であり、それ以外の結晶構造では $p = 0.28$ となる。 β^α はボーア磁子で無次元化された 1 原子当たりの磁化の強さである。合金状態図の熱力学データベースにおいて、 T_C^α と β^α は組成による展開式として与えられる。

具体的に Fe-Cu 2 元系の $\alpha(\text{bcc})$ 相については、 $L_{Cu, Fe}^\alpha(c, T)$ 、 T_C^α 、 および β^α は、

$$L_{Cu,Fe}^{\alpha}(c,T) = 39676.0 - 4.73222T, \text{ [J/mol]}$$

$$T_c^{\alpha} = 1043(1-c) - 41.4c(1-c), \text{ [K]}$$

$$\beta^{\alpha} = 2.22(1-c)$$

にて与えられている⁽⁸⁾。本計算の対象は同一結晶構造(bcc)内での等温時効における拡散相分解であるので、自由エネルギーの基準0として改めて、 ${}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}(T)(1-c) + {}^{\circ}G_{Cu}^{\alpha}(T)c$ を採用しても計算結果は影響を受けない。(拡散相分離の計算では、拡散ポテンシャルの空間勾配が溶質移動の駆動力になる。拡散ポテンシャルを計算する際に自由エネルギーの組成に関する1次項は定数となり(温度一定)、さらに拡散ポテンシャルの空間勾配を計算する際に、この定数は消えてしまう)。したがって、ここでは、議論を簡単にするために、自由エネルギーの基準について、 ${}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}(T) = {}^{\circ}G_{Cu}^{\alpha}(T) = 0$ と設定する。

(2) 界面エネルギー (濃度勾配エネルギー)

実際の界面エネルギーには、界面位置における平均場の化学的自由エネルギーも含まれるので、界面エネルギーと濃度勾配エネルギーは正確には異なるが、ここでは(界面エネルギー)=(濃度勾配エネルギー)として議論を進める。計算式は、

$$E_{surf} = \frac{1}{2}\kappa_c(\nabla c_{Fe})^2 + \frac{1}{2}\kappa_c(\nabla c_{Cu})^2 = \frac{1}{2}\kappa_c\{\nabla(1-c)\}^2 + \frac{1}{2}\kappa_c(\nabla c)^2 = \kappa_c(\nabla c)^2 \quad (2-9)$$

にて与えられる^(1,2)。スピノーダル分解の計算では濃度勾配エネルギー係数 κ_c は通常、方向に依存しない定数と仮定される。 κ_c の値は、原子間相互作用パラメータ Ω 、界面エネルギー密度 γ_s 、界面幅 d_1 、および相互作用距離⁽¹⁾ d_2 を用いて、近似的に見積もることが可能である。評価式には、通常、 $\kappa_c = k_1 d_1 \gamma_s V_m$ 、もしくは、 $\kappa_c = k_2 d_2^2 \Omega$ が用いられる。 k_1 と k_2 は結晶構造や温度に依存する定数であるが、推奨値などは未だ明確にはなっていない。著者は特に情報が無い場合には経験的に、 $k_1 = 1 \sim 2$ および $k_2 = 0.5$ 、かつ $d_2 = d_1/2$ を用いている。

Fe-CuのCu(bcc)整合析出を対象に、 $\gamma_s = 0.28(\text{J/m}^2)$ ⁽⁹⁾、 $d_1 = 1(\text{nm})$ 、 $\Omega = 39676(\text{J/mol})$ (式(2)の $L_{Cu,Fe}^{\alpha}$ の0Kにおける値を採用)と仮定すると、上式から例えば

$$\kappa_c = 1.5 \times (1 \times 10^{-9})[\text{m}] \times 0.28[\text{J/m}^2] \times (7.1 \times 10^{-6})[\text{m}^3/\text{mol}] \cong 3.2 \times 10^{-15}[\text{J} \cdot \text{m}^2/\text{mol}]$$

$$\kappa_c = 0.5 \times (0.5 \times 10^{-9})^2[\text{m}^2] \times 39676[\text{J/mol}] \cong 5.0 \times 10^{-15}[\text{J} \cdot \text{m}^2/\text{mol}]$$

となり、両者はほぼ近い値となる。本計算では $\kappa_c = 5.0 \times 10^{-15}[\text{J} \cdot \text{m}^2/\text{mol}]$ を採用した。しかしいずれにしても、界面幅 d_1 の設定や界面エネルギー密度 γ_s の値自体、不明な場合が多く、 κ_c は物理定数と考えるよりも計算モデルにおけるフィッティングパラメータと見なした方が工学的には有効な場合が多い。例えば実験で得られたスピノーダル分解組織の変調構造の波長を用いて、この値を再現できるように逆問題として κ_c をシミュレーションから決定するのも有効な方法である。さらに整合相分解に限定すれば、条件(温度、組成)を変えても、 κ_c 値は通常大きく変化しないので、ある1つの実験条件で κ_c 値を定めれば良い。なお κ_c の単位については、ここでは化学的自由エネルギーの単位[J/mol]との整合性から[J·m²/mol]を採用しているが、モル体積で割って[J/m]としている場合が多い点を記しておく。

(3) 弾性歪エネルギー

弾性歪エネルギー E_{str} は、正確には非等方弾性論に基づき、弾性場の長距離相互作用を考慮して積分方程式として解析する必要があるが、ここでは議論を簡単にするため等方弾性体を仮定する。

E_{str} は、

$$E_{str} = \eta^2 Y (c - c_0)^2 V_m \quad (2-10)$$

にて与えられる⁽¹⁻³⁾。 c_0 はCuの合金組成、 Y は弾性率の関数^(1,2)、 V_m はモル体積、および η は格子ミスマッチ^(1,7)である。 Fe(bcc)とCu(bcc)の格子定数 $a_{Fe} = 0.28664(\text{nm})$ ⁽¹¹⁾ および $a_{Cu} = 0.29607(\text{nm})$ ⁽¹⁰⁾ から、 $\eta = (a_{Cu} - a_{Fe}) / a_{Fe} = 3.29 \times 10^{-2}$ と評価される。 また Y は以下のように計算される。 まず Fe(bcc)とCu(bcc)の弾性定数として、 $C_{11}^{Fe} = 2.33 \times 10^{11}$ 、 $C_{12}^{Fe} = 1.35 \times 10^{11}$ 、 $C_{44}^{Fe} = 1.18 \times 10^{11}(\text{Pa})$ ⁽¹¹⁾ および $C_{11}^{Cu} = 2.86 \times 10^{11}$ 、 $C_{12}^{Cu} = 1.90 \times 10^{11}$ 、 $C_{44}^{Cu} = 1.45 \times 10^{11}(\text{Pa})$ ⁽¹⁰⁾ を採用し、次にこれを合金組成 c_0 で重み付き平均して、 $C_{11} = C_{11}^{Fe}(1 - c_0) + C_{11}^{Cu}c_0$ 、 $C_{12} = C_{12}^{Fe}(1 - c_0) + C_{12}^{Cu}c_0$ とする。 これより Y は、 $Y = C_{11} + C_{12} - 2(C_{12}^2 / C_{11})$ にて計算される（ここでは変調構造の計算の際に用いられる関数 $Y_{\langle hkl \rangle}$ の $Y_{\langle 100 \rangle}$ の式を採用している⁽²⁾）。 V_m については純Fe(bcc)のモル体積を用いる。 純Fe(bcc)の格子定数を a_{Fe}^α とすると、 N_{Av} をアボガドロ数として、モル体積 V_m は原子1個あたりの体積 $(a_{Fe}^\alpha)^3 / 2$ を N_{Av} 倍すればよいので、 $V_m = N_{Av} (a_{Fe}^\alpha)^3 / 2$ にて計算できる（bccでは単位胞に原子が2個あるので、2で割っている）。

(4) 全自由エネルギー汎関数と拡散ポテンシャル

以上から、全自由エネルギーは、化学的自由エネルギー、界面エネルギー（濃度勾配エネルギー）、および弾性歪エネルギーの総和として、空間における汎関数形式にて、

$$G_{sys} = \int_{\mathbf{r}} \left[L_{Cu,Fe}^\alpha c(1-c) + RT \{ c \ln c + (1-c) \ln(1-c) + RT \ln(\beta^\alpha + 1) f(\tau) \} + \kappa_c (\nabla c)^2 + \eta^2 Y (c - c_0)^2 V_m \right] d\mathbf{r} \quad (2-11)$$

と表現される。 G_{sys} の c による変分は、変分原理に基づき、

$$\frac{\delta G_{sys}}{\delta c} = \frac{\partial G_c^\alpha}{\partial c} - 2\kappa_c \nabla^2 c + 2\eta^2 Y (c - c_0) V_m \quad (2-12)$$

にて与えられ、これは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、整合相分解を扱う場合はこれら全てのエネルギーを考慮する必要がある）。

2-3-2 発展方程式（非線形拡散方程式）の計算式

計算に用いる非線形拡散方程式⁽¹⁾は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_c(c, T) \nabla \frac{\delta G_{sys}}{\delta c} \right) \quad (2-13)$$

にて与えられる（スピノードル分解の計算が対象であるので、濃度揺らぎ項は省略した）。 $M_c(c, T)$ は原子の拡散の易動度で、組成および温度の関数であるが⁽¹⁻³⁾、合金組成 c_0 および温度 T の関数 $M_c(c_0, T)$ と近似する。 実際の相分離シミュレーションでは、式(2-12)の拡散ポテンシャル $\mu_{sys} \equiv \delta G_{sys} / \delta c$ を位置の関数 (\mathbf{r}, t) として数値計算し、式(2-13)を

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \{ M_c \nabla \mu_{sys} \} = M_c \nabla^2 \mu_{sys} \quad (2-14)$$

と変形して、差分法を用いて数値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 $\mu_{\text{sys}}(\mathbf{r}, t)$ を式(2-12)から求め、 $\mu_{\text{sys}}(\mathbf{r}, t)$ について直接 差分計算を行う手法である。

(1) 非線形拡散方程式の無次元化

次に拡散方程式の無次元化について説明する。まずエネルギーは RT にて無次元化する。また2次元の計算領域の1辺の長さを L 、差分計算の分割数を N とすると、差分による空間分割セルの一辺の長さ b_1 は、 $b_1 = L/N$ である。この b_1 を用いて距離を無次元する（差分計算を容易にするため）。また時間は b_1^2/D にて無次元化する (D は拡散係数)。本計算では等温時効を想定しているため、易動度 $M_c(c_0, T)$ は定数 M_c となる。また拡散係数と易動度の関係式（後述）より、 M_c の次元は $[\text{m}^2/\text{s}]/[\text{J}/\text{mol}]$ である。以上より2次元 (x, y) における非線形拡散方程式を、次元と合わせて表現すると、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M_c \left(\frac{\partial^2 \mu_{\text{sys}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mu_{\text{sys}}}{\partial y^2} \right) : \left[\frac{1}{s} \right] = \left[\frac{\text{m}^2/\text{s}}{\text{J}/\text{mol}} \right] \left[\frac{\text{J}/\text{mol}}{\text{m}^2} \right] \quad (2-15)$$

となり、無次元化した方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial \left(\frac{t}{b_1^2/D} \right)} = \frac{M_c RT}{D} \left(\frac{\partial^2 (\mu_{\text{sys}}/RT)}{\partial (x/b_1)^2} + \frac{\partial^2 (\mu_{\text{sys}}/RT)}{\partial (y/b_1)^2} \right) \quad (2-16)$$

となる。なお濃度勾配エネルギー定数 κ_c は $b_1^2 RT$ にて無次元化される。

(2) 拡散係数と易動度について

自己拡散係数 D_X^* ($X=\text{Fe}, \text{Cu}$) と $M_c(c, T)$ には

$$M_c(c, T) = \left(\frac{D_{\text{Cu}}^*}{RT} (1-c) + \frac{D_{\text{Fe}}^*}{RT} c \right) c(1-c) \quad (2-17)$$

の関係がある^(1,3)。 D_X^* は固溶体中におけるX原子の自己拡散係数であるので、正確には D_X^* は温度および濃度（媒質の固溶体の濃度）の関数である。しかし D_X^* の組成依存性のデータは少なく、さらに bcc 構造における Cu の自己拡散のデータは入手困難である。ここでは最も単純に、bcc Fe 中における Cu の不純物拡散係数 $D_{\text{Cu}}(T)$ にて D_{Cu}^* と D_{Fe}^* を代用し、かつ組成 c については合金組成 c_0 にて近似する。したがって、式(2-17)を変形することにより、式(2-16)右辺の係数部分が、

$$M_c(c_0, T) = \left(\frac{D_{\text{Cu}}(T)}{RT} (1-c_0) + \frac{D_{\text{Cu}}(T)}{RT} c_0 \right) c_0(1-c_0) = \frac{D_{\text{Cu}}(T)}{RT} c_0(1-c_0) \quad (2-18)$$

$$\therefore \frac{M_c(c_0, T) RT}{D_{\text{Cu}}(T)} = c_0(1-c_0)$$

と導かれる。さて αFe 中の Cu の不純物拡散係数は、 $D_{\text{Cu}} = 4.7 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{244000}{RT}\right)$, $[\text{m}^2/\text{s}]$ ⁽¹¹⁾ にて与えられるが、実際に相分解シミュレーションを行う際に、この値は、無次元化された計算時間 $t' \equiv t/(b_1^2/D)$ を実時間 t に変換する時にのみ必要になる。つまり無次元化された非線形拡散方程式

は最終的に

$$\frac{\partial c}{\partial t'} = c_0(1-c_0) \left(\frac{\partial^2(\mu_{sys}/RT)}{\partial(x/b_1)^2} + \frac{\partial^2(\mu_{sys}/RT)}{\partial(y/b_1)^2} \right) \quad (2-19)$$

であるので、計算時間 t' にて議論する限りにおいては、拡散係数の値自体は特に必要ではない。

2-4 計算状態図とスピノーダル分解の計算結果

2-4-1 $\alpha(\text{bcc})$ 相の相分離に対する準安定状態図

Fe-Cu 2 元系における $\alpha(\text{bcc})$ 相のみを考慮した場合の準安定状態図は、図2-1にて与えられる⁽⁸⁾。実線がバイノーダル線、点線がスピノーダル線、および一点鎖線はキュリー温度を表している。磁気過剰自由エネルギーの効果によって、キュリー温度とスピノーダル線が交わる位置においてスピノーダル線に折れ曲がりが生じている。Fe-Cu系は非常に相分離傾向が大きく、図のように広い miscibility gap が存在する（なおFe-Cu系では、 $\gamma(\text{fcc})$ 相や液相においても同様な準安定の miscibility gap が存在する）。つまり、この系の相分離の駆動力は極めて大きいので、形成されるCu-rich相は極めて微細（数nm程度）となる。

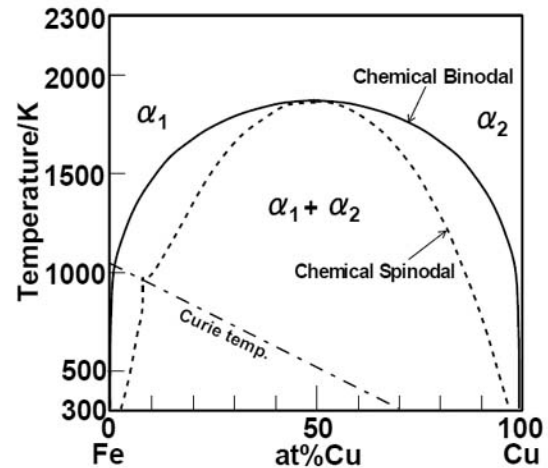


図 2-1 Fe-Cu 2 元系における $\alpha(\text{bcc})$ 相の準安定状態図

2-4-2 プログラムの実行方法と計算結果の例

2次元相分解シミュレーションのプログラムはJavaアプレットにて作成されている。本稿の付録(1)にJavaアプレットのソースコード(FeCu_bcc_ferrum.java)、および付録(2)にアプレット起動用のhtmlファイル(FeCu_bcc_ferrum.html)を示す。プログラムの内容については、プログラム内のコメント文（各行の//以降の文）を参照していただきたい。Javaコンパイラはインターネット経由で無償にて入手できる。なお、Java言語やコンパイル環境の構築については文献(12,13)等をご参照願いたい。

さてFeCu_bcc_ferrum.javaをコンパイルすると、クラスファイル(FeCu_bcc_ferrum.class)が生成される。次に生成されたクラスファイルとFeCu_bcc_ferrum.htmlをディスク上の同じディレクトリに置き、FeCu_bcc_ferrum.htmlダブルクリックして、Internet Explorer等のブラウザを起動することによって、図2-2の画面が現れる。図中の左列が入力するパラメータ値で、上から、合金組成(モル分率)、時効温度(K)、計算領域の長さ(nm)、および時間きざみ(無次元)である。画面の一番下に、スタート、ストップ、およびリセットのボタンがあり、左列の値を設定して、スタートボタンを押すことにより相分解シミュレーションが開始する。図の下の数値は計算ステップ数である（計算ステップ数に時間きざみを乗じた数が無次元の計算時間）。ストップボタンによって計算は一時停止し、リセットボタンによって、均一固溶体状態に戻る。



図 2-2 相分解の 2 次元シミュレーションの初期画面

具体的な計算例を図2-3に示す。図(a)~(d)は、合金組成 $c_0 = 0.3$ (Fe-30at%Cu) および時効温度 873Kにおけるスピノーダル分解の時間発展である。図中の相分解組織の明暗が局所的なCu組成に対応し、白~黒が0at%Cu~100at%Cuを表している。また計算領域1辺は20nmに設定してある。初期状態は図2の固溶体 ($\pm 1\%$ 程度の濃度揺らぎを乱数によって与えてある) であり、相分解の初期に均一な"まだら構造"が形成され[図(a)~(b)]、その後、組織は孤立した微細なCu析出粒子が分散する組織となり[図(c)]、時効の進行に伴いオストワルド成長によってCu析出相が粗大化していく[図(d)]。合金組成や、時効温度を変えて種々の条件下でのスピノーダル分解過程を、パソコン上にてその場観察しながら計算を進めることができる。

本Javaアプレットのソースコード (FeCu_bcc_ferrum.java) を修正することによって、本プログラムは、Fe-Cr合金やCo-Cu合金などの他の2元系のプログラムに容易に書き換えることができる。特にFe-Cr合金への変換は簡単であるので、興味のある方はトライされることを薦める。

以上、Fe-Cu 2元系の拡散相分離シミュレーションを例にとり、平衡状態図の熱力学的データがどのように相分離シミュレーションに反映されているかについて説明した。組織形成の解析に対して、状態図に関連する熱力学的データを直接使用することが可能となったことは、合金組織学が、平衡論 (スタティクス) から動的変化過程 (ダイナミクス) までを統一かつ定量的に同時解析できるステージに入り始めたことを意味している。近年、種々の分野で活発に研究が進められているナノ・メゾスケールにおける材料設計では、デバイスのスケール自体が微視的な材料組織のスケールに重なってくるので、組織形態のコントロールが、これまでも増して重要となりつつある。この時、平衡論から動的変化過程までをシームレスに活用できるスキルを完備しておくことは、次世代の新材料・デバイス設計 (競争力を十分に維持するもの造り方法論の構築) において、決定的な武器になるのではないだろうか。

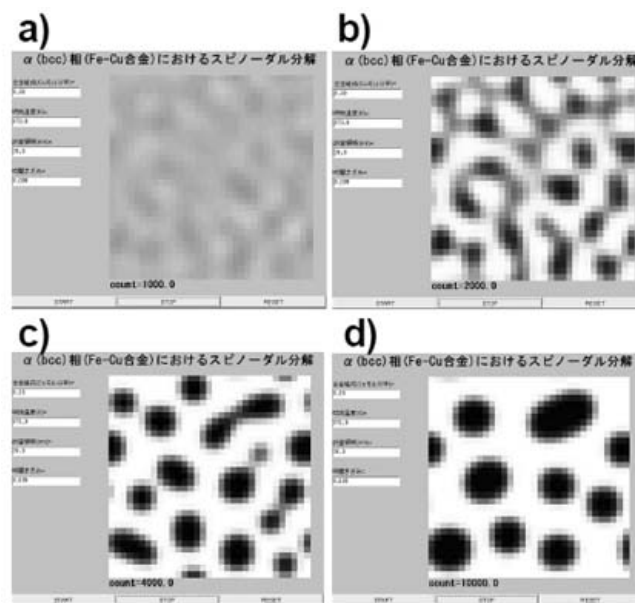


図 2-3 Fe-30at%Cu 合金の 873K 等温時効におけるスピノーダル分解過程の計算例

参考文献

- (1) J.E.Hilliard: "Phase Transformation", ed. by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), 497.
- (2) J.W.Cahn: "The Selected Works of J.W.Cahn", ed. by W.C.Carter and W.C.Johnson, TMS, (1998), 29.
- (3) 小山敏幸:ふえらむ, **9**(2004), 240,301,376,497,905.
- (4) 小山敏幸:まてりあ, **42**(2003), 397, 470.
- (5) 小山敏幸:ふえらむ, **11**(2006), 647.
- (6) N.Saunders and A.P.Miodownik: "CALPHAD", Pergamon, (1998).
- (7) 阿部太一: ふえらむ, **11**(2006), 520.
- (8) Q.Chen and Z.Jin: Metall.Mater.Trans. A, **26**(1995), 417.
- (9) Z.G.Yang and M.Enomoto: Mater. Sci. Eng. A, **332**(2002), 184.
- (10) T.Harry and D.J.Bacon: Acta Mater., **50**(2002), 195.
- (11) 金属データブック(改定3版), 日本金属学会編, (1993), 丸善
- (12) 峯村吉泰:「Java で学ぶシミュレーションの基礎」、(2006)、森北出版.
- (13) 山本芳人:「Java による図形処理入門」、(1998)、工学図書.

第3章 材料特性計算（磁気特性計算）

近年、イメージベースの特性解析が多くの学問分野で進んでいる。つまり、材料の内部組織形態情報を直接活用した特性解析である。これには最近の分析機器の高性能化の寄与が大きい。すなわち、材料のナノスケールにおける2次元および3次元における内部組織情報が、デジタルイメージとして入手可能になってきたことが、この分野を加速させている要因の1つである。濃度場や結晶方位などの材料組織のデジタル情報を直接活用できるようになると、この情報を材料自体の特性解析に活用する方向性は自然な流れである。特に近年のMEMSに代表されるように、もの創りのスケールがナノスケールに近づいているため、ナノおよびメゾスケールにおける不均一な材料組織を直接考慮した設計が、実際のもの創りで必要となってきた。ここでは、組織形態をベースとした特性計算の1例として、マイクロマグネティクス^(1,2)に基づく磁気特性（磁気ヒステリシス）の算出法について説明する。

マイクロマグネティクスの定義は、「磁気物性と応用素子をシステム的にとらえ、その磁気モーメント場の微視的挙動を基礎に機能を創出する学問体系」とされるが、ここでは、マイクロマグネティクスを、材料組織形態情報を境界条件として、外部磁場下における、その組織上での磁気モーメント場 $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ のダイナミクスを計算する方法論とみなす（ \mathbf{r} は材料組織内の位置ベクトル、 t は時間）。基本的な数値計算の流れは、形式的に2章で説明した拡散方程式の解法に非常によく似ている。すなわち、場を記述する変数は、拡散相分解では濃度場 $c(\mathbf{r}, t)$ であったが、マイクロマグネティクスでは、場を記述する変数として磁気モーメント場 $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ が採用される。また全自由エネルギーの代わりに全磁気エネルギーが使用され、もちろんこのエネルギーは変数 $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ を用いて記述される。さらに場の時間および空間発展に関しては、非線形拡散方程式の代わりに、Landau-Lifshitz-Gilbert方程式^(1,2)（もしくはこれをやや近似したLandau-Lifshitz方程式）が、磁気モーメント場のダイナミクスを記述する発展方程式として用いられる。したがって、実際の数値計算に関しては、2章の計算手法の大部分を直接応用することができるという利点がある。

以下、全磁気エネルギーの評価法およびLandau-Lifshitz-Gilbert方程式について説明する。

3-1 全磁気エネルギーの評価

位置 \mathbf{r} および時間 t における磁気モーメントを $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ とする（ベクトル場である点に注意。また以下において時間の記号 t を省略し $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ と記す場合もあるので注意）。物体の全磁気エネルギーは、

$$E_{total} = E_0 + E_{ext} + E_{exch} + E_{an} + E_{mstr} + E_d \quad (3-1)$$

にて表現され、 E_0 は常磁性状態から強磁性状態へ変化した時の磁気エネルギー変化（新たな磁荷の発生がない場合、この項は定数と置くことができるので、これをエネルギーの基準に取り0とする場合が多い）、 E_{ext} は外部磁場に起因するゼーマンエネルギー、 E_{exch} は磁気スピンの交換積分に起因するエネルギーで、ここでは磁壁エネルギーに対応する（平均場の交換エネルギーは E_0 に含まれている）。 E_{an} は結晶磁気異方性エネルギー、 E_{mstr} は磁気歪エネルギー、および E_d は反磁界エネルギーである。 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ の絶対値を $M = |\mathbf{M}(\mathbf{r})|$ とし、その最大値を M_s とする。この M_s にて $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ を規格化した磁気モーメントを

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)}{M_s} \quad (3-2)$$

にて定義する（したがって、 $-1 \leq \mathbf{m}(\mathbf{r}, t) \leq 1$ である）。また各種の磁場 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ も M_s にて規格化し、

$$\mathbf{h}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)}{M_s} \quad (3-3)$$

と置く。 μ_0 は真空の透磁率である。個々のエネルギーは、たとえば、

$$\begin{aligned}
E_{ext} &= -K_d \int_{\mathbf{r}} \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{h}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
E_{exch} &= A \int_{\mathbf{r}} \left\{ |\nabla m_1|^2 + |\nabla m_2|^2 + |\nabla m_3|^2 \right\} d\mathbf{r} \\
E_{an} &= K_u \int_{\mathbf{r}} \left\{ 1 - [\mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r})]^2 \right\} d\mathbf{r} \\
E_{mstr} &= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \{ \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \{ \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r} \\
E_d &= -\frac{1}{2} K_d \int_{\mathbf{r}} \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{h}_d(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{3-4}$$

のように与えられる。 $K_d = M_s^2 / \mu_0$ ($\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ と $\mathbf{h}(\mathbf{r}, t)$ を無次元化した操作を戻している) で、 $K_u = K_{u0} M_s^2$ 、および $A = A_0 M_s^2$ である (これも $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ を無次元化した操作を戻している。さらに A には(距離)² の次元も含まれている点に注意)。 $\mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r})$ は磁化容易軸方向を表す単位ベクトルで、定義から $0 \leq 1 - [\mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r})]^2 \leq 1$ であり、 $\mathbf{m}(\mathbf{r}) // \mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r})$ の時に $1 - [\mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r})]^2 = 0$ となるので、結晶磁気異方性エネルギーの最小値は0である (定義上、負にならない)。上式において磁気歪エネルギー E_{mstr} については、より一般的な表記とした。基本的に eigen 歪 $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$ が $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ の関数となっていると考えれば良い。また全歪 $\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ は平衡方程式 (力のつりあい条件) を用いて $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$ から決定できる。 C_{ijkl} は弾性定数である。なお本稿の以下の計算では、磁気歪エネルギーは省略しているので、これ以上の説明は省略させていただく (この部分のより詳細な計算については文献(3)を参照されると良い)。反磁界エネルギー E_d は具体的に、静磁場の双極子-双極子相互作用エネルギーとして、

$$\begin{aligned}
E_d &= \frac{1}{2} K_d \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{m}(\mathbf{r}) \mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{m}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{2} K_d \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} m_i(\mathbf{r}) \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i - r'_i)(r_j - r'_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} \right] m_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{2} K_d \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{m}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \{ \mathbf{m}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} \right] d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
&= -\frac{1}{2} K_d \int_{\mathbf{r}} \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \left\{ -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{m}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \{ \mathbf{m}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} \right] d\mathbf{r}' \right\} d\mathbf{r} \\
&= -\frac{1}{2} K_d \int_{\mathbf{r}} \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{h}_d(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{3-5}$$

にて与えられるので、反磁界は、

$$\mathbf{h}_d(\mathbf{r}) = -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{m}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \{ \mathbf{m}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} \right] d\mathbf{r}' \tag{3-6}$$

にて表現される。 $\mathbf{h}_d(\mathbf{r})$ は無次元化された表現であるが、次元を戻して、 M_s / μ_0 をかけると、

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_d(\mathbf{r}) &= \frac{M_s}{\mu_0} \mathbf{h}_d(\mathbf{r}) = -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{M_s \mathbf{m}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \{M_s \mathbf{m}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] d\mathbf{r}' \\ &= -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \{\mathbf{M}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] d\mathbf{r}'\end{aligned}$$

となる。

式(3-4)において、 $E_{ext} \leq 0$, $E_{exch} \geq 0$, $E_{an} \geq 0$, $E_d \geq 0$ である。特に E_{ext} については $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ と $\mathbf{h}_{ext}(\mathbf{r})$ が同じ方向を向いた場合に最小値を取る。

また式(3-6)は長距離相互作用であるので、フーリエ変換を用いて逆空間にて計算する。まず式(3-6)を書き下すと、

$$\begin{aligned}h_1^d(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{m_1(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_1-r_1') \{m_1(\mathbf{r}')(r_1-r_1') + m_2(\mathbf{r}')(r_2-r_2') + m_3(\mathbf{r}')(r_3-r_3')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] d\mathbf{r}' \\ &= -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_1-r_1')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] m_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_1-r_1')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_1-r_1')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_3(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ h_2^d(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{m_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_2-r_2') \{m_1(\mathbf{r}')(r_1-r_1') + m_2(\mathbf{r}')(r_2-r_2') + m_3(\mathbf{r}')(r_3-r_3')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] d\mathbf{r}' \\ &= -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_2-r_2')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] m_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_2-r_2')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_2-r_2')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_3(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ h_3^d(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{m_3(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_3-r_3') \{m_1(\mathbf{r}')(r_1-r_1') + m_2(\mathbf{r}')(r_2-r_2') + m_3(\mathbf{r}')(r_3-r_3')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] d\mathbf{r}' \\ &= -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_3-r_3')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] m_3(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_3-r_3')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_3-r_3')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'\end{aligned}\tag{3-7}$$

となる。ここで、 $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ のフーリエ表現を、

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{\mathbf{m}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\tag{3-8}$$

と定義すると、

$$\begin{aligned}\frac{1}{4\pi} \left(\frac{\delta_{ij}}{r^3} - \frac{3r_i r_j}{r^5} \right) &= \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_i k_j}{k^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i-r_i')(r_j-r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] &= \int \frac{k_i k_j}{k^2} \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ \therefore \frac{k_i k_j}{k^2} &= \int_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i-r_i')(r_j-r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right\} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} d(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\ &= \int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i-r_i')(r_j-r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right\} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} d\mathbf{r}'\end{aligned}\tag{3-9}$$

であるので、

$$\begin{aligned}
& \int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_1-r_1')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] m_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= \int_{\mathbf{r}'} \left[\int \frac{k_1^2}{k^2} \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \right] \left[\int \tilde{m}_1(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \right] d\mathbf{r}' \\
&= \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \frac{k_1^2}{k^2} \tilde{m}_1(\mathbf{k}') \left\{ \int_{\mathbf{r}'} \exp\{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}'\} d\mathbf{r}' \right\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
&= \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \frac{k_1^2}{k^2} \tilde{m}_1(\mathbf{k}') (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
&= \int_{\mathbf{k}} \frac{k_1^2}{k^2} \tilde{m}_1(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int_{\mathbf{k}} n_1^2 \tilde{m}_1(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned}
& \int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[-\frac{3(r_1-r_1')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] m_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= \int_{\mathbf{r}'} \left[\int \frac{k_1 k_2}{k^2} \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \right] \left[\int \tilde{m}_2(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \right] d\mathbf{r}' \\
&= \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \frac{k_1 k_2}{k^2} \tilde{m}_2(\mathbf{k}') \left\{ \int_{\mathbf{r}'} \exp\{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}'\} d\mathbf{r}' \right\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
&= \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \frac{k_1 k_2}{k^2} \tilde{m}_2(\mathbf{k}') (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
&= \int_{\mathbf{k}} n_1 n_2 \tilde{m}_2(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}$$

から、

$$\begin{aligned}
h_1^d(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_1-r_1')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] m_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_1-r_1')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_1-r_1')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_3(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= -\int_{\mathbf{k}} \{n_1 n_1 \tilde{m}_1(\mathbf{k}) + n_1 n_2 \tilde{m}_2(\mathbf{k}) + n_1 n_3 \tilde{m}_3(\mathbf{k})\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\
h_2^d(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_2-r_2')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_2-r_2')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] m_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_2-r_2')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_3(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= -\int_{\mathbf{k}} \{n_2 n_1 \tilde{m}_1(\mathbf{k}) + n_2 n_2 \tilde{m}_2(\mathbf{k}) + n_2 n_3 \tilde{m}_3(\mathbf{k})\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\
h_3^d(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_3-r_3')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{3(r_3-r_3')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} m_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_3-r_3')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \right] m_3(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= -\int_{\mathbf{k}} \{n_3 n_1 \tilde{m}_1(\mathbf{k}) + n_3 n_2 \tilde{m}_2(\mathbf{k}) + n_3 n_3 \tilde{m}_3(\mathbf{k})\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}$$

(3-10)

を得る。つまり、高速フーリエ変換によって $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ から $\tilde{\mathbf{m}}(\mathbf{k})$ を数値計算し、これに $n_i n_j$ をかけた後、高速逆フーリエ変換することによって、 $\mathbf{h}_d(\mathbf{r})$ を求めることができる。

イメージベースの解析で重要な点は、 M や $\mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r})$ が位置 \mathbf{r} に存在する物質の種類・状態（濃度、規則度、結晶方位等）に依存する点である。つまり、この部分がイメージベースの解析における、イメージからの境界条件（拘束条件）となる。

3-2 Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式

$\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$ の時間および空間発展は、以下の Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式：

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\gamma_0 \mathbf{m}(\mathbf{r}, t) \times \{ \mathbf{h}^{eff}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{h}^{th}(\mathbf{r}, t) \} + \alpha_0 \mathbf{m}(\mathbf{r}, t) \times \frac{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ \frac{\partial m_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\gamma_0 \left[m_2(\mathbf{r}, t) \{ h_3^{eff}(\mathbf{r}, t) + h_3^{th}(\mathbf{r}, t) \} - m_3(\mathbf{r}, t) \{ h_2^{eff}(\mathbf{r}, t) + h_2^{th}(\mathbf{r}, t) \} \right] + \alpha_0 \left\{ m_2(\mathbf{r}, t) \frac{\partial m_3(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - m_3(\mathbf{r}, t) \frac{\partial m_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right\} \\ \frac{\partial m_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\gamma_0 \left[m_3(\mathbf{r}, t) \{ h_1^{eff}(\mathbf{r}, t) + h_1^{th}(\mathbf{r}, t) \} - m_1(\mathbf{r}, t) \{ h_3^{eff}(\mathbf{r}, t) + h_3^{th}(\mathbf{r}, t) \} \right] + \alpha_0 \left\{ m_3(\mathbf{r}, t) \frac{\partial m_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - m_1(\mathbf{r}, t) \frac{\partial m_3(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right\} \\ \frac{\partial m_3(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\gamma_0 \left[m_1(\mathbf{r}, t) \{ h_2^{eff}(\mathbf{r}, t) + h_2^{th}(\mathbf{r}, t) \} - m_2(\mathbf{r}, t) \{ h_1^{eff}(\mathbf{r}, t) + h_1^{th}(\mathbf{r}, t) \} \right] + \alpha_0 \left\{ m_1(\mathbf{r}, t) \frac{\partial m_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - m_2(\mathbf{r}, t) \frac{\partial m_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right\} \end{aligned} \quad (3-11)$$

を数値計算することによって求めることができる。基本的にトルク計算であるので、磁気モーメント成分として、 m_1, m_2, m_3 の3種類が必要である（ m_1, m_2 が変化するためには m_3 の変化が必要）。なお条件によっては2次元計算も可能である（例えば、 $m_1(x, y), m_2(x, y), m_3(x, y)$ のような場合）。

さて、上式の有効磁場 $\mathbf{h}_{eff}(\mathbf{r}, t)$ は、

$$\begin{aligned} \mathbf{h}^{eff}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\delta E_{total}}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)} \\ (h_1^{eff}(\mathbf{r}, t), h_2^{eff}(\mathbf{r}, t), h_3^{eff}(\mathbf{r}, t)) &= \left(-\frac{\delta E_{total}}{\delta m_1(\mathbf{r}, t)}, -\frac{\delta E_{total}}{\delta m_2(\mathbf{r}, t)}, -\frac{\delta E_{total}}{\delta m_3(\mathbf{r}, t)} \right) \end{aligned} \quad (3-12)$$

にて定義される。 $\mathbf{h}_{th}(\mathbf{r}, t)$ は熱揺らぎに起因する磁場で、ガウス型ノイズ

$$\begin{aligned} \langle h_i^{th}(\mathbf{r}, t) \rangle &= 0 \\ \langle h_i^{th}(\mathbf{r}, t) h_j^{th}(\mathbf{r}', t') \rangle &= 2D \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \end{aligned} \quad (3-13)$$

を満たす。なお $h_i^{th}(\mathbf{r}, t)$ は $\mathbf{h}^{th}(\mathbf{r}, t)$ の成分で、 $\mathbf{h}^{th}(\mathbf{r}, t) = (h_1^{th}(\mathbf{r}, t), h_2^{th}(\mathbf{r}, t), h_3^{th}(\mathbf{r}, t))$ である。 γ_0 は磁気回転比、および α_0 は減衰係数である⁽¹⁾。式(3-12)右辺にマイナスがついている理由は、エネルギーを式(3-4)のように定義しているためである。特に E_{ext} のみが存在する場合を考えるとわかり易い（マイナスがないと外部磁場が逆方向になってしまう）。また式(3-11)の数値計算に関しては、 $m_i' \equiv \partial m_i(\mathbf{r}, t) / \partial t$ と置いて、式(3-11)を

$$\begin{aligned} m_1' &= a_1 + a_2 m_3' - a_3 m_2' \\ m_2' &= b_1 + b_2 m_1' - b_3 m_3' \\ m_3' &= c_1 + c_2 m_2' - c_3 m_1' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
a_1 &= -\gamma_0 \left[m_2(\mathbf{r}, t) \{ h_3^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) + h_3^{\text{th}}(\mathbf{r}, t) \} - m_3(\mathbf{r}, t) \{ h_2^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) + h_2^{\text{th}}(\mathbf{r}, t) \} \right], & a_2 &= \alpha_0 m_2(\mathbf{r}, t), & a_3 &= \alpha_0 m_3(\mathbf{r}, t) \\
b_1 &= -\gamma_0 \left[m_3(\mathbf{r}, t) \{ h_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) + h_1^{\text{th}}(\mathbf{r}, t) \} - m_1(\mathbf{r}, t) \{ h_3^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) + h_3^{\text{th}}(\mathbf{r}, t) \} \right], & b_2 &= \alpha_0 m_3(\mathbf{r}, t), & b_3 &= \alpha_0 m_1(\mathbf{r}, t) \\
c_1 &= -\gamma_0 \left[m_1(\mathbf{r}, t) \{ h_2^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) + h_2^{\text{th}}(\mathbf{r}, t) \} - m_2(\mathbf{r}, t) \{ h_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) + h_1^{\text{th}}(\mathbf{r}, t) \} \right], & c_2 &= \alpha_0 m_1(\mathbf{r}, t), & c_3 &= \alpha_0 m_2(\mathbf{r}, t)
\end{aligned}$$

と書き直し、クラメールの公式に基づき、

$$\begin{aligned}
m_1' &= a_1 + a_2 m_3' - a_3 m_2' \\
m_2' &= b_1 + b_2 m_1' - b_3 m_3' \\
m_3' &= c_1 + c_2 m_2' - c_3 m_1'
\end{aligned}
\quad \rightarrow \quad
\begin{pmatrix} 1 & a_3 & -a_2 \\ -b_2 & 1 & b_3 \\ c_3 & -c_2 & 1 \end{pmatrix}
\begin{pmatrix} m_1' \\ m_2' \\ m_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{pmatrix}$$

$$\therefore m_1' = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & a_3 & -a_2 \\ b_1 & 1 & b_3 \\ c_3 & -c_2 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & a_3 & -a_2 \\ -b_2 & 1 & b_3 \\ c_3 & -c_2 & 1 \end{vmatrix}}, \quad m_2' = \frac{\begin{vmatrix} 1 & a_1 & -a_2 \\ -b_2 & b_1 & b_3 \\ c_3 & c_1 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & a_3 & -a_2 \\ -b_2 & 1 & b_3 \\ c_3 & -c_2 & 1 \end{vmatrix}}, \quad m_3' = \frac{\begin{vmatrix} 1 & a_3 & a_1 \\ -b_2 & 1 & b_1 \\ c_3 & -c_2 & c_1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & a_3 & -a_2 \\ -b_2 & 1 & b_3 \\ c_3 & -c_2 & 1 \end{vmatrix}}$$

のように解く。 m_i' が得られるので、 $m_i(\mathbf{r}, t)$ の時間発展は、通常のオイラー法等によって計算することができる。

有効磁場 $\mathbf{h}^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$ は、ベクトル場であり、

$$\mathbf{h}^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta E_{\text{total}}}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)}$$

$$(h_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t), h_2^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t), h_3^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)) = \left(-\frac{\delta E_{\text{total}}}{\delta m_1(\mathbf{r}, t)}, -\frac{\delta E_{\text{total}}}{\delta m_2(\mathbf{r}, t)}, -\frac{\delta E_{\text{total}}}{\delta m_3(\mathbf{r}, t)} \right)$$

にて定義されるので、

$$E_{\text{total}} = E_{\text{ext}} + E_{\text{exch}} + E_{\text{an}} + E_d$$

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_{\text{total}}}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)} &= \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)} + \frac{\delta E_{\text{exch}}}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)} + \frac{\delta E_{\text{an}}}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)} + \frac{\delta E_d}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)} \\
&= -K_d \mathbf{h}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - 2A \Delta \mathbf{m}(\mathbf{r}) - 2K_u \mathbf{e}_{\text{uan}}(\mathbf{m}(\mathbf{r})) \cdot \mathbf{e}_{\text{uan}} - K_d \mathbf{h}_d(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

より（磁気歪エネルギーは省略している）、

$$\mathbf{h}^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta E_{\text{total}}}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)} = K_d \mathbf{h}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + 2A \Delta \mathbf{m}(\mathbf{r}) + 2K_u \mathbf{e}_{\text{uan}}(\mathbf{m}(\mathbf{r})) \cdot \mathbf{e}_{\text{uan}} + K_d \mathbf{h}_d(\mathbf{r}) \quad (3-14)$$

となる。なお

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}_{\text{uan}}(\mathbf{m}(\mathbf{r})) \cdot \mathbf{e}_{\text{uan}} &= \mathbf{e}_{\text{uan}} \{ m_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_1^{\text{uan}} + m_2(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_2^{\text{uan}} + m_3(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_3^{\text{uan}} \} \\
&= \{ m_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_1^{\text{uan}} + m_2(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_2^{\text{uan}} + m_3(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_3^{\text{uan}} \} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1^{\text{uan}} & \mathbf{e}_2^{\text{uan}} & \mathbf{e}_3^{\text{uan}} \end{pmatrix}
\end{aligned} \quad (3-15)$$

である。

3-3 計算例⁴⁾

ここでは、磁気ヒステリシスを計算する対象として、FePt ナノグラニューラー組織を取り扱う⁵⁾。この材料は、ナノスケールの FePt 微粒子がアモルファスアルミナの薄膜母相中に分散している組織で、次世代の高密度磁気記録材料（ハードディスクの記録層）の候補として注目されている材料である。組織形態は、実験的に組織写真から入手できるが、ここでは、FePt ナノグラニューラー組織形成に関する Phase-field シミュレーション⁶⁾から得られた組織を用いた。

Phase-field シミュレーションから得られる組織形態情報は、位置 \mathbf{r} における FePt 粒子の存在確率 $\phi_{\text{FePt}}(\mathbf{r})$ とその規則度 $s(\mathbf{r})$ 等であるが、図 3-1 は試みに秩序変数 $\phi_{\text{FePt}}(\mathbf{r})$ の情報のみを採用して磁気ヒステリシスを計算した結果で、(A)と(B)は FePt 相の規則度を、それぞれ $s = 0$ および $s = 0.8$ と仮定した場合に対応している。縦軸は $M = M_s \bar{m}_1$ で、 \bar{m}_1 は磁気モーメントの x 成分 m_1 の平均値である。本計算では結晶磁気異方性係数が、規則度 s の自乗に比例すると仮定して計算を行ったので、(A)は異方性がない場合、(B)は異方性を考慮した場合に相当する。図 3-2 における(A)と(B)は組織内の磁気モーメントの x 成分 m_1 を明暗にて表現した図で、それぞれ図 3-1 の(A)と(B)に対応している。図 3-2 の a~e は、図 3-1 の磁気ヒステリシス内の a)~e)の位置に対応している。これより、まず結晶磁気異方性を考慮した(B)の方の保持力が大きく、また(A)は超常磁性状態に近い挙動を示すことがわかる。ヒステリシスにおける飽和磁化の値は結晶磁気異方性を考慮していない(A)の方が若干高い。以上の傾向は、実際の実験結果とよく対応している⁴⁾。

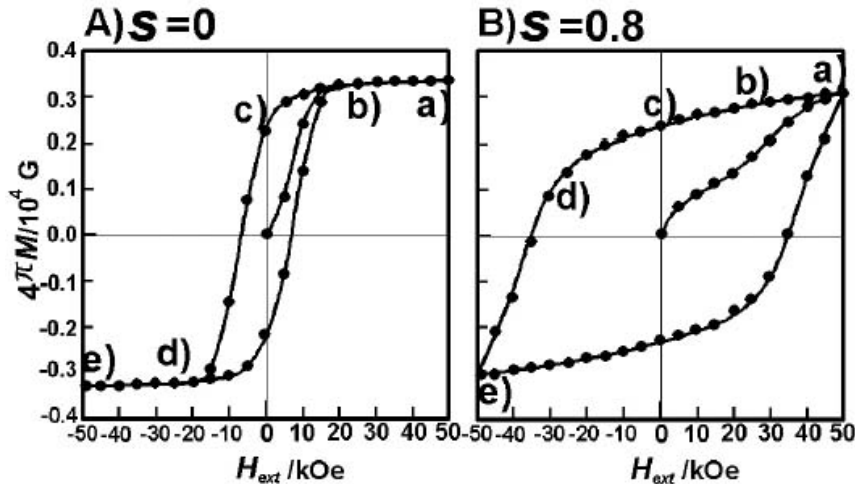


図 3-1 規則度の違いによる磁気ヒステリシス変化

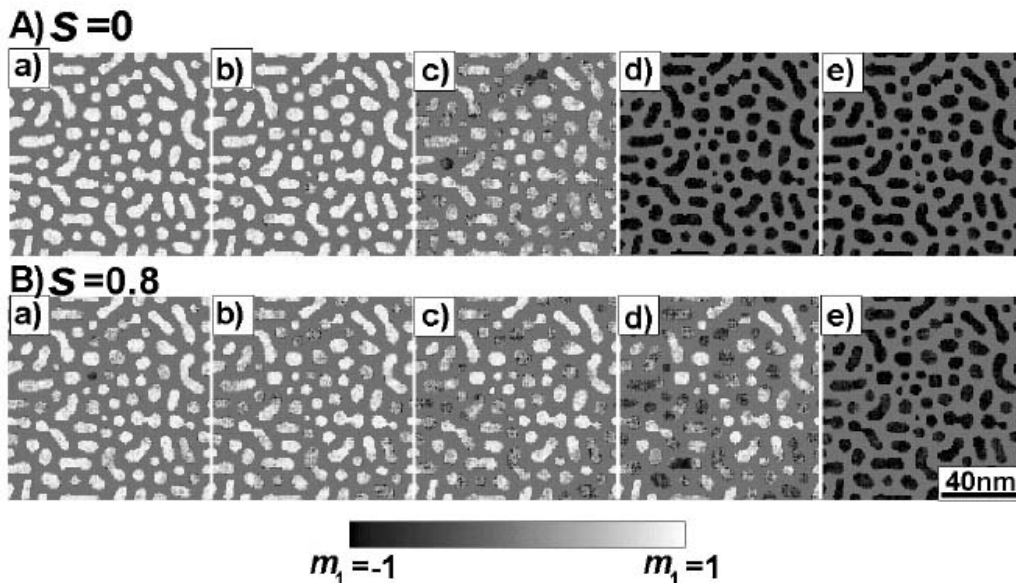


図 3-2 組織内の磁気モーメントの変化（図 3-1 のヒステリシス曲線に対応）

参考文献

- (1) 太田恵造, 磁気工学の基礎Ⅱ, 共立出版, 9章, (1973).
- (2) W.F.Brown, "Micromagnetics", Krieger Pub Co (Reprint edition), (1978).
- (3) J.X.Zhang and L.Q.Chen, Acta Materialia, 53(2005), 2845.
- (4) 小山敏幸 (分担執筆), 「ナノコンポジットマテリアル」, フロンティア出版, (2005), 24.
- (5) D.H.Ping *et al.*, J.Appl.Phys., **90**, 4708(2001).
- (6) T.Koyama and H.Onodera, Mater.Trans., 44(2003), 1523.

おわりに

本稿では、特に非線形拡散方程式を中心に、材料組織形成過程の解析法について説明した。本計算法は、近年、著しい発展を遂げている"Phase-field 法を用いた材料組織形成解析"の分野の一例である。最後にこの Phase-field 法に関して少しコメントしておきたい。Phase-field 法は、本稿で説明した拡散相分解の計算手法を、各種の組織形成一般に拡張した方法論と見ることができる。したがって、この Phase-field 法の枠組みにおいては、全自由エネルギーを基礎に組織形成のダイナミクスを定量的に解析できるので、材料設計において非常に有効なツールとなり得る。歴史的に材料科学・工学の各分野において、エネルギーを活用していない分野はおそらく存在しないと思う。さらにナノ・メゾ・マイクロスケールにおける不均一体に対する連続体近似でのエネルギー評価法においては、材料科学・工学が各種のサイエンスの中で最も進んでいると思われる。Phase-field 法は、この進んだエネルギー評価法の恩恵を全て取り入れることができ、さらにそれをダイナミクスまで結びつけることができる方法論であり、この点が現在、本計算法が材料科学の広範囲に渡って広がっている所以である。特に Phase-field 法の枠組みは、材料研究者・技術者にとって貴重な財産となると思う。なぜならば Phase-field 法には、材料設計に必要な不可欠な各種の材料分野のスタティクスとダイナミクスの両学問体系がバランスよく含まれており、かつナノ・メゾ・マイクロスケールにおける複雑な各種組織形成の定量的解析が可能となるからである。今後、Phase-field 法を基礎とした材料設計解析法は、まさに機械技術者における有限要素法に匹敵するような、材料研究者・技術者の定番のツールに発展すると信じる次第である。なお、Phase-field 法周辺の詳細に関しては、著者のホームページ (<http://www.nims.go.jp/cmssc/pst/koyama/>) を参照していただきたい。

次に、本稿の後半において、イメージベースの特性解析例として、磁気特性を取り上げ説明した。上記の Phase-field 法との関連で重要な点は、イメージベースの特性解析において、その元となるイメージを与える計算法として Phase-field 法が活用できる点である。このことはナノ～メゾスコピックスケールにおけるデバイス設計では、決定的に有利に働く。組織形態は、形の自由度を持つので、この自由度はほぼ無限である。この無限の自由度の中から、最も優れた特性を発現する組織形態を探索するためには、従来極めて多くの試行錯誤実験が必要であり、これは現在でも大きく改善されてはいない。Phase-field 法とイメージベースの特性解析の組み合わせは、これを可能にする有力な方法論である。今後、この分野に興味を持っていただける方が 1 人でも多く現れることを期待する。

付録 (1)

α (bcc)相(Fe-Cu合金)のスピンオーダー分解のJavaアプレットソースコード (ファイル名 : FeCu_bcc_ferrum.java)

```
//-----  
// $\alpha$ (bcc)相(Fe-Cu)のスピンオーダー分解過程の2次元シミュレーション  
//-----by T.Koyama, (June 20, 2006)---  
  
import java.applet.*;  
import java.awt.*;  
import java.awt.event.*;  
  
public class FeCu_bcc_ferrum extends Applet implements ActionListener, Runnable{  
  
    int ND=32;                //組織1辺の分割数  
    int nd=ND, ndm=ND-1;  
    int width, height;       //画面の幅と高さ  
    double rr=8.3145;        //ガス定数  
    double [][] ch=new double[ND][ND]; //組織内の濃度データ配列  
  
    //グローバル変数  
    double temp;            //温度(K)  
    double c0;              //合金組成 (モル分率)  
    double delt;           //時間刻み (無次元)  
    double al;             //計算領域の1辺の長さ  
    double time1;         //計算時間 (カウント数)  
  
    //グローバル変数の入力受け変数  
    TextField c0_TXT, delt_TXT, temp_TXT, al_TXT;  
  
    Button bt_stop, bt_start, bt_reset;  
  
    Image buff;  
    Graphics bg;  
    Thread thread1=null;  
  
    // *** 初期画面設定 *****  
    public void init(){  
  
        width = getSize().width; //画面サイズはhtmlファイル(FeCu_bcc.html)より読み込み  
        height = getSize().height;  
        setBackground(Color.lightGray);  
        setLayout(new BorderLayout());  
  
        buff=this.createImage(width, height);  
        bg=buff.getGraphics();  
  
        //---表題表示-----  
        Panel p0=new Panel();  
        p0.setLayout(new GridLayout(1,1,0,3));  
        Label Title_Label_1=new Label(" $\alpha$ (bcc)相(Fe-Cu合金)におけるスピンオーダー分解", Label.CENTER);  
        Title_Label_1.setFont(new Font("Courier", Font.BOLD, 26));  
        p0.add(Title_Label_1);  
        add(p0, "North");  
  
        //---定数入力一覧-----  
        Panel p1=new Panel(); p1.setLayout(new GridLayout(23,1,0,0));  
  
        p1.add(new Label("")); //空白行  
        p1.add(new Label("合金組成(Cuモル分率)="));  
        c0_TXT=new TextField("0.30", 4); p1.add(c0_TXT); c0_TXT.addActionListener(this);  
        p1.add(new Label("")); //空白行  
  
        p1.add(new Label("時効温度(K)="));  
        temp_TXT=new TextField("873.0", 5); p1.add(temp_TXT); temp_TXT.addActionListener(this);  
    }  
}
```

```

p1.add(new Label("")); //空白行

p1.add(new Label("計算領域(nm)="));
al_TXT=new TextField("20.0", 4);    p1.add(al_TXT);    al_TXT.addActionListener(this);
p1.add(new Label("")); //空白行

p1.add(new Label("時間きざみ="));
delt_TXT=new TextField("0.005", 5);    p1.add(delt_TXT);    delt_TXT.addActionListener(this);
p1.add(new Label("")); //空白行

add(p1, "West");

/--START STOP RESETボタン設定-----
Panel p2=new Panel();
p2.setLayout(new GridLayout(1,3,0,5));

bt_start=new Button("START");    p2.add(bt_start);    bt_start.addActionListener(this);
bt_stop=new Button("STOP");    p2.add(bt_stop);    bt_stop.addActionListener(this);
bt_reset=new Button("RESET");    p2.add(bt_reset);    bt_reset.addActionListener(this);

add(p2, "South");

/-- 時間0における濃度場設定 -----
time1=0.0; c0=0.3; ini_comp_field();
}

/** 初期濃度場設定 *****
public void ini_comp_field(){
    int i, j;
    double rnd0, fac1;

    fac1=0.01;    //最大1%の初期濃度揺らぎ
    for(i=0; i<=ndm; i++){
        for(j=0; j<=ndm; j++){
            rnd0=2.0*Math.random()-1.0;    ch[i][j]=c0+rnd0*fac1;
        }
    }
}

/** イベント定義 *****
public void actionPerformed(ActionEvent ev){

    String string1;

    //スタートボタンが押された時、スレッド開始
    if(ev.getSource()==bt_start){
        //--入力定数を、変数への代入-----
        string1=c0_TXT.getText().trim();    c0=new Double(string1).doubleValue();
        string1=delt_TXT.getText().trim();    delt=new Double(string1).doubleValue();
        string1=temp_TXT.getText().trim();    temp=new Double(string1).doubleValue();
        string1=al_TXT.getText().trim();    al=new Double(string1).doubleValue();
        thread1=new Thread(this);    thread1.start(); //スレッドスタート
    }

    //ストップボタンが押された時、スレッドをnullにする
    else if(ev.getSource()==bt_stop){ thread1=null; }

    //リセットボタンが押された時、初期の単相状態にもどす
    else if(ev.getSource()==bt_reset){ time1=0.0; ini_comp_field();    repaint(); }

}

/** シミュレーションのメインルーチン *****
public void run(){

    double [][] ck = new double[ND][ND];    //拡散ポテンシャル
    double [][] ch2 = new double[ND][ND];    //組織内の濃度データ予備配列

```

```

double mu_chem, mu_str, mu_surf, mu_mag; //各ポテンシャル
int i, j, k, l; //整数
double c1, c2; //濃度(Fe:1, Cu:2)
double a01, a02, atomNo; //格子定数と、単位胞内の原子数
double vm0; //モル体積
double L0; //原子間相互作用パラメータ
double L0_0, L0_1; //相互作用パラメータ内の定数
double eta; //格子ミスマッチ
double c11a, c12a, c44a; //Feの弾性定数
double c11b, c12b, c44b; //Cu(bcc)の弾性定数
double c11, c12, c44; //合金の平均弾性率
double y100; //弾性関数
double Da, Da0, Qa0; //拡散係数、頻度因子、活性化エネルギー
double Mc; //易動度関数とその微分
double cddt; //濃度の増分
double b1; //差分ブロックサイズ
double kapa_c; //濃度勾配エネルギー係数

int ip, im, jp, jm; //整数 (i+1, i-1, j+1, j-1)
double c2ip, c2im, c2jp, c2jm; //差分ブロックにおいてc2を中心に、その上下左右の濃度
double ck2dev; //拡散ポテンシャルの2階微分
double ck0, ckip, ckim, ckjp, ckjm; //差分ブロックにてck0を中心にその上下左右の拡散ポテンシャル
double sumc, dc; //濃度場の総和、平均組成からのずれ

//磁気過剰エネルギー関連パラメータ
double Tc, d2Tc; //キュリー温度、およびその組成に対する微分
double tau; //キュリー温度で規格化した温度
double ftau, dftau; //磁気過剰エネルギー関数と温度に対する微分
double beta, d2beta; //ボア磁子、およびその組成に対する微分
double p_mag, D_mag; //pとD

```

```

a01=0.28664; //格子定数(bcc Fe)
a02=0.29607; //格子定数(bcc Cu)
atomNo=2.0; //単位胞内の原子数

L0_0=39676.0; //原子間相互作用パラメータ (J/mol)
L0_1=-4.73222; //L=L0_0+L0_1*T

kapa_c=5.0e-15; //濃度勾配エネルギー係数、単位は[J m^2/mol]

eta=(a02-a01)/a01; //格子ミスマッチ

c11a=2.3310e+11; //bccFeの弾性定数(Pa)
c12a=1.3544e+11;
c44a=1.1783e+11;

c11b=2.86e+11; //bccCuの弾性定数(Pa)
c12b=1.90e+11;
c44b=1.45e+11;

Da0=4.70e-05; //不純物拡散 (bccFe中のCu) におけるジャンプ頻度(m^2/s)
Qa0=2.44e+05; //不純物拡散 (bccFe中のCu) における活性化エネルギー (J/mol)

```

//-----

```

al=al*1.0e-9; // (m)に変換
b1=al/(double)nd; //差分1ブロックのサイズ

a01=a01*1.0e-09; //Feの格子定数(mに換算)
vm0=6.02e+23*a01*a01*atomNo; //モル体積

kapa_c=kapa_c/b1/b1/rr/temp; //濃度勾配エネルギー係数、(b1^2*rr*temp)で無次元化

```

```

c11a=c11a*vm0/rr/temp;          //RTで無次元化
c12a=c12a*vm0/rr/temp;
c44a=c44a*vm0/rr/temp;
c11b=c11b*vm0/rr/temp;
c12b=c12b*vm0/rr/temp;
c44b=c44b*vm0/rr/temp;

c11=(1.0-c0)*c11a+c0*c11b;      //合金の弾性率
c12=(1.0-c0)*c12a+c0*c12b;
c44=(1.0-c0)*c44a+c0*c44b;

y100=c11+c12-2.0*(c12*c12/c11); //弾性率の関数Y<100>

Da=Da0*Math.exp(-Qa0/rr/temp);  //bccFe中のCuの不純物拡散係数
Mc=c0*(1.0-c0);                 //易動度

p_mag=0.4;                       //(bcc)
D_mag=518.0/1125.0+11692.0/15975.0*(1.0/p_mag-1.0);

//-----
while(thread1!=null){

    if(((int)(time1) % 10)==0) { repaint();} //カウント数が10の倍数おきに濃度場描画

    /******[拡散ポテンシャルの計算]*****/
    for(i=0;i<=ndm;i++){
        for(j=0;j<=ndm;j++){
            ip=i+1; im=i-1; jp=j+1; jm=j-1;
            if(i==ndm){ip=0;} if(i==0){im=ndm;}
            if(j==ndm){jp=0;} if(j==0){jm=ndm;}

            c2=ch[i][j]; c1=1.0-c2;
            c2ip=ch[ip][j]; c2im=ch[im][j]; c2jp=ch[i][jp]; c2jm=ch[i][jm];

            L0=(L0_0+L0_1*temp)/rr/temp; //原子間相互作用パラメータ
            mu_chem=L0*(c1-c2)+Math.log(c2)-Math.log(c1); //化学ポテンシャル差
            mu_surf=-2.0*kapa_c*(c2ip+c2im+c2jp+c2jm-4.*c2); //濃度勾配のポテンシャル
            mu_str=2.0*eta*eta*y100*(c2-c0); //弾性ポテンシャル

            Tc=1043.0*c1-41.4*c1*c2; //キュリー温度
            d2Tc=-1043.0-41.4*(c1-c2); //キュリー温度のCu組成微分
            if(Tc<0.){Tc=-Tc; d2Tc=-d2Tc;} //bccの場合

            beta=2.22*c1; // 1 原子当たりの磁化の強さ (ボーア磁子で無次元化)
            d2beta=-2.22; //betaのCu組成微分
            if(beta<0.){beta=-beta; d2beta=-d2beta;} //bccの場合

            tau=temp/Tc; //tauの定義
            if(tau<=1.0){
                //f(tau)と、f(tau)のtau微分の計算
                ftau=1.0-1.0/D_mag*(79.0/140.0/p_mag/tau
                    +474.0/497.0*(1.0/p_mag-1.0)*( Math.pow(tau,3.0)/6.0
                    +Math.pow(tau,9.0)/135.0+Math.pow(tau,15.0)/600.0) );
                dftau=-1.0/D_mag*(-79.0/140.0/p_mag/tau/tau
                    +474.0/497.0*(1.0/p_mag-1.0)*( Math.pow(tau,2.0)/2.0
                    +Math.pow(tau,8.0)/15.0+Math.pow(tau,14.0)/40.0) );
            }
            else{
                ftau=-1.0/D_mag*(Math.pow(tau,-5.0)/10.0+Math.pow(tau,-15.0)/315.0
                    +Math.pow(tau,-25.0)/1500.0);
                dftau=1.0/D_mag*(Math.pow(tau,-6.0)/2.0+Math.pow(tau,-16.0)/21.0
                    +Math.pow(tau,-26.0)/60.0);
            }

            mu_mag=ftau/(beta+1.0)*d2beta-dftau*tau/Tc*d2Tc*Math.log(beta+1.0);
            //磁気過剰エネルギーのポテンシャル

```

```

        ck[i][j]=mu_chem+mu_str+mu_surf+mu_mag;          //拡散ポテンシャル
    }
}

//*****[濃度場の時間変化(非線形拡散方程式の差分解陽解法)]*****
for(i=0;i<=ndm;i++){
    for(j=0;j<=ndm;j++){
        ip=i+1; im=i-1;  jp=j+1;  jm=j-1;
        if(i==ndm) {ip=0;}  if(i==0) {im=ndm;}
        if(j==ndm) {jp=0;}  if(j==0) {jm=ndm;}

        ck0=ck[i][j];
        ckip=ck[ip][j];  ckim=ck[im][j];  ckjp=ck[i][jp];  ckjm=ck[i][jm];

        ck2dev=(ckip+ckim+ckjp+ckjm)-4.0*ck0;          //拡散ポテンシャルの2階微分
        cddtt=Mc*ck2dev;                               //非線形拡散方程式
        ch2[i][j]=ch[i][j]+cddtt*delt;                //濃度場の時間発展
        //ch2[i][j]=ch[i][j]+cddtt*delt+1.0e-03*(2.0*Math.random()-1.0);
                                                    //濃度場の時間発展 (濃度揺らぎ導入)
    }
}

//** [濃度場の収支の補正] *****
//** 数値計算であるので濃度場の収支の補正を行う (実際には毎ステップ行う必要はない) **
sumc=0.;
for(i=0;i<=ndm;i++){
    for(j=0;j<=ndm;j++){
        sumc=sumc+ch2[i][j];
    }
}
dc=sumc/(double)nd/(double)nd-c0;

for(i=0;i<=ndm;i++){
    for(j=0;j<=ndm;j++){
        ch[i][j]=ch2[i][j]-dc;
        if(ch[i][j]>=1.){ch[i][j]=1.0-1.0e-6;}
        if(ch[i][j]<=0.){ch[i][j]=1.0e-6;}
    }
}

//*****[時間増加]*****
time1=time1+1.0;
    //try{ thread1.sleep(100); } // 0.01 seconds
    //catch( InterruptedException e){ }
} //while
}

// *****
public void update( Graphics g ){ paint(g); }

// **** 濃度場描画 *****
public void paint(Graphics g){
    bg.clearRect(0, 0, width, height);
    bg.setColor(Color.lightGray);

    int xwidth=400, yheight=400, delxheight=200, delyheight=50;
    int i, j, ii, jj, icol;
    int ixmin=0, iymin=0, igx, igy, irad0;
    int ixmax=xwidth, iymax=yheight;
    double c, x, xmax, xmin, y, ymax, ymin, rad0;

    xmin=0.0; xmax=1.0;  ymin=0.0; ymax=1.0;

    bg.setColor(Color.black);          //描画色を黒に設定
    bg.setFont(new Font("Courier", Font.BOLD, 20)); //フォントを設定
    bg.drawString("count="+time1, delxheight, yheight+delyheight+30); //文字列描画

```

```

rad0=1.0/(double)nd/2.0;
irad0=1+(int)((double)ixmax-(double)ixmin)/(xmax-xmin)*rad0 );

for(i=0;i<=nd;i++){
  for(j=0;j<=nd;j++){
    x=1.0/(double)nd*(double)i+rad0;
    igx=(int)((double)ixmax-(double)ixmin)*(x-xmin)/(xmax-xmin)+(double)ixmin );
    y=1.0/(double)nd*(double)j+rad0;
    igy=(int)((double)iymax-(double)iymin)*(y-ymin)/(ymax-ymin)+(double)iymin );
    ii=i; jj=j; if(i==nd){ii=0;} if(j==nd){jj=0;}
    //icol=(int)(255.0*ch[ii][jj]);
    icol=(int)(255.0*(1.0-ch[ii][jj]));
    if(icol>=255){icol=255;} if(icol<=0){icol=0;}
    bg.setColor(new Color(icol,icol,icol));
    bg.fillRect(delyheight+igx-irad0,delyheight+igy-irad0, irad0*2, irad0*2);
    //bg.setColor(Color.blue);
    //bg.setColor(new Color(0,0,icol));
  }
}
g.drawImage(buff, 0, 0, this);
}
}

// **** 以上 ****

```

付録（２）

Javaアプレット実行用のhtmlファイル（ファイル名：FeCu_bcc_ferrum.html）

```

<html><body>
<title>test</title>
<applet code="FeCu_bcc_ferrum.class" width="640" height="520">
</applet>
</body></html>

```

（注）以上のFeCu_bcc_ferrum.html、FeCu_bcc_ferrum.java、およびFeCu_bcc_ferrum.java をコンパイルした FeCu_bcc_ferrum.class の 3 つのファイルは、著者のホームページ (http://www.nims.go.jp/cmssc/pst/koyama/Phase-Field_Modeling.htm)から、無償でダウンロードできるので、ご興味のある方は自由に活用していただきたい。なお本プログラムの使用による、いかなる損害に対しても、プログラム製作者（著者）は責任を負いませんので、悪しからずご了承願います。

演習問題

以下、演習問題として、拡散方程式の解析解の導出について説明する。この導出過程で使用される応用数学は非常に有益であるので、拡散方程式自体の理解もさることながら、応用数学の道具としての用法について理解を深めていただきたい。さて、具体的な問題を設定しよう。

x 軸に沿った無限に長い棒における物質の拡散を考える。棒の側面からの物質の出入りはなく、棒の断面内の濃度は一定とみなす。以下の濃度場 $c(x, t)$ に対する 1 次元拡散方程式 (x は距離、 t は時間、 D は拡散係数で正の定数)

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

を初期条件 ; $c(x, 0) = c_0(x)$ の下に、フーリエ変換を用いて解き、形式解が

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} c_0(y) \frac{1}{\sqrt{2Dt}} \exp\left\{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right\} dy$$

となることを示せ。なお $c(x, t)$ と $c_0(x)$ の 1 次元フーリエ変換および逆変換を、

$$\begin{aligned} Q(k, t) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} c(x, t) \exp(-ikx) dx, & Q_0(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} c_0(x) \exp(-ikx) dx \\ c(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Q(k, t) \exp(ikx) dk, & c_0(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Q_0(k) \exp(ikx) dk \end{aligned} \quad (2)$$

と定義する (i は虚数単位、 k は波数)。

解答

式(2)の $c(x, t)$ を x と t で微分すると、

$$\frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} k^2 Q(k, t) \exp(ikx) dk, \quad \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial Q(k, t)}{\partial t} \exp(ikx) dk$$

であるので、これらを式(1)に代入することにより、

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} &= 0 \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\partial Q(k, t)}{\partial t} + Dk^2 Q(k, t) \right\} \exp(ikx) dk &= 0 \\ \therefore \frac{\partial Q(k, t)}{\partial t} &= -Dk^2 Q(k, t) \end{aligned} \quad (3)$$

を得る。これは変数分離型の 1 階常微分方程式であるので、一般解は、

$$\begin{aligned} \int_{Q_0(k)}^{Q(k, t)} \frac{1}{Q(k, t)} dQ(k, t) &= -Dk^2 \int_0^t dt, & \ln \frac{Q(k, t)}{Q_0(k)} &= -Dk^2 t \\ \therefore Q(k, t) &= Q_0(k) \exp(-Dk^2 t) \end{aligned} \quad (4)$$

と簡単に解くことが出来る。最終的に式(4)を式(2)に代入し、逆フーリエ変換すると $c(x,t)$ は次のように導かれる。

$$\begin{aligned} c(x,t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Q(k,t) \exp(ikx) dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Q_0(k) \exp(-Dk^2t) \exp(ikx) dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} c_0(x') I(x-x',t) dx' = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} c_0(x') \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right] dx' \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、

$$\begin{aligned} c_0(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Q_0(k) \exp(ikx) dk \\ I(x,t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Dk^2t) \exp(ikx) dk \end{aligned}$$

であり、畳み込み計算は

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} c_0(x') I(x-x',t) dx' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Q_0(k) \exp(ikx') dk \right] \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Dk^2t) \exp\{ik(x-x')\} dk \right] dx' \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} Q_0(k') \exp(-Dk'^2t) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} [\exp(ik'x') \exp\{ik(x-x')\}] dx' \right\} dk' dk \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} Q_0(k') \exp(-Dk'^2t) \exp(ikx) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(k'-k)x'\} dx' \right\} dk' dk \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} Q_0(k') \exp(-Dk'^2t) \exp(ikx) \{2\pi\delta(k'-k)\} dk' dk \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Q_0(k) \exp(-Dk^2t) \exp(ikx) dk \end{aligned}$$

であるので、式(5)の変形が正しいことがわかる。なおここでデルタ関数のフーリエ変換の公式（以下の「参考1」を参照）を用いた。さらに $I(x,t)$ は以下のように計算される。まず、

$$I(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Dk^2t) \exp(ikx) dk = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-Dk^2t) \cos(kx) dk \quad (6)$$

および

$$\begin{aligned}
\frac{\partial I(x,t)}{\partial x} &= \frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\infty} \exp(-Dk^2 t) \cos(kx) dk = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} (-k) \exp(-Dk^2 t) \sin(kx) dk \\
&= \frac{1}{\pi} \left\{ \left[\frac{1}{2Dt} \exp(-Dk^2 t) \sin(kx) \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{x}{2Dt} \exp(-Dk^2 t) \cos(kx) dk \right\} \\
&= -\frac{x}{2Dt} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-Dk^2 t) \cos(kx) dk = -\frac{x}{2Dt} I(x,t)
\end{aligned} \tag{7}$$

から、

$$\begin{aligned}
\frac{dI(x,t)}{dx} &= -\frac{x}{2Dt} I(x,t) \\
\int_{I(0,t)}^{I(x,t)} \frac{1}{I(x,t)} dI(x,t) &= -\frac{1}{2Dt} \int_0^x x dx \\
\ln \frac{I(x,t)}{I(0,t)} &= -\frac{x^2}{4Dt} \\
I(x,t) &= I(0,t) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)
\end{aligned} \tag{8}$$

となる。 $I(0,t)$ は、公式： $\int_0^{\infty} \exp(-y^2) dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ (以下の「参考2」を参照) を用いることによって、

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} \exp(-y^2) dy &= \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad y = k\sqrt{Dt}, \quad dy = dk\sqrt{Dt} \\
\int_0^{\infty} \exp(-y^2) dy &= \sqrt{Dt} \int_0^{\infty} \exp(-Dk^2 t) dk = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\
\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-Dk^2 t) dk &= \frac{1}{\pi} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Dt}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}
\end{aligned}$$

から、

$$I(0,t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-Dk^2 t) dk = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \tag{9}$$

となるので、これを式(8)に代入することにより、最終的に

$$I(x,t) = I(0,t) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{10}$$

を得る。

「参考1」デルタ関数のフーリエ変換

いま、ある関数 $f(x)$ のフーリエ変換を $F(k)$ とし、

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \exp(ikx) dk$$

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-ikx) dx$$

と置く。この式は基本的に任意の関数について成立するので、 $f(x)$ がデルタ関数 $\delta(x)$ であると置いてみよう ($x=0$ の原点でのみ $\delta(0)=1$ で、他の x 位置では $\delta(x)=0$)。この場合、デルタ関数の性質から、

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-ikx) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \exp(-ikx) dx = 1$$

と計算できて、 $F(k)=1$ が求まる。 $F(k)$ が恒等的に 1 であるので、

$$\delta(x) = f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \exp(ikx) dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx) dk$$

となって、デルタ関数 $\delta(x)$ は $\exp(ikx)$ の積分として表現することができる。

同様に、今後は $F(k)$ がデルタ関数 $\delta(k)$ であると置いてみよう。

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \exp(ikx) dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(k) \exp(ikx) dk = \frac{1}{2\pi}$$

この場合は、 $f(x) = \frac{1}{2\pi}$ となり、これより、

$$\delta(k) = F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-ikx) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} \exp(-ikx) dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx) dx$$

$$\therefore 2\pi\delta(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx) dx$$

となる。またデルタ関数をこのように $\exp(ikx)$ の積分形式で表現する利点の 1 つは、解析的にデルタ関数の微分が定義できることである。

「参考 2」 $\int_0^{\infty} \exp(-y^2) dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ の簡単な証明

積分で $\sqrt{\pi}$ のような数値が現れる場合、2 乗して π として計算すると簡単に解ける場合があり、これもその一例である。左辺を 2 乗すると、

$$\left[\int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx \right] \left[\int_0^{\infty} \exp(-y^2) dy \right] = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \exp\{-(x^2 + y^2)\} dx dy$$

であり、ここで $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$ と置いて、平面極座標系に変数変換すると、

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \exp\{-(y^2 + x^2)\} dx dy &= \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} r \exp(-r^2) dr d\theta = \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} r \exp(-r^2) dr \\ &= \frac{\pi}{2} \left[-\frac{1}{2} \exp(-r^2) \right]_0^{\infty} = -\frac{\pi}{4} (0 - 1) = \frac{\pi}{4} \end{aligned}$$

となつて、以上のような初等的な積分で、

$$\left[\int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx \right] \left[\int_0^{\infty} \exp(-y^2) dy \right] = \frac{\pi}{4}, \quad \therefore \int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx = \int_0^{\infty} \exp(-y^2) dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

が導かれる。