拡散に関する一考察（改訂）

by T. Koyama

１．２元系における相互拡散

A-B２元系における拡散対を例に相互拡散の関係式を導く（添え字について、A:1, B:2 と置く。また議論を簡単にするために原子サイズは A,B 原子とも等しいと仮定する）。拡散現象は摩擦の式を基本に定式化される。今、A 原子が速度 $\mathbf{v}_1$ で移動している場合を考え、この原子を移動させている熱力学的力を $\mathbf{F}_1$ とする。$\mathbf{F}_1$ を次式にて定義する。

$$\mathbf{F}_1 \equiv -\nabla\mu_1$$

μ_1 は成分Aの化学ポテンシャルである（正確には弾性歪エネルギーや濃度勾配エネルギーに起因するポテンシャルも考慮する必要があるが、ここでは簡単のため化学的自由エネルギーのみを考慮して議論を進める）。また $\mathbf{F}_1$ がA成分の化学ポテンシャル勾配のみで表現される点は仮定である。A原子の移動速度 $\mathbf{v}_1$ を現象論的に摩擦の式を用いて、

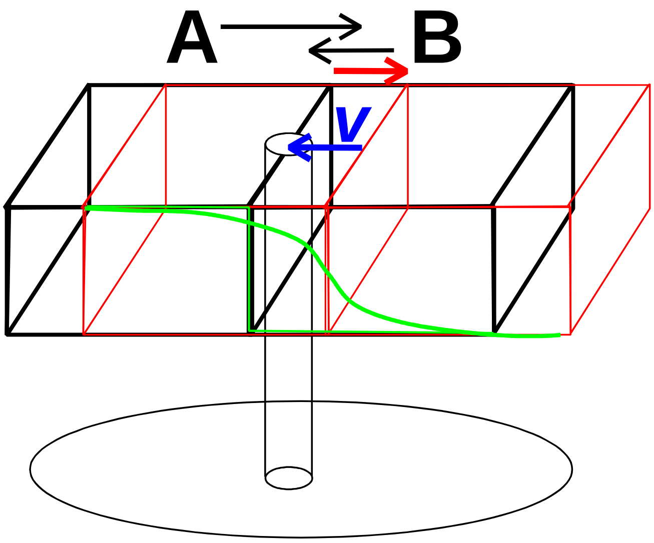
$$\mathbf{v}_1 \equiv M_1(c_1,c_2)\mathbf{F}_1 = -M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1$$

と定義する。$M_1(c_1,c_2)$ は組成 $c_2(=1-c_1)$ の固溶体中を拡散するA原子の易動度で、原子の動きやすさを表わすパラメータであり、物理的には摩擦係数の逆数に相当する(濃度の独立変数は、c_1 もしくは c_2 のいずれか一方であるが、数式の対称性（見やすさ）に重点を置いて $M_1(c_1,c_2)$ と表記している)。以上から熱力学的力 $\mathbf{F}_1$ により引き起こされる固有拡散流 $\mathbf{J}_1$ は、A原子の速度 $\mathbf{v}_1$ に単位体積当たりのA原子の数，すなわち濃度 c_1 を乗ずることによって、

$$\mathbf{J}_1 = c_1\mathbf{v}_1 = -c_1M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1$$

と表現される。相互拡散の関係式は、溶質のマクロ的な流れ速度を $\mathbf{v}$（たとえば拡散対における接合界面の移動速度、すなわちマーカーの移動速度に対応）として次式にて与えられる（下図参照)。

$$\tilde{\mathbf{J}}_1 = -c_1M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1 + \mathbf{v}c_1, \qquad \tilde{\mathbf{J}}_2 = -c_2M_2(c_1,c_2)\nabla\mu_2 + \mathbf{v}c_2 \tag{1}$$



上式の $\mathbf{v}$ を消去することによって相互拡散の理論式を導出する。拡散方程式

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\nabla\cdot\tilde{\mathbf{J}}_1 = \nabla\cdot\{c_1 M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1 - \mathbf{v}c_1\}$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = -\nabla\cdot\tilde{\mathbf{J}}_2 = \nabla\cdot\{c_2 M_2(c_1,c_2)\nabla\mu_2 - \mathbf{v}c_2\}$$

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

$$\frac{\partial(c_1+c_2)}{\partial t} = \nabla\cdot\{c_1 M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1 + c_2 M_2(c_1,c_2)\nabla\mu_2 - \mathbf{v}\} = 0$$

であるので、$c_1 M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1 + c_2 M_2(c_1,c_2)\nabla\mu_2 - \mathbf{v} = \mathrm{const}$;(位置に依存しない定数)が成立する。特に拡散対では接合界面から無限遠で、$\nabla\mu_1 = 0, \nabla\mu_2 = 0$および$\mathbf{v} = 0$と置くことが出来るので、結局、$c_1 M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1 + c_2 M_2(c_1,c_2)\nabla\mu_2 - \mathbf{v} = \mathbf{0}$となり、拡散対界面の移動速度は、

$$\mathbf{v} = c_1 M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1 + c_2 M_2(c_1,c_2)\nabla\mu_2$$

にて与えられる（これは$\tilde{\mathbf{J}}_1 + \tilde{\mathbf{J}}_2 = \mathbf{0}$より導いても良い）。これをもとの$\tilde{\mathbf{J}}_i$の式に代入することにより、

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{J}}_1 &= -c_1 M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1 + \mathbf{v}c_1 = -c_1 M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1 + c_1\left\{c_1 M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1 + c_2 M_2(c_1,c_2)\nabla\mu_2\right\}\\
&= c_1 c_2 M_1(c_1,c_2)\nabla\mu_1 - c_1 c_1 M_2(c_1,c_2)\nabla\mu_1 = -\{c_2 M_1(c_1,c_2) + c_1 M_2(c_1,c_2)\}c_1\nabla\mu_1\\
&= -\{c_2 M_1(c_1,c_2) + c_1 M_2(c_1,c_2)\}c_1 c_2\nabla(\mu_1 - \mu_2)\\
&= -\{c_2 M_1(c_1,c_2) + c_1 M_2(c_1,c_2)\}c_1 c_2\nabla\left(\frac{\partial G_c}{\partial c_1}\right) = -\{c_2 M_1(c_1,c_2) + c_1 M_2(c_1,c_2)\}c_1 c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\right)\nabla c_1 \qquad (2)\\
\tilde{\mathbf{J}}_2 &= -\{c_2 M_1(c_1,c_2) + c_1 M_2(c_1,c_2)\}c_2\nabla\mu_2\\
&= -\{c_2 M_1(c_1,c_2) + c_1 M_2(c_1,c_2)\}c_1 c_2\nabla(\mu_2 - \mu_1)\\
&= -\{c_2 M_1(c_1,c_2) + c_1 M_2(c_1,c_2)\}c_1 c_2\nabla\left(\frac{\partial G_c}{\partial c_2}\right) = -\{c_2 M_1(c_1,c_2) + c_1 M_2(c_1,c_2)\}c_1 c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_2^2}\right)\nabla c_2
\end{aligned}$$

を得る。なお上式の変形において、ギブス-デュエムの関係式

$$\begin{aligned}
&c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0, \quad \to \quad c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_1 = c_2 d\mu_1 - c_2 d\mu_2, \quad \therefore\ d\mu_1 = c_2 d(\mu_1 - \mu_2)\\
&c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0, \quad \to \quad c_2 d\mu_2 + c_1 d\mu_2 = c_1 d\mu_2 - c_1 d\mu_1, \quad \therefore\ d\mu_2 = c_1 d(\mu_2 - \mu_1)
\end{aligned}$$

および

$$\frac{\partial G_c}{\partial c_1} = \mu_1 - \mu_2 + c_1\frac{\partial\mu_1}{\partial c_1} + c_2\frac{\partial\mu_2}{\partial c_1} = \mu_1 - \mu_2, \quad \frac{\partial G_c}{\partial c_2} = \mu_2 - \mu_1, \quad \frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2} = \frac{\partial^2 G_c}{\partial c_2^2}$$

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

$$\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = \{c_2 M_1(c_1,c_2) + c_1 M_2(c_1,c_2)\}c_1 c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_2^2}\right)$$

と表現されることがわかる。さらに、

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

$$\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2} = \frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial c_1} = \frac{1}{c_2}\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} = \frac{RT}{c_2}\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial c_1} + \frac{1}{c_1}\right) = \frac{RT}{c_1 c_2}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1}\right)$$

$$\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_2^2} = \frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial c_2} = \frac{1}{c_1}\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} = \frac{RT}{c_1}\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial c_2} + \frac{1}{c_2}\right) = \frac{RT}{c_1 c_2}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln c_2}\right)$$

および

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0$$

$$c_1\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} + c_2\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1} = 0, \ \rightarrow \ c_1\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} = -c_2\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1} = c_2\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}, \ \rightarrow \ c_1 RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial c_1} + \frac{1}{c_1}\right) = c_2 RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial c_2} + \frac{1}{c_2}\right)$$

$$\therefore \ \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln c_2}$$

を用いて、相互拡散係数は、

$$\begin{aligned}
\tilde{D}_1 &= \{c_2 M_1(c_1, c_2) + c_1 M_2(c_1, c_2)\} c_1 c_2 \left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\right) \\
&= \{c_2 M_1(c_1, c_2) + c_1 M_2(c_1, c_2)\} c_1 c_2 \frac{RT}{c_1 c_2}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1}\right) \\
&= \{c_2 M_1(c_1, c_2) RT + c_1 M_2(c_1, c_2) RT\}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1}\right) \\
&= \{c_2 M_1(c_1, c_2) RT + c_1 M_2(c_1, c_2) RT\}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln c_2}\right) = \tilde{D}_2
\end{aligned}$$

と変形することが出来る。ここで、固有拡散が、

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}_1 &= -c_1 M_1(c_1, c_2)\nabla \mu_1 = -c_1 M_1(c_1, c_2)\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\nabla c_1 \\
&= -c_1 M_1(c_1, c_2) RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial c_1} + \frac{1}{c_1}\right)\nabla c_1 = -M_1(c_1, c_2) RT\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1}\right)\nabla c_1 \\
\mathbf{J}_2 &= -c_2 M_2(c_1, c_2)\nabla \mu_2 = -c_2 M_2(c_1, c_2)\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\nabla c_2 \\
&= -c_2 M_2(c_1, c_2) RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial c_2} + \frac{1}{c_2}\right)\nabla c_2 = -M_2(c_1, c_2) RT\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln c_2}\right)\nabla c_2
\end{aligned}$$

と書けるので、固有拡散係数は、

$$D_1(c_1, c_2) = M_1(c_1, c_2) RT\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1}\right), \quad D_2(c_1, c_2) = M_2(c_1, c_2) RT\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln c_2}\right)$$

となる。したがって、相互拡散係数は、固有拡散係数を用いて

$$\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = c_2 D_1(c_1, c_2) + c_1 D_2(c_1, c_2)$$

にて表現できることがわかる。ここで少し固有拡散係数について考えてみよう。$c_1 = 0, c_2 = 1$の極限では、活量係数の定義から$\gamma_2 = 1$であり、またヘンリーの法則（活量係数が定数）が仮定できるとすれば$\gamma_1 = \gamma_1^0$ (=定数)である。したがって、

$$D_1(0,1) = M_1(0,1)RT\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1^0}{\partial \ln c_1}\right) = M_1(0,1)RT$$
$$D_2(0,1) = M_2(0,1)RT\left(1 + \frac{\partial \ln 1}{\partial \ln c_2}\right) = M_2(0,1)RT$$

を得る。一方、$c_1 = 1, c_2 = 0$の極限も、同様に考えると、

$$D_1(1,0) = M_1(1,0)RT\left(1 + \frac{\partial \ln 1}{\partial \ln c_1}\right) = M_1(1,0)RT$$
$$D_2(1,0) = M_2(1,0)RT\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2^0}{\partial \ln c_2}\right) = M_2(1,0)RT$$

を得る。さらに理想溶液を考えた場合、活量係数項は初めから存在しないので、

$$D_1(c_1, c_2) = M_1(c_1, c_2)RT$$
$$D_2(c_1, c_2) = M_2(c_1, c_2)RT$$

である。この拡散は物理的に原子の配置エントロピー項のみが関与した拡散であるので、A および B 原子が互いに全く相互作用しない（相互作用パラメータが０）場合の原子移動に対応する。いわば相互作用パラメータが０である固溶体中のトレーサー拡散係数である。また以上の式は全てアインシュタインの関係式の形になっている。理想溶液の場合、$\partial^2 G_c / \partial c_1^2 = \partial^2 G_c / \partial c_2^2 = RT/(c_1 c_2)$ であるので、相互拡散係数は、$\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = c_2 M_1(c_1, c_2)RT + c_1 M_2(c_1, c_2)RT$ となる。

さて、$D_1(1,0)$ と $D_2(0,1)$ はその定義から考えて、純物質におけるその構成成分自身のトレーサー拡散係数である。$D_1(0,1)$ と $D_2(1,0)$ は不純物拡散係数に関係すると考えられる。不純物拡散係数の実測値には、活量係数に関係する項が含まれている可能性があるので、不純物拡散係数が $D_1(0,1)$ および $D_2(1,0)$ に一致すると考えるのは正しくないと考えられる。しかし、もし不純物拡散係数がヘンリーの法則が成立する希薄合金領域のみでの解析から求められているのであるならば、$D_1(0,1)$ と $D_2(1,0)$ に不純物拡散係数の値を用いて良いと思われる。

ここで $M_i(c_1, c_2)$ が組成に対してどのような関数になるかを考えてみよう。この易動度は物理的に相互作用パラメータが０である固溶体中のトレーサー拡散係数に関係している。原子配置のエントロピーの効果はすでに RT として含まれているので、エントロピーの効果は $M_i(c_1, c_2)$ の組成依存性には無関係である。したがって、$M_i(c_1, c_2)$ の組成依存性には、幾何学的な原子サイズ効果（ただし原子間結合エネルギーによって、見かけの原子サイズ自体が合金組成に依存していると考えられる）が最も大きな寄与を及ぼすと思われる。つまり直感的には合金中央組成の易動度が最も大きく（小さく）なり、組成に対して上（下）に凸の２次曲線で近似できるように思われる。また原子サイズの差が小さい A-B ２元系では単純に組成に対して直線近似できる可能性が高い。もし直線近似できるのであるならば、大雑把には、純物質におけるトレーサー拡散係数と、不純物拡散係数の

データを用いて、$M_i(c_1,c_2)$ を組成について直線近似してみるのもよいかもしれない。

さて次に、フィックの第一法則をオンサーガーの現象論に基づき定式化してみよう。相互拡散に関する現象論的関係式は L_{ij} をオンサーガー係数として、通常、

$$\tilde{\mathbf{J}}_1 = -L_{11}\nabla\mu_1 - L_{12}\nabla\mu_2, \qquad \tilde{\mathbf{J}}_2 = -L_{21}\nabla\mu_1 - L_{22}\nabla\mu_2$$

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

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

の関係が成立するので、これらを上式に代入すると、

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

であり、この式が先の式(2)に等しくなければならないので、式(2)との比較からオンサーガー係数は、

$$L_{11} = L_{22} = \{c_2M_1(c_1,c_2) + c_1M_2(c_1,c_2)\}c_1c_2$$

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

2．$(N+1)$ 元系における相互拡散

以上の計算手順を $(N+1)$ 元系に拡張する。まず一般的な広義のフィックの第一法則を、

$$\tilde{\mathbf{J}}_i = c_i(\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) = c_i\{M_i(c_j)\mathbf{F}_i + \mathbf{v}\} = c_iM_i(c_j)\mathbf{F}_i + \mathbf{v}c_i$$

と仮定する。c_i, M_i,および $\mathbf{F}_i$ はそれぞれ成分 i の濃度,易動度,および拡散に対する熱力学的力で、摩擦の式（速度が力に比例）から $\mathbf{v}_i \equiv M_i(c_j)\mathbf{F}_i$ と定義される。$\mathbf{v}_i$ は局所的に i 成分のみに着目した時の i 原子の移動速度である。成分 i の化学ポテンシャル μ_i を用いて

$$\mathbf{F}_i = -\nabla\mu_i$$

と置く。$(N+1)$ 元系における一般的な Gibbs-Duhem の関係式（局所平衡の仮定の下、エントロピーの示量性の仮定を用いて、オイラーの式（同次形式）より、

$$\sum_{i=0}^{N} c_i(\mathbf{r})d\mu_i(\mathbf{r}) = 0$$

であり、微小領域 $d\mathbf{r}$ 内で化学ポテンシャルの空間勾配が定義出来れば、局所平衡の仮定の下に

$$\sum_{i=0}^{N} c_i(\mathbf{r})d\mu_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N} c_i(\mathbf{r})\{\nabla\mu_i(\mathbf{r})\cdot d\mathbf{r}\} = d\mathbf{r}\cdot\sum_{i=0}^{N} c_i(\mathbf{r})\nabla\mu_i(\mathbf{r}) = 0$$

$$\therefore \sum_{i=0}^{N} c_i(\mathbf{r})\nabla\mu_i(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$$

が成立する。さて、溶質の収支条件から、

$$\sum_{i=0}^{N} c_i(\mathbf{r}) = 1, \qquad c_0(\mathbf{r}) = 1 - \sum_{i=1}^{N} c_i(\mathbf{r})$$

であるので、これを上式に代入し、

$$\sum_{i=0}^{N} c_i(\mathbf{r})\nabla\mu_i(\mathbf{r}) = c_0(\mathbf{r})\nabla\mu_0(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N} c_i(\mathbf{r})\nabla\mu_i(\mathbf{r}) = \left\{1 - \sum_{i=1}^{N} c_i(\mathbf{r})\right\}\nabla\mu_0(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N} c_i(\mathbf{r})\nabla\mu_i(\mathbf{r})$$

$$= \nabla\mu_0(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N} c_i(\mathbf{r})\{\nabla\mu_i(\mathbf{r}) - \nabla\mu_0(\mathbf{r})\} = \mathbf{0}$$

$$\therefore\ \nabla\mu_0(\mathbf{r}) = -\sum_{i=1}^{N} c_i(\mathbf{r})\nabla\{\mu_i(\mathbf{r}) - \mu_0(\mathbf{r})\}$$

を得る。以上より広義のフィックの第一法則は、

$$\tilde{\mathbf{J}}_i = -c_i M_i(c_j)\nabla\mu_i + \mathbf{v}c_i, \quad (i, j = 0, 1, \cdots N) \tag{3}$$

であり、溶質の保存条件から、

$$\sum_{i=0}^{N}\left\{-c_i M_i(c_j)\nabla\mu_i + \mathbf{v}c_i\right\} = \mathbf{0}$$

が成立するので、 $\mathbf{v}$ は、

$$\sum_{i=0}^{N}\left\{-c_i M_i(c_j)\nabla\mu_i + \mathbf{v}c_i\right\} = -\sum_{i=0}^{N} c_i M_i(c_j)\nabla\mu_i + \mathbf{v}\sum_{i=0}^{N} c_i = -\sum_{i=0}^{N} c_i M_i\nabla\mu_i + \mathbf{v} = \mathbf{0}$$

$$\therefore\ \mathbf{v} = \sum_{i=0}^{N} c_i M_i(c_j)\nabla\mu_i$$

にて与えられる。これを $\tilde{\mathbf{J}}_i$ の式に代入し、

$$
\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{J}}_i &= -c_i M_i(c_p)\nabla\mu_i + \mathbf{v}c_i = -c_i M_i(c_p)\nabla\mu_i + c_i\sum_{j=0}^{N} c_j M_j(c_p)\nabla\mu_j \\
&= -c_i M_i(c_p)(\nabla\mu_i - \nabla\mu_0) + c_i\sum_{j=0}^{N} c_j M_j(c_p)(\nabla\mu_j - \nabla\mu_0) - c_i M_i(c_p)\nabla\mu_0 + c_i\nabla\mu_0\sum_{j=0}^{N} c_j M_j(c_p) \\
&= -c_i M_i(c_p)(\nabla\mu_i - \nabla\mu_0) + c_i\sum_{j=1}^{N} c_j M_j(c_p)(\nabla\mu_j - \nabla\mu_0) - \left\{M_i(c_p) - \left(\sum_{j=0}^{N} c_j M_j(c_p)\right)\right\} c_i\nabla\mu_0 \\
&= -c_i M_i(c_p)(\nabla\mu_i - \nabla\mu_0) + c_i\sum_{j=1}^{N} c_j M_j(c_p)(\nabla\mu_j - \nabla\mu_0) + \left\{M_i(c_p) - \left(\sum_{j=0}^{N} c_j M_j(c_p)\right)\right\} c_i\sum_{j=1}^{N} c_j(\nabla\mu_j - \nabla\mu_0) \\
&= -c_i M_i(c_p)(\nabla\mu_i - \nabla\mu_0) + \sum_{j=1}^{N}\left[c_i c_j M_j(c_p)(\nabla\mu_j - \nabla\mu_0) + \left\{M_i(c_p) - \left(\sum_{k=0}^{N} c_k M_k(c_p)\right)\right\} c_i c_j(\nabla\mu_j - \nabla\mu_0)\right] \\
&= -c_i M_i(c_p)(\nabla\mu_i - \nabla\mu_0) + \sum_{j=1}^{N}\left[M_j(c_p) + M_i(c_p) - \left(\sum_{k=0}^{N} c_k M_k(c_p)\right)\right] c_i c_j(\nabla\mu_j - \nabla\mu_0) \\
&= \sum_{j=1}^{N}\left\{-c_j M_j(c_p)(\nabla\mu_j - \nabla\mu_0)\delta_{ij} + \left[M_j(c_p) + M_i(c_p) - \left(\sum_{k=0}^{N} c_k M_k(c_p)\right)\right] c_i c_j(\nabla\mu_j - \nabla\mu_0)\right\} \\
&= -\sum_{j=1}^{N}\left\{(\delta_{ij} - c_i)M_j(c_p) - c_i M_i(c_p) + c_i\sum_{k=0}^{N} c_k M_k(c_p)\right\} c_j\nabla(\mu_j - \mu_0), \quad (i = 1,\cdots N)
\end{aligned}
\tag{4}
$$

を得る。

ところで、現象論的なフィックの第一法則は、オンサーガー係数を L_{ij} として

$$
\tilde{\mathbf{J}}_i = -\sum_{j=0}^{N} L_{ij}\nabla\mu_j, \quad (i = 0,1,\cdots N) \tag{5}
$$

にて与えられる。溶質の収支条件と詳細釣合いの条件から、オンサーガー係数 L_{ij} について

$$
\sum_{i=0}^{N} L_{ij} = 0, \quad (j = 0,1,\cdots N) \text{、および} \quad L_{ij} = L_{ji}
$$

が成立するので、

$$
\sum_{i=0}^{N} L_{ij} = L_{0j} + \sum_{i=1}^{N} L_{ij} = L_{j0} + \sum_{i=1}^{N} L_{ji} = L_{i0} + \sum_{j=1}^{N} L_{ij} = 0, \qquad \therefore\ L_{i0} = -\sum_{j=1}^{N} L_{ij}
$$

であり、これを上式に代入することによって、

$$
\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{J}}_i &= -\sum_{j=0}^{N} L_{ij}\nabla\mu_j = -L_{i0}\nabla\mu_0 - \sum_{j=1}^{N} L_{ij}\nabla\mu_j = \sum_{j=1}^{N} L_{ij}\nabla\mu_0 - \sum_{j=1}^{N} L_{ij}\nabla\mu_j \\
&= -\sum_{j=1}^{N} L_{ij}\nabla(\mu_j - \mu_0), \quad (i = 1,\cdots N)
\end{aligned}
$$

を得る。

さて、この式と式(4)は一致しなければならない。両式を比較することによって、

$$
L_{ij} = \left\{(\delta_{ij} - c_i)M_j(c_p) - c_i M_i(c_p) + c_i\sum_{k=0}^{N} c_k M_k(c_p)\right\} c_j \tag{6}
$$

が導かれる。これがオンサーガー係数と易動度（ひいては自己拡散係数）との関係式である。なおここで、

$$
\begin{aligned}
L_{ij}-L_{ji} &= \left\{(\delta_{ij}-c_i)M_j(c_p)-c_iM_i(c_p)+c_i\sum_{k=0}^{N}c_kM_k(c_p)\right\}c_j-\left\{(\delta_{ji}-c_j)M_i(c_p)-c_jM_j(c_p)+c_j\sum_{k=0}^{N}c_kM_k(c_p)\right\}c_i \\
&= (\delta_{ij}-c_i)c_jM_j(c_p)-c_ic_jM_i(c_p)+c_ic_j\sum_{k=0}^{N}c_kM_k(c_p)-(\delta_{ji}-c_j)c_iM_i(c_p)+c_ic_jM_j(c_p)-c_ic_j\sum_{k=0}^{N}c_kM_k(c_p) \\
&= \delta_{ij}c_jM_j(c_p)-c_ic_jM_j(c_p)-c_ic_jM_i(c_p)-\delta_{ji}c_iM_i(c_p)+c_jc_iM_i(c_p)+c_ic_jM_j(c_p) \\
&= \delta_{ij}\{c_jM_j(c_p)-c_iM_i(c_p)\}=0
\end{aligned}
$$

$$\therefore\ L_{ij}=L_{ji}$$

が成立していることが確認できる。また$M_k(c_p)$が定数$M_k(c_p)=M_0$の時、

$$
\begin{aligned}
L_{ij} &= \left\{(\delta_{ij}-c_i)M_j(c_p)-c_iM_i(c_p)+c_i\sum_{k=0}^{N}c_kM_k(c_p)\right\}c_j \\
&= \left\{(\delta_{ij}-c_i)M_0-c_iM_0+c_iM_0\sum_{k=0}^{N}c_k\right\}c_j = M_0c_j(\delta_{ij}-c_i)
\end{aligned}
$$

である。

２元系（$N=1$の場合）では、

$$L_{ij}=\left\{(\delta_{ij}-c_i)M_j(c_p)-c_iM_i(c_p)+c_i(c_0M_0(c_p)+c_1M_1(c_p))\right\}c_j$$

であるので、これを書き下して、

$$
\begin{aligned}
L_{00} &= \left\{(1-c_0)M_0(c_0,c_1)-c_0M_0(c_0,c_1)+c_0(c_0M_0(c_0,c_1)+c_1M_1(c_0,c_1))\right\}c_0 \\
&= \left\{(1-2c_0+c_0^2)M_0(c_0,c_1)+c_0c_1M_1(c_0,c_1)\right\}c_0 \\
&= \left\{(1-c_0)^2M_0(c_0,c_1)+c_0c_1M_1(c_0,c_1)\right\}c_0 \\
&= \{c_1M_0(c_0,c_1)+c_0M_1(c_0,c_1)\}c_0c_1 \\
L_{01} &= \left\{(-c_0)M_1(c_0,c_1)-c_0M_0(c_0,c_1)+c_0(c_0M_0(c_0,c_1)+c_1M_1(c_0,c_1))\right\}c_j \\
&= \left\{-c_0M_1(c_0,c_1)-c_0M_0(c_0,c_1)+c_0^2M_0(c_0,c_1)+c_0c_1M_1(c_0,c_1)\right\}c_1 \\
&= \left\{-M_1(c_0,c_1)-M_0(c_0,c_1)+c_0M_0(c_0,c_1)+c_1M_1(c_0,c_1)\right\}c_0c_1 \\
&= \left\{-M_1(c_0,c_1)-M_0(c_0,c_1)+(1-c_1)M_0(c_0,c_1)+(1-c_0)M_1(c_0,c_1)\right\}c_0c_1 \\
&= -\{c_1M_0(c_0,c_1)+c_0M_1(c_0,c_1)\}c_0c_1 = -L_{00} = L_{10} \\
L_{11} &= \left\{(1-c_1)M_1(c_0,c_1)-c_1M_1(c_0,c_1)+c_1(c_0M_0(c_0,c_1)+c_1M_1(c_0,c_1))\right\}c_1 \\
&= \left\{(1-2c_1+c_1^2)M_1(c_0,c_1)+c_1c_0M_0(c_0,c_1)\right\}c_1 \\
&= \{c_0M_1(c_0,c_1)+c_1M_0(c_0,c_1)\}c_0c_1 = L_{00}
\end{aligned}
$$

となる。$L_{00}+L_{10}=0$も成立していることが確認できる。同様に３元系（$N=2$の場合）では、

$$L_{ij}=\left\{(\delta_{ij}-c_i)M_j(c_p)-c_iM_i(c_p)+c_i(c_0M_0(c_p)+c_1M_1(c_p)+c_2M_2(c_p))\right\}c_j$$

であるので、

$$
\begin{aligned}
L_{11} &= \left\{(1-c_1)M_1(c_p) - c_1M_1(c_p) + c_1(c_0M_0(c_p)+c_1M_1(c_p)+c_2M_2(c_p))\right\}c_1 \\
&= \left\{(1-c_1)^2M_1(c_p) + c_1c_2M_2(c_p) + c_1(1-c_1-c_2)M_0(c_p)\right\}c_1 \\
L_{22} &= \left\{(1-c_2)M_2(c_p) - c_2M_2(c_p) + c_2(c_0M_0(c_p)+c_1M_1(c_p)+c_2M_2(c_p))\right\}c_2 \\
&= \left\{c_1c_2M_1(c_p) + (1-c_2)^2M_2(c_p) + c_2(1-c_1-c_2)M_0(c_p)\right\}c_2 \\
L_{12} &= \left\{(-c_1)M_2(c_p) - c_1M_1(c_p) + c_1(c_0M_0(c_p)+c_1M_1(c_p)+c_2M_2(c_p))\right\}c_2 \\
&= \left\{-M_2(c_p) - M_1(c_p) + (1-c_1-c_2)M_0(c_p) + c_1M_1(c_p) + c_2M_2(c_p)\right\}c_1c_2 \\
&= \left\{-(1-c_1)M_1(c_p) - (1-c_2)M_2(c_p) + (1-c_1-c_2)M_0(c_p)\right\}c_1c_2 = L_{21}
\end{aligned}
$$

を得る。特に $M_0 = M_1 = M_2$ の場合、

$$
\begin{aligned}
L_{11} &= M_0\left\{(1-c_1)^2 + c_1c_2 + c_1(1-c_1-c_2)\right\}c_1 = M_0c_1(1-c_1) \\
L_{22} &= M_0\left\{c_1c_2 + (1-c_2)^2 + c_2(1-c_1-c_2)\right\}c_2 = M_0c_2(1-c_2) \\
L_{12} &= M_0\left\{-(1-c_1) - (1-c_2) + (1-c_1-c_2)\right\}c_1c_2 = -M_0c_1c_2 = L_{21}
\end{aligned}
$$

である。４元系では、

$$
\begin{aligned}
L_{11} &= c_1M_1(c_p) - c_1c_1M_1(c_p) - c_1c_1M_1(c_p) + c_1c_1c_0M_0(c_p) + c_1c_1c_1M_1(c_p) + c_1c_1c_2M_2(c_p) + c_1c_1c_3M_3(c_p) \\
&= c_1M_1(c_p) - 2c_1c_1M_1(c_p) + c_1c_1c_1M_1(c_p) + c_1c_1c_0M_0(c_p) + c_1c_1c_2M_2(c_p) + c_1c_1c_3M_3(c_p) \\
&= M_1(c_p)c_1(1-c_1)^2 + c_1^2(c_0M_0(c_p) + c_2M_2(c_p) + c_3M_3(c_p)) \\
L_{22} &= c_2M_2(c_p) - c_2c_2M_2(c_p) - c_2c_2M_2(c_p) + c_2c_2c_0M_0(c_p) + c_2c_2c_1M_1(c_p) + c_2c_2c_2M_2(c_p) + c_2c_2c_3M_3(c_p) \\
&= M_2(c_p)c_2(1-c_2)^2 + c_2^2(c_0M_0(c_p) + c_1M_1(c_p) + c_3M_3(c_p)) \\
L_{33} &= M_3(c_p)c_3(1-c_3)^2 + c_3^2(c_0M_0(c_p) + c_1M_1(c_p) + c_2M_2(c_p)) \\
L_{12} &= c_1c_2(c_0M_0(c_p) + c_1M_1(c_p) - M_1(c_p) + c_2M_2(c_p) - M_2(c_p) + c_3M_3(c_p)) = L_{21} \\
L_{13} &= c_1c_3(c_0M_0(c_p) + c_1M_1(c_p) - M_1(c_p) + c_2M_2(c_p) + c_3M_3(c_p) - M_3(c_p)) = L_{31} \\
L_{23} &= c_2c_3(c_0M_0(c_p) + c_1M_1(c_p) + c_2M_2(c_p) - M_2(c_p) + c_3M_3(c_p) - M_3(c_p)) = L_{32}
\end{aligned}
$$

となる。

３．広義の **Fick** の第一法則における交差項について

以上は広義の Fick の第一法則(固有拡散)における交差項を０と仮定した議論である。ここでは、これを０と置かない場合について検討する。結局、基本に立ち返ってみると、A 原子（ここでは数値 0 が A 成分、1 がＢ成分を表している点に注意）を移動させる駆動力が

$$
\mathbf{F}_0 \equiv -\nabla\mu_0 - \alpha_{01}c_1\nabla\mu_1
$$

と仮定される場合である。α_{ij} はカップリング係数で組成の関数である。また $\nabla\mu_1$ の前に c_1 がかけられている理由は、現象論的に $\nabla\mu_1$ の $\mathbf{F}_0$ に及ぼす効果は、その位置のＢ成分の絶対量すなわち濃度 c_1 に比例すると考えたことによる。具体的に相互拡散の式を導くと、Fick の第一法則は

$$\tilde{\mathbf{J}}_0 = c_0 M_{00} F_0 + \mathbf{v}c_0 = -c_0 M_{00}\nabla\mu_0 - c_0 c_1 M_{00}\alpha_{01}\nabla\mu_1 + \mathbf{v}c_0$$
$$\tilde{\mathbf{J}}_1 = c_1 M_{11} F_1 + \mathbf{v}c_1 = -c_0 c_1 M_{11}\alpha_{10}\nabla\mu_0 - c_1 M_{11}\nabla\mu_1 + \mathbf{v}c_1$$

となる。改めて、

$$M_{01} \equiv \alpha_{01} M_{00}, \quad M_{10} \equiv \alpha_{10} M_{11}$$

と置いて、

$$\tilde{\mathbf{J}}_0 = -c_0 M_{00}\nabla\mu_0 - c_0 c_1 M_{01}\nabla\mu_1 + \mathbf{v}c_0$$
$$\tilde{\mathbf{J}}_1 = -c_0 c_1 M_{10}\nabla\mu_0 - c_1 M_{11}\nabla\mu_1 + \mathbf{v}c_1$$

とする。M_{ij} および α_{ij} はいずれも組成の関数である。溶質の保存条件から、

$$\begin{aligned}
&-c_0 M_{00}\nabla\mu_0 - c_0 c_1 M_{01}\nabla\mu_1 + \mathbf{v}c_0 - c_1 c_0 M_{10}\nabla\mu_0 - c_1 M_{11}\nabla\mu_1 + \mathbf{v}c_1 \\
&= -(c_0 M_{00} + c_1 c_0 M_{10})\nabla\mu_0 - (c_0 c_1 M_{01} + c_1 M_{11})\nabla\mu_1 + \mathbf{v} = 0 \\
&\therefore \mathbf{v} = (c_0 M_{00} + c_1 c_0 M_{10})\nabla\mu_0 + (c_0 c_1 M_{01} + c_1 M_{11})\nabla\mu_1
\end{aligned}$$

これを $\tilde{\mathbf{J}}_1$ の式の右辺 $\mathbf{v}$ に代入して、

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{J}}_1 &= -c_1 c_0 M_{10}\nabla\mu_0 - c_1 M_{11}\nabla\mu_1 + \mathbf{v}c_1 \\
&= -c_1 c_0 M_{10}\nabla\mu_0 - c_1 M_{11}\nabla\mu_1 + c_1\{(M_{00} + c_1 M_{10})c_0\nabla\mu_0 + (c_0\alpha_{01}M_{00} + M_{11})c_1\nabla\mu_1\} \\
&= -c_1 c_0 M_{10}\nabla\mu_0 + (M_{00} + c_1 M_{10})c_0 c_1\nabla\mu_0 - c_1 M_{11}\nabla\mu_1 + (c_0\alpha_{01}M_{00} + M_{11})c_1 c_1\nabla\mu_1 \\
&= -\{c_1 c_0 M_{10} - (M_{00} + c_1 M_{10})c_0 c_1\}\nabla\mu_0 - \{c_1 M_{11} - (c_0 M_{01} + M_{11})c_1 c_1\}\nabla\mu_1 \\
&= -\left[\{c_1 c_0 M_{10} - (M_{00} + c_1 M_{10})c_0 c_1\} + \{c_1 M_{11} - (c_0 M_{01} + M_{11})c_1 c_1\}\right]\nabla\mu_0 \\
&\quad -\{c_1 M_{11} - (c_0 M_{01} + M_{11})c_1 c_1\}\nabla(\mu_1 - \mu_0) \\
&= -\left[-\{c_1 c_0 M_{10} - (M_{00} + c_1 M_{10})c_0 c_1\} - \{c_1 M_{11} - (c_0 M_{01} + M_{11})c_1 c_1\}\right]c_1\nabla(\mu_1 - \mu_0) \\
&\quad -\{M_{11} - (c_0 M_{01} + M_{11})c_1\}c_1\nabla(\mu_1 - \mu_0) \\
&= -\begin{bmatrix} -\{c_1 c_0 M_{10} - (M_{00} + c_1 M_{10})c_0 c_1\} - \{c_1 M_{11} - (c_0 M_{01} + M_{11})c_1 c_1\} \\ +\{M_{11} - (c_0 M_{01} + M_{11})c_1\} \end{bmatrix} c_1\nabla(\mu_1 - \mu_0) \\
&= -\begin{bmatrix} -c_1 c_0 M_{10} + c_0 c_1 M_{00} + c_0 c_1 c_1 M_{10} - c_1 M_{11} + c_0 c_1 c_1 M_{01} + c_1 c_1 M_{11} \\ +M_{11} - c_0 c_1 M_{01} - c_1 M_{11} \end{bmatrix} c_1\nabla(\mu_1 - \mu_0) \\
&= -\begin{bmatrix} c_0 c_1 M_{00} + (1 - c_1 - c_1 + c_1 c_1)M_{11} \\ +(c_0 c_1 c_1 - c_0 c_1)M_{01} + (c_0 c_1 c_1 - c_1 c_0)M_{10} \end{bmatrix} c_1\nabla(\mu_1 - \mu_0) \\
&= -\left[c_0 c_1 M_{00} + c_0 c_0 M_{11} - c_0 c_0 c_1 M_{01} - c_0 c_0 c_1 M_{10}\right]c_1\nabla(\mu_1 - \mu_0) \\
&= -\left[c_1 M_{00} + c_0 M_{11} - c_0 c_1 (M_{01} + M_{10})\right]c_0 c_1\nabla(\mu_1 - \mu_0) \\
&= -\left[c_1 M_{00} + c_0 M_{11} - c_0 c_1 (M_{01} + M_{10})\right]c_0 c_1 \left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\right)\nabla c_1
\end{aligned}$$

となる。（なお $(\partial G_c / \partial c_1) = \mu_1 - \mu_0$ である。）

ここで。$M_{01} \equiv \alpha_{01} M_{00}$，$M_{10} \equiv \alpha_{10} M_{11}$ を戻して、

$$\tilde{\mathbf{J}}_1 = -\left[c_1 M_{00} + c_0 M_{11} - c_0 c_1 (\alpha_{01} M_{00} + \alpha_{10} M_{11})\right] c_0 c_1 \left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\right) \nabla c_1$$

$$= -\left[(1 - c_0 \alpha_{01}) M_{00} c_1 + (1 - c_1 \alpha_{10}) c_0 M_{11})\right] c_0 c_1 \left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\right) \nabla c_1$$

を得る。したがって、相互拡散係数は、

$$\tilde{D}_1 = \left[(1 - c_0 \alpha_{01}) M_{00} c_1 + (1 - c_1 \alpha_{10}) c_0 M_{11})\right] c_0 c_1 \left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\right)$$

$$= \left[(1 - c_0 \alpha_{01}) M_{00} RT c_1 + (1 - c_1 \alpha_{10}) M_{11} RT c_0)\right] \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1}\right)$$

となる。理想溶液の場合、

$\dfrac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2} = \dfrac{RT}{c_0 c_1}$、もしくは、$\dfrac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} = 0$

であるので、

$$\tilde{\mathbf{J}}_1 = -\left[(1 - c_0 \alpha_{01}) M_{00} RT c_1 + (1 - c_1 \alpha_{10}) M_{11} RT c_0\right] \nabla c_1$$

を得る。$\alpha_{ij} = 0$ では当然、先の交差項を考慮しない解析結果に一致する。また固有拡散係数は、

$$D_1(c_1, c_2) = (1 - c_1 \alpha_{10}) M_{11} RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1}\right)$$

となる。結局、先の結果に対して、$(1 - c_1 \alpha_{10})$ だけ補正が加わった式となっている。
以上を一般的に多元系で表現すると、

$$\tilde{\mathbf{J}}_i = -c_i M_{ii} \nabla \mu_i - c_i \sum_{j=0(i \neq j)}^{N} c_j M_{ij} \nabla \mu_j + \mathbf{v} c_i = -c_i M_{ii} \nabla \mu_i + c_i c_i M_{ii} \nabla \mu_i - c_i \sum_{j=0}^{N} c_j M_{ij} \nabla \mu_j + \mathbf{v} c_i$$

$$= -c_i (1 - c_i) M_{ii} \nabla \mu_i - c_i \sum_{j=0}^{N} c_j M_{ij} \nabla \mu_j + \mathbf{v} c_i$$

となる。ここで、δ_{ij} をクロネッカーのデルタとして、

$$M_{ij} = \{\alpha_{ij} + \delta_{ij}(1 - \alpha_{ij})\} M_{ii}$$

である。溶質の保存条件から、

$$\sum_{i=0}^{N}\left(-c_i(1-c_i)M_{ii}\nabla\mu_i - c_i\sum_{j=0}^{N}c_jM_{ij}\nabla\mu_j + \mathbf{v}c_i\right) = 0$$

$$-\sum_{i=0}^{N}c_i(1-c_i)M_{ii}\nabla\mu_i - \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N}c_ic_jM_{ij}\nabla\mu_j + \mathbf{v}\sum_{i=0}^{N}c_i = 0$$

$$\therefore\ \mathbf{v} = \sum_{i=0}^{N}c_i(1-c_i)M_{ii}\nabla\mu_i + \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N}c_ic_jM_{ij}\nabla\mu_j$$

であり、これより、

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{J}}_i &= -c_i(1-c_i)M_{ii}\nabla\mu_i - c_i\sum_{j=0}^{N}c_jM_{ij}\nabla\mu_j + \mathbf{v}c_i \\
&= -c_i(1-c_i)M_{ii}\nabla\mu_i - c_i\sum_{j=0}^{N}c_jM_{ij}\nabla\mu_j + c_i\left(\sum_{k=0}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}\nabla\mu_k + \sum_{k=0}^{N}\sum_{j=0}^{N}c_kc_jM_{kj}\nabla\mu_j\right) \\
&= -c_i(1-c_i)M_{ii}\nabla\mu_i - c_i\sum_{j=1}^{N}c_jM_{ij}\nabla\mu_j - c_ic_0M_{i0}\nabla\mu_0 \\
&\quad + c_i\left(\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}\nabla\mu_k + \sum_{k=0}^{N}\sum_{j=1}^{N}c_kc_jM_{kj}\nabla\mu_j\right) + c_i\left(c_0(1-c_0)M_{00}\nabla\mu_0 + \sum_{k=0}^{N}c_kc_0M_{k0}\nabla\mu_0\right) \\
&= -c_ic_0M_{i0}\nabla\mu_0 + c_ic_0(1-c_0)M_{00}\nabla\mu_0 + c_i\nabla\mu_0\sum_{k=0}^{N}c_kc_0M_{k0} \\
&\quad - c_i(1-c_i)M_{ii}\nabla\mu_0 - c_i\sum_{j=1}^{N}c_jM_{ij}\nabla\mu_0 + c_i\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}\nabla\mu_0 + c_i\sum_{k=0}^{N}\sum_{j=1}^{N}c_kc_jM_{kj}\nabla\mu_0 \\
&\quad - c_i(1-c_i)M_{ii}\nabla(\mu_i-\mu_0) - c_i\sum_{j=1}^{N}c_jM_{ij}\nabla(\mu_j-\mu_0) + c_i\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}\nabla(\mu_k-\mu_0) + c_i\sum_{k=0}^{N}\sum_{j=1}^{N}c_kc_jM_{kj}\nabla(\mu_j-\mu_0) \\
&= -\left\{\begin{aligned}&c_ic_0M_{i0} - c_ic_0(1-c_0)M_{00} - c_i\sum_{k=0}^{N}c_kc_0M_{k0} \\ &+c_i(1-c_i)M_{ii} + c_i\sum_{j=1}^{N}c_jM_{ij} - c_i\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk} - c_i\sum_{k=0}^{N}\sum_{j=1}^{N}c_kc_jM_{kj}\end{aligned}\right\}\nabla\mu_0 \\
&\quad - \left\{\begin{aligned}&c_i(1-c_i)M_{ii}\nabla(\mu_i-\mu_0) + c_i\sum_{j=1}^{N}c_jM_{ij}\nabla(\mu_j-\mu_0) \\ &-c_i\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}\nabla(\mu_k-\mu_0) - c_i\sum_{k=0}^{N}\sum_{j=1}^{N}c_kc_jM_{kj}\nabla(\mu_j-\mu_0)\end{aligned}\right\}
\end{aligned}$$

$$
=-\left\{\begin{array}{l}
-c_i c_0 M_{i0}+c_i c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_i\sum_{j=0}^{N}c_j M_{j0} \\
-c_i(1-c_i)M_{ii}-c_i\sum_{j=1}^{N}c_j M_{ij}+c_i\sum_{j=1}^{N}c_j(1-c_j)M_{jj}+c_i\sum_{k=0}^{N}\sum_{j=1}^{N}c_k c_j M_{kj}
\end{array}\right\}\sum_{l=1}^{N}c_l\nabla(\mu_l-\mu_0)
$$

$$
-\left\{c_i(1-c_i)M_{ii}\nabla(\mu_i-\mu_0)+c_i\sum_{l=1}^{N}c_l M_{il}\nabla(\mu_l-\mu_0)-c_i\sum_{l=1}^{N}c_l(1-c_l)M_{ll}\nabla(\mu_l-\mu_0)-c_i\sum_{k=0}^{N}\sum_{l=1}^{N}c_k c_l M_{kl}\nabla(\mu_l-\mu_0)\right\}
$$

$$
=-\sum_{l=1}^{N}\left\{\begin{array}{l}
-c_i c_0 M_{i0}+c_i c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_i\sum_{j=0}^{N}c_j M_{j0} \\
-c_i(1-c_i)M_{ii}-c_i\sum_{j=1}^{N}c_j M_{ij}+c_i\sum_{j=1}^{N}c_j(1-c_j)M_{jj}+c_i\sum_{k=0}^{N}\sum_{j=1}^{N}c_k c_j M_{kj}
\end{array}\right\}c_l\nabla(\mu_l-\mu_0)
$$

$$
-\sum_{l=1}^{N}\left\{\delta_{il}(1-c_l)M_{ll}+c_i M_{il}-c_i(1-c_l)M_{ll}-c_i\sum_{k=0}^{N}c_k M_{kl}\right\}c_l\nabla(\mu_l-\mu_0)
$$

$$
=-\sum_{l=1}^{N}\left\{\begin{array}{l}
-c_i c_0 M_{i0}+c_i c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_i\sum_{j=0}^{N}c_j M_{j0} \\
-c_i(1-c_i)M_{ii}-c_i\sum_{j=1}^{N}c_j M_{ij}+c_i\sum_{j=1}^{N}c_j(1-c_j)M_{jj}+c_i\sum_{k=0}^{N}\sum_{j=1}^{N}c_k c_j M_{kj} \\
+\delta_{il}(1-c_l)M_{ll}+c_i M_{il}-c_i(1-c_l)M_{ll}-c_i\sum_{k=0}^{N}c_k M_{kl}
\end{array}\right\}c_l\nabla(\mu_l-\mu_0)
$$

$$
=-\sum_{j=1}^{N}\left\{\begin{array}{l}
-c_i c_0 M_{i0}+c_i c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_i\sum_{k=0}^{N}c_k M_{k0} \\
-c_i(1-c_i)M_{ii}-c_i\sum_{k=1}^{N}c_k M_{ik}+c_i\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}+c_i\sum_{l=0}^{N}\sum_{k=1}^{N}c_l c_k M_{lk} \\
+\delta_{ij}(1-c_j)M_{jj}+c_i M_{ij}-c_i(1-c_j)M_{jj}-c_i\sum_{k=0}^{N}c_k M_{kj}
\end{array}\right\}c_j\nabla(\mu_j-\mu_0)
$$

を得る。したがって、

$$
L_{ij}=\left\{\begin{array}{l}
-c_i c_0 M_{i0}+c_i c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_i\sum_{k=0}^{N}c_k M_{k0} \\
-c_i(1-c_i)M_{ii}-c_i\sum_{k=1}^{N}c_k M_{ik}+c_i\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}+c_i\sum_{l=0}^{N}\sum_{k=1}^{N}c_l c_k M_{lk} \\
+\delta_{ij}(1-c_j)M_{jj}+c_i M_{ij}-c_i(1-c_j)M_{jj}-c_i\sum_{k=0}^{N}c_k M_{kj}
\end{array}\right\}c_j
$$

$$
L_{ji}=\left\{\begin{array}{l}
-c_j c_0 M_{j0}+c_j c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_j\sum_{k=0}^{N}c_k M_{k0} \\
-c_j(1-c_j)M_{jj}-c_j\sum_{k=1}^{N}c_k M_{jk}+c_j\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}+c_j\sum_{l=0}^{N}\sum_{k=1}^{N}c_l c_k M_{lk} \\
+\delta_{ij}(1-c_i)M_{ii}+c_j M_{ji}-c_j(1-c_i)M_{ii}-c_j\sum_{k=0}^{N}c_k M_{ki}
\end{array}\right\}c_i
$$

であり、ここで、交差項$(i\neq j)$の場合、$L_{ij}=L_{ji}$および$\delta_{ij}=0$を考慮して、

$$
L_{ij}=\left\{\begin{array}{l}
-c_i c_j c_0 M_{i0}+c_i c_j c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_i c_j\sum_{k=0}^{N}c_k M_{k0}-c_i c_j(1-c_i)M_{ii}-c_i c_j\sum_{k=1}^{N}c_k M_{ik}+c_i c_j\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}\\
+c_i c_j\sum_{l=0}^{N}\sum_{k=1}^{N}c_l c_k M_{lk}+c_i c_j M_{ij}-c_i c_j(1-c_j)M_{jj}-c_i c_j\sum_{k=0}^{N}c_k M_{kj}
\end{array}\right\}
$$

$$
=\left\{\begin{array}{l}
-c_i c_j c_0 M_{j0}+c_i c_j c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_i c_j\sum_{k=0}^{N}c_k M_{k0}-c_i c_j(1-c_j)M_{jj}-c_i c_j\sum_{k=1}^{N}c_k M_{jk}+c_i c_j\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}\\
+c_i c_j\sum_{l=0}^{N}\sum_{k=1}^{N}c_l c_k M_{lk}+c_i c_j M_{ji}-c_i c_j(1-c_i)M_{ii}-c_i c_j\sum_{k=0}^{N}c_k M_{ki}
\end{array}\right\}=L_{ji}
$$

$$
-c_i c_j c_0 M_{i0}-c_i c_j\sum_{k=1}^{N}c_k M_{ik}+c_i c_j M_{ij}-c_i c_j\sum_{k=0}^{N}c_k M_{kj}=-c_i c_j c_0 M_{j0}-c_i c_j\sum_{k=1}^{N}c_k M_{jk}+c_i c_j M_{ji}-c_i c_j\sum_{k=0}^{N}c_k M_{ki}
$$

$$
\left\{-c_0 M_{i0}-\sum_{k=1}^{N}c_k M_{ik}+M_{ij}-\sum_{k=0}^{N}c_k M_{kj}\right\}c_i c_j=\left\{-c_0 M_{j0}-\sum_{k=1}^{N}c_k M_{jk}+M_{ji}-\sum_{k=0}^{N}c_k M_{ki}\right\}c_i c_j
$$

$$
\left\{-c_0(M_{i0}-M_{j0})-\sum_{k=1}^{N}c_k(M_{ik}-M_{jk})+(M_{ij}-M_{ji})-\sum_{k=0}^{N}c_k(M_{kj}-M_{ki})\right\}c_i c_j=0
$$

$$
\left\{-c_0(M_{i0}-M_{j0})-\sum_{k=1}^{N}c_k(M_{ik}-M_{jk})+(M_{ij}-M_{ji})-\sum_{k=1}^{N}c_k(M_{kj}-M_{ki})-c_0(M_{0j}-M_{0i})\right\}c_i c_j=0
$$

$$
\left\{-c_0(M_{i0}-M_{j0})-c_0(M_{0j}-M_{0i})-\sum_{k=1}^{N}\{c_k(M_{ik}-M_{jk})+c_k(M_{kj}-M_{ki})\}+(M_{ij}-M_{ji})\right\}c_i c_j=0
$$

$$
\left\{-c_0\{(M_{i0}-M_{0i})+(M_{0j}-M_{j0})\}-\sum_{k=1}^{N}c_k\{(M_{ik}-M_{ki})+(M_{kj}-M_{jk})\}+(M_{ij}-M_{ji})\right\}c_i c_j=0
$$

となり、以上から$M_{ij}=M_{ji}$と設定するのが最も利にかなっていることがわかる。
　また$i=j=N=1$の場合、

$$
L_{11}=\left\{\begin{array}{l}
-c_1 c_0 M_{10}+c_1 c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_1\sum_{k=0}^{1}c_k M_{k0}-c_1(1-c_1)M_{11}-c_1\sum_{k=1}^{1}c_k M_{1k}+c_1\sum_{k=1}^{1}c_k(1-c_k)M_{kk}\\
+c_1\sum_{l=0}^{1}\sum_{k=1}^{1}c_l c_k M_{lk}+(1-c_1)M_{11}+c_1 M_{11}-c_1(1-c_1)M_{11}-c_1\sum_{k=0}^{1}c_k M_{k1}
\end{array}\right\}c_1
$$

$$
=\left\{\begin{array}{l}
-c_1 c_0 M_{10}+c_1 c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_1(c_0 M_{00}+c_1 M_{10})-c_1(1-c_1)M_{11}-c_1 c_1 M_{11}+c_1 c_1(1-c_1)M_{11}\\
+c_1(c_0 c_1 M_{01}+c_1 c_1 M_{11})+(1-c_1)M_{11}+c_1 M_{11}-c_1(1-c_1)M_{11}-c_1(c_0 M_{01}+c_1 M_{11})
\end{array}\right\}c_1
$$

$$
=\left\{\begin{array}{l}
-c_1 c_0 M_{10}+c_1 c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_1 c_0 M_{00}+c_0 c_1 c_1 M_{10}-c_1(1-c_1)M_{11}-c_1 c_1 M_{11}+c_1 c_1(1-c_1)M_{11}\\
+c_1 c_0 c_1 M_{01}+c_1 c_1 c_1 M_{11}+(1-c_1)M_{11}+c_1 M_{11}-c_1(1-c_1)M_{11}-c_1 c_0 M_{01}-c_1 c_1 M_{11}
\end{array}\right\}c_1
$$

$$
=\left\{\begin{array}{l}
c_1 c_0(1-c_0)M_{00}+c_0 c_1 c_0 M_{00}\\
-c_1(1-c_1)M_{11}-c_1 c_1 M_{11}+c_1 c_1(1-c_1)M_{11}+c_1 c_1 c_1 M_{11}+(1-c_1)M_{11}+c_1 M_{11}-c_1(1-c_1)M_{11}-c_1 c_1 M_{11}\\
+c_0 c_1 c_1 M_{10}-c_1 c_0 M_{10}+c_1 c_0 c_1 M_{01}-c_1 c_0 M_{01}
\end{array}\right\}c_1
$$

$$
=\left\{c_1 c_0 M_{00}-c_1 M_{11}+c_1 c_1 M_{11}+M_{11}-c_1 M_{11}-c_1 c_0 M_{10}+c_0 c_1 c_1 M_{10}-c_1 c_0 M_{01}+c_1 c_0 c_1 M_{01}\right\}c_1
$$

$$
=\left\{c_1 c_0 M_{00}-c_1 c_0 M_{11}+c_0 M_{11}-c_1 c_0 c_0 M_{10}-c_1 c_0 c_0 M_{01}\right\}c_1
$$

$$
=\left\{c_1 M_{00}+c_0 M_{11}-c_1 c_0(M_{10}+M_{01})\right\}c_0 c_1
$$

となり、また$i=1, j=N=2$では、

$$\left\{-c_0\{(M_{10}-M_{01})+(M_{02}-M_{20})\}-\sum_{k=1}^{2}c_k\{(M_{1k}-M_{k1})+(M_{k2}-M_{2k})\}+(M_{12}-M_{21})\right\}c_1c_2=0$$

$$\left\{\begin{array}{l}-c_0\{(M_{10}-M_{01})+(M_{02}-M_{20})\}-c_1\{(M_{11}-M_{11})+(M_{12}-M_{21})\}\\-c_2\{(M_{12}-M_{21})+(M_{22}-M_{22})\}+(M_{12}-M_{21})\end{array}\right\}c_1c_2=0$$

$$\left\{-c_0\{(M_{10}-M_{01})+(M_{02}-M_{20})\}-c_1(M_{12}-M_{21})-c_2(M_{12}-M_{21})+(M_{12}-M_{21})\right\}c_1c_2=0$$

$$\left\{-c_0\{(M_{10}-M_{01})+(M_{02}-M_{20})\}+c_0(M_{12}-M_{21})\right\}c_1c_2=0$$

$$\left\{-(M_{10}-M_{01})-(M_{02}-M_{20})+(M_{12}-M_{21})\right\}c_0c_1c_2=0$$

$$\therefore\ \left\{(M_{01}-M_{10})+(M_{20}-M_{02})+(M_{12}-M_{21})\right\}c_0c_1c_2=0$$

となる。また、$i=j=1, N=2$ では、

$$L_{11}=\left\{\begin{array}{l}-c_1c_0M_{10}+c_1c_0(1-c_0)M_{00}+c_0c_1\sum_{k=0}^{2}c_kM_{k0}\\-c_1(1-c_1)M_{11}-c_1\sum_{k=1}^{2}c_kM_{1k}+c_1\sum_{k=1}^{2}c_k(1-c_k)M_{kk}+c_1\sum_{l=0}^{2}\sum_{k=1}^{2}c_lc_kM_{lk}\\+\delta_{11}(1-c_1)M_{11}+c_1M_{11}-c_1(1-c_1)M_{11}-c_1\sum_{k=0}^{2}c_kM_{k1}\end{array}\right\}c_1$$

$$=\left\{\begin{array}{l}-c_1c_1c_0M_{10}+c_1c_1c_0(1-c_0)M_{00}+c_0c_1c_1(c_0M_{00}+c_1M_{10}+c_2M_{20})\\-c_1c_1(1-c_1)M_{11}-c_1c_1(c_1M_{11}+c_2M_{12})+c_1c_1\{c_1(1-c_1)M_{11}+c_2(1-c_2)M_{22}\}\\+c_1c_1\{(c_0c_1M_{01}+c_0c_2M_{02})+(c_1c_1M_{11}+c_1c_2M_{12})+(c_2c_1M_{21}+c_2c_2M_{22})\}\\+c_1(1-c_1)M_{11}+c_1c_1M_{11}-c_1c_1(1-c_1)M_{11}-c_1c_1(c_0M_{01}+c_1M_{11}+c_2M_{21})\end{array}\right\}$$

$$=\left\{\begin{array}{l}-c_1c_1c_0M_{10}+c_1c_1c_0(1-c_0)M_{00}+c_0c_1c_1c_0M_{00}+c_0c_1c_1c_1M_{10}+c_0c_1c_1c_2M_{20}\\-c_1c_1(1-c_1)M_{11}-c_1c_1c_1M_{11}-c_1c_1c_2M_{12}+c_1c_1c_1(1-c_1)M_{11}+c_1c_1c_2(1-c_2)M_{22}\\+c_1c_1c_0c_1M_{01}+c_1c_1c_0c_2M_{02}+c_1c_1c_1c_1M_{11}+c_1c_1c_1c_2M_{12}+c_1c_1c_2c_1M_{21}+c_1c_1c_2c_2M_{22}\\+c_1(1-c_1)M_{11}+c_1c_1M_{11}-c_1c_1(1-c_1)M_{11}-c_1c_1c_0M_{01}-c_1c_1c_1M_{11}-c_1c_1c_2M_{21}\end{array}\right\}$$

$$=\left\{\begin{array}{l}c_1c_1c_0(1-c_0)M_{00}+c_0c_1c_1c_0M_{00}\\-c_1c_1(1-c_1)M_{11}-c_1c_1c_1M_{11}+c_1c_1c_1(1-c_1)M_{11}+c_1c_1c_1c_1M_{11}+c_1(1-c_1)M_{11}+c_1c_1M_{11}-c_1c_1(1-c_1)M_{11}-c_1c_1c_1M_{11}\\+c_1c_1c_2(1-c_2)M_{22}+c_1c_1c_2c_2M_{22}\\-c_1c_1c_0M_{10}+c_0c_1c_1c_1M_{10}+c_1c_1c_0c_1M_{01}-c_1c_1c_0M_{01}\\+c_0c_1c_1c_2M_{20}+c_1c_1c_0c_2M_{02}\\-c_1c_1c_2M_{12}+c_1c_1c_1c_2M_{12}+c_1c_1c_2c_1M_{21}-c_1c_1c_2M_{21}\end{array}\right\}$$

$$=\left\{\begin{array}{l}c_1c_1c_0M_{00}+c_1M_{11}-2c_1c_1M_{11}+c_1c_1c_1M_{11}+c_1c_1c_2M_{22}\\-c_1c_1c_0(M_{10}+M_{01})+c_0c_1c_1c_1(M_{10}+M_{01})\\+c_0c_1c_1c_2(M_{20}+M_{02})\\-c_1c_1c_2(M_{12}+M_{21})+c_1c_1c_1c_2(M_{12}+M_{21})\end{array}\right\}$$

$$=c_1\left\{\begin{array}{l}c_1c_0M_{00}+(1-c_1)^2M_{11}+c_1c_2M_{22}\\-c_1c_0(1-c_1)(M_{10}+M_{01})+c_0c_1c_2(M_{20}+M_{02})-c_1c_2(1-c_1)(M_{12}+M_{21})\end{array}\right\}$$

$$=c_1\left\{\begin{array}{l}c_1c_0M_{00}+(c_0+c_2)^2M_{11}+c_1c_2M_{22}\\-c_1c_0(c_0+c_2)(M_{10}+M_{01})+c_0c_1c_2(M_{20}+M_{02})-c_1c_2(c_0+c_2)(M_{12}+M_{21})\end{array}\right\}$$

となる。したがってこの場合（３元系）、広義の Fick の第一法則（相互拡散）における第１項は

$$-L_{11}\nabla(\mu_1-\mu_0)=-L_{11}\left(\frac{\partial(\mu_1-\mu_0)}{\partial c_1}\right)\nabla c_1$$
$$=-L_{11}\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\nabla c_1$$
$$=-c_1\left\{\begin{matrix} c_1c_0M_{00}+(c_0+c_2)^2M_{11}+c_1c_2M_{22} \\ -c_1c_0(c_0+c_2)(M_{10}+M_{01})+c_0c_1c_2(M_{20}+M_{02})-c_1c_2(c_0+c_2)(M_{12}+M_{21})\end{matrix}\right\}\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\nabla c_1$$

となるので、相互拡散係数$\tilde{D}_{11}$は、

$$\tilde{D}_{11}=c_1\left\{\begin{matrix} c_1c_0M_{00}+(c_0+c_2)^2M_{11}+c_1c_2M_{22} \\ -c_1c_0(c_0+c_2)(M_{10}+M_{01})+c_0c_1c_2(M_{20}+M_{02})-c_1c_2(c_0+c_2)(M_{12}+M_{21})\end{matrix}\right\}\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}$$

と表現されることになる。さらに混合の化学的自由エネルギーに理想溶液を用いると、$\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}=RT\frac{1-c_2}{c_0c_1}$であるので、

$$\tilde{D}_{11}=c_1\left\{\begin{matrix} c_1c_0M_{00}+(c_0+c_2)^2M_{11}+c_1c_2M_{22} \\ -c_1c_0(c_0+c_2)(M_{10}+M_{01})+c_0c_1c_2(M_{20}+M_{02})-c_1c_2(c_0+c_2)(M_{12}+M_{21})\end{matrix}\right\}RT\frac{1-c_2}{c_0c_1}$$
$$=\frac{1-c_2}{c_0}\left\{\begin{matrix} c_1c_0M_{00}+(c_0+c_2)^2M_{11}+c_1c_2M_{22} \\ -c_1c_0(c_0+c_2)(M_{10}+M_{01})+c_0c_1c_2(M_{20}+M_{02})-c_1c_2(c_0+c_2)(M_{12}+M_{21})\end{matrix}\right\}RT$$

となる。$c_2=0$と置いて２元系に変換すれば、

$$\tilde{D}_{11}=\frac{1}{c_0}\left\{c_1c_0M_{00}+c_0{}^2M_{11}-c_1c_0c_0(M_{10}+M_{01})\right\}RT=\left\{c_1M_{00}+c_0M_{11}-c_1c_0(M_{10}+M_{01})\right\}RT$$

となっている。

「参考」

$$G_c=RT\{c_1\ln c_1+c_2\ln c_2+(1-c_1-c_2)\ln(1-c_1-c_2)\}$$
$$\frac{\partial G_c}{\partial c_1}=RT\{\ln c_1-\ln(1-c_1-c_2)\}=\mu_1-\mu_0,\quad \frac{\partial G_c}{\partial c_2}=RT\{\ln c_2-\ln(1-c_1-c_2)\}=\mu_2-\mu_0$$
$$\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}=RT\frac{1-c_2}{c_0c_1},\quad \frac{\partial^2 G_c}{\partial c_2^2}=RT\frac{1-c_1}{c_0c_2},\quad \frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1\partial c_2}=\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_2\partial c_1}=RT\frac{1}{c_0}$$

$$L_{ij}=\left\{\begin{array}{l}-c_ic_jc_0M_{i0}+c_ic_jc_0(1-c_0)M_{00}+c_0c_ic_j\sum_{k=0}^{N}c_kM_{k0}\\-c_i(1-c_i)c_jM_{ii}-c_ic_j\sum_{k=1}^{N}c_kM_{ik}+c_ic_j\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}+c_ic_j\sum_{l=0}^{N}\sum_{k=1}^{N}c_lc_kM_{lk}\\+\delta_{ij}(1-c_j)c_jM_{jj}+c_ic_jM_{ij}-c_ic_j(1-c_j)M_{jj}-c_ic_j\sum_{k=0}^{N}c_kM_{kj}\end{array}\right\}$$

$$=\left\{\begin{array}{l}-c_0c_ic_jM_{i0}+c_0c_ic_j\sum_{k=1}^{N}c_kM_{k0}-c_ic_jc_0M_{0j}\\+c_ic_jc_0(1-c_0)M_{00}+c_0c_0c_ic_jM_{00}\\-c_ic_j(1-c_i)M_{ii}+c_ic_j\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}+(\delta_{ij}-c_i)c_j(1-c_j)M_{jj}\\-c_ic_j\sum_{k=1}^{N}c_kM_{ik}+c_ic_j\sum_{l=0}^{N}\sum_{k=1}^{N}c_lc_kM_{lk}+c_ic_jM_{ij}-c_ic_j\sum_{k=1}^{N}c_kM_{kj}\end{array}\right\}$$

$$=\left\{\begin{array}{l}-c_0c_ic_jM_{i0}-c_0c_ic_jM_{0j}+c_0c_ic_j\sum_{k=1}^{N}c_kM_{k0}+\delta_{ij}c_j(1-c_j)M_{jj}\\+c_ic_jc_0M_{00}-c_ic_j(1-c_i)M_{ii}-c_ic_j(1-c_j)M_{jj}+c_ic_j\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}\\+c_ic_jM_{ij}-c_ic_j\sum_{k=1}^{N}c_kM_{ik}-c_ic_j\sum_{k=1}^{N}c_kM_{kj}+c_ic_j\sum_{l=0}^{N}\sum_{k=1}^{N}c_lc_kM_{lk}\end{array}\right\}$$

$$L_{ii}=\left\{\begin{array}{l}-c_0c_ic_iM_{i0}-c_0c_ic_iM_{0i}+c_0c_ic_i\sum_{k=1}^{N}c_kM_{k0}+\delta_{ii}c_i(1-c_i)M_{ii}\\+c_ic_ic_0M_{00}-c_ic_i(1-c_i)M_{ii}-c_ic_i(1-c_i)M_{ii}+c_ic_i\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}\\+c_ic_iM_{ii}-c_ic_i\sum_{k=1}^{N}c_kM_{ik}-c_ic_i\sum_{k=1}^{N}c_kM_{ki}+c_ic_i\sum_{l=0}^{N}\sum_{k=1}^{N}c_lc_kM_{lk}\end{array}\right\}$$

$$=\left\{\begin{array}{l}-2c_0c_ic_iM_{i0}+c_0c_ic_i\sum_{k=1}^{N}c_kM_{k0}+c_iM_{ii}\\+c_ic_ic_0M_{00}-2c_ic_i(1-c_i)M_{ii}+c_ic_i\sum_{k=1}^{N}c_k(1-c_k)M_{kk}\\-2c_ic_i\sum_{k=1}^{N}c_kM_{ik}+c_ic_i\sum_{l=0}^{N}\sum_{k=1}^{N}c_lc_kM_{lk}\end{array}\right\}$$