ヘッセ行列とスピノーダル線

by T.Koyama

1．ヘッセ行列とスピノーダル線

３元系の自由エネルギーを $f(c_A, c_B)$ とする。溶質の収支条件から $c_C = 1 - c_A - c_B$ である。$f(c_A, c_B)$ を合金組成 (c_{0A}, c_{0B}) のまわりで、２次のオーダーまでテーラー展開する。

$$f_{\mathrm{II}}(c_A, c_B) = f(c_{0A}, c_{0B}) + \frac{\partial f_0}{\partial c_A}(c_A - c_{0A}) + \frac{\partial f_0}{\partial c_B}(c_B - c_{0B})$$
$$+ \frac{1}{2}\left\{ \frac{\partial^2 f_0}{\partial c_A^2}(c_A - c_{0A})^2 + 2\frac{\partial^2 f_0}{\partial c_A \partial c_B}(c_A - c_{0A})(c_B - c_{0B}) + \frac{\partial^2 f_0}{\partial c_B^2}(c_B - c_{0B})^2 \right\}$$

ヘッセ行列は、

$$\nabla^2 f = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_A^2} & \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_A \partial c_B} \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_B \partial c_A} & \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_B^2} \end{pmatrix}$$

にて定義される。ナブラは組成場による微分である。組成場をベクトルとして、$\mathbf{c} = (c_A, c_B)$ と表現すると、自由エネルギーは、

$$f_{\mathrm{II}}(\mathbf{c}) = f(\mathbf{c}_0) + \left(\nabla f_0, \mathbf{c} - \mathbf{c}_0\right) + \frac{1}{2}\left(\mathbf{c} - \mathbf{c}_0, \nabla^2 f_0\ (\mathbf{c} - \mathbf{c}_0)\right)$$

と表現できる。これは、

$$\nabla^2 f_0\ (\mathbf{c} - \mathbf{c}_0) = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_A^2} & \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_A \partial c_B} \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_B \partial c_A} & \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_B^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A - c_{0A} \\ c_B - c_{0B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_A^2}(c_A - c_{0A}) + \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_A \partial c_B}(c_B - c_{0B}) \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_B \partial c_A}(c_A - c_{0A}) + \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_B^2}(c_B - c_{0B}) \end{pmatrix}$$

$$\left(\mathbf{c} - \mathbf{c}_0, \nabla^2 f_0\ (\mathbf{c} - \mathbf{c}_0)\right) = \begin{pmatrix} c_A - c_{0A} & c_B - c_{0B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_A^2}(c_A - c_{0A}) + \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_A \partial c_B}(c_B - c_{0B}) \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_B \partial c_A}(c_A - c_{0A}) + \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_B^2}(c_B - c_{0B}) \end{pmatrix}$$
$$= \frac{\partial^2 f_0}{\partial c_A^2}(c_A - c_{0A})^2 + 2\frac{\partial^2 f_0}{\partial c_A \partial c_B}(c_A - c_{0A})(c_B - c_{0B}) + \frac{\partial^2 f_0}{\partial c_B^2}(c_B - c_{0B})^2$$

より確認できる。

点 (c_{0A}, c_{0B}) で、$\nabla f_0 = 0$ が成り立てば、

$$f_{\mathrm{II}}(\mathbf{c}) = f(\mathbf{c}_0) + \left(\nabla f_0, \mathbf{c} - \mathbf{c}_0\right) + \frac{1}{2}\left(\mathbf{c} - \mathbf{c}_0, \nabla^2 f_0\ (\mathbf{c} - \mathbf{c}_0)\right) = f(\mathbf{c}_0) + \frac{1}{2}\left(\mathbf{c} - \mathbf{c}_0, \nabla^2 f_0\ (\mathbf{c} - \mathbf{c}_0)\right)$$
$$\therefore\quad f_{\mathrm{II}}(\mathbf{c}) - f(\mathbf{c}_0) = \frac{1}{2}\left(\mathbf{c} - \mathbf{c}_0, \nabla^2 f_0\ (\mathbf{c} - \mathbf{c}_0)\right)$$

であるので、関数 $f(\mathbf{c})$ は、$\nabla f = 0$ となる点で、ヘッセ行列が定値（正値、負値）であれば、極値

（極小値、極大値）を取る（正値：ヘッセ行列の２つの固有値が共に正、負値：ヘッセ行列の２つの固有値が共に負)。したがって、変曲点はヘッセ行列の行列式

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_A^2} & \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_A \partial c_B} \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_B \partial c_A} & \dfrac{\partial^2 f}{\partial c_B^2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_A^2}\right)\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_B^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_A \partial c_B}\right)^2 = 0$$

にて定義される。