

---

**修士論文** (1979年度)**結晶成長過程に関する試論**

## — 固相・液相界面の問題 —

名古屋大・工・応用物理 吉田 宇一

第一節	序
第二節	二準位模型
第三節	多準位模型
第四節	連続体模型
第五節	結語
謝辞	
Appendix A	Cahn の連続体模型
Appendix B	微分方程式の解法
文献	

## 第一節 序

結晶を作るという技術的な問題は、錬金術の昔から今日まで、目覚ましい進歩を遂げてきている。しかし一方、結晶が何を根拠として、またどの様なプロセスを経て成長するのかという物理的な問題については、十分解明されていない。その原因は、結晶成長の問題が、比較的地味な問題であった上に、基本的に、準安定・非平衡状態という、物理学としても未発達な内容を含んでいるからである。

これまでの成長過程の研究は、気相からの結晶成長、液相からの結晶成長の二つの分野に分けて行なわれてきた。前者の成長の仕方としては、主に沿面成長 ( lateral growth )<sup>1) 2)</sup> 後者では付着成長 ( adhesive growth ) が主として考えられる。沿面成長過程は、[Fig. 1] に示されているように、多くの結晶が、ほぼ完全に滑らかな表面を持つことから類推して、何かの原因で、結晶表面上に、ステップが形成され、そのキンク ( kink ) に原子が安定に組みこまれて、ステップが完成し、更に同様のプロセスを繰り返しながら、結晶面に平行に、新しい結晶面が

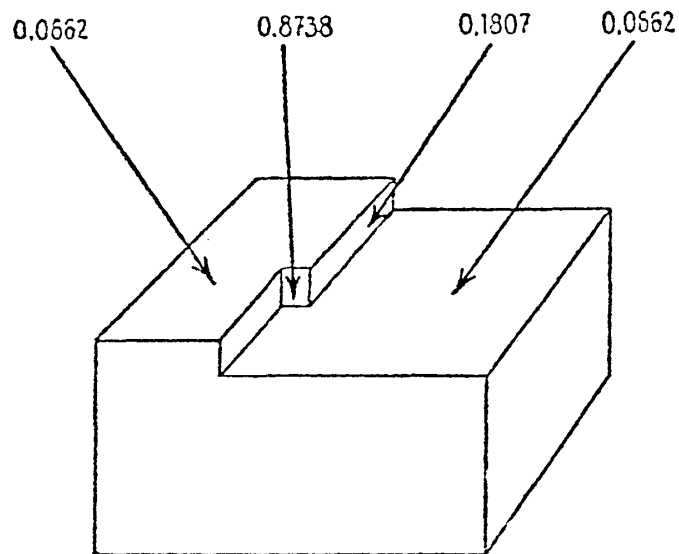
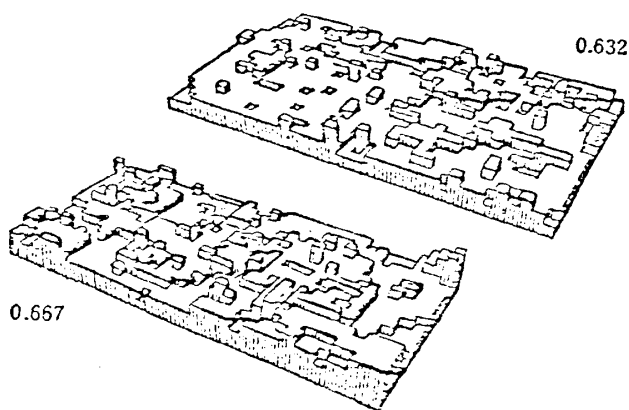


Fig.1 沿面成長 ( lateral growth ) W. Kossel (1927)<sup>1)</sup>



モンテカルロ・シミュレーションによる表面の様子<sup>14)</sup>  
数は温度に比例したパラメータ

Fig.2 付着成長 ( adhesive growth ) Jacksonらによる (1975)<sup>8)</sup>

完成されるという成長過程である。

一方、付着成長過程は、[Fig. 2] のように、むしろ結晶面は、滑らかな平面ではなく、非常に凹凸の激しい ( rough ) 表面になっていると予想されることから、液相から結晶面に付着した原子は、そのまま結晶をつくり、結晶表面は rough な状態で、垂直方向に成長していく過程である。沿面成長過程が、ステップの形成のために、熱励起を必要とするのに比べ、この場合は、ある意味で連続的な成長が、可能となる。

本研究は、固相・液相界面の問題に限定して行なわれた。固相、液相を区別するために、solidlike atom と liquidlike atom の二種類の原子を仮定して、それらがすべて、結晶相の結晶格子に相当する格子点に位置するという格子模型を用いた。また原子間のエネルギー相互作用は、最近接格子点間のものだけを考えた。( solid-solid 間, liquid-liquid 間, solid-liquid 間相互作用を、各々、 $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{12}$  とおく ) 先ず、第二節で、固液界面の一層だけを取り上げて、界面の roughness が、材料に依存してどのようなになっているのかを検討し、第三節では、界面の無限の層を考慮した多準位模型を考察する。更に第四節では、多準位模型を連続体模型に移行して、それに基づいて、時間的進展を論じ、成長速度を決定する。

## 第二節 二準位模型<sup>4)</sup>

この節では、融点近傍で、どの物質が滑らかな ( smooth ) 結晶面を作り、どの物質が荒れた ( rough ) 結晶面を作るかを調べる。それはまた、どのような成長過程が現れるかという問題にも関連することになる。[Fig. 3] で示すように、固液界面は、 $n = 0$  番目の一層だけとみ

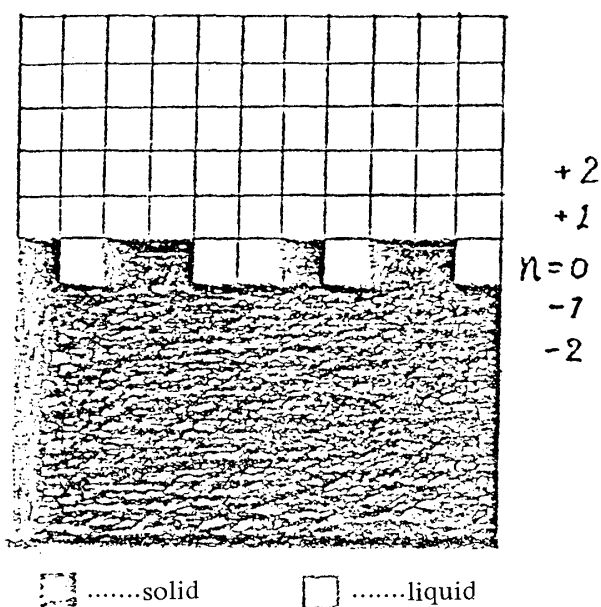


Fig. 3 二準位模型の固相・液相界面

吉田宇一

なし、この結晶面に、solidlike atom が、付着しているか、いないかの区別によって、隣り合う二面間の相関エネルギーが定まるという近似に基づいて考察する。

問題にしている面内の solidlike atom の比率を  $C$  とする。ただし、 $C$  は 0 から 1 までの値を取り得る。このとき、面内の相互作用エネルギーは、

$$E = N_{11} \epsilon_{11} + N_{22} \epsilon_{22} + N_{12} \epsilon_{12} \quad (2-1)$$

で与えられる。ただし、 $N_{11}$ ,  $N_{22}$ ,  $N_{12}$  は、面内の最近接対の総数のうち、(solid-solid) 対、(liquid-liquid) 対、そして (solid-liquid) 対の数である。面内の格子点の総数を  $N$ 、平面四角格子を仮定して  $z = 4$  (配位数) とすると、 $N_{11}$ ,  $N_{22}$  は、

$$\begin{cases} N_{11} = 2NC - N_{12}/2 \\ N_{22} = 2N(1 - C) - N_{12}/2 \end{cases} \quad (2-2)$$

と書ける。これを用いると (2-1) は、

$$E = 2N[C \epsilon_{11} + (1 - C) \epsilon_{22}] + N_{12} \phi_{\text{eff}} \quad (2-3)$$

と書き直される。ただし  $\phi_{\text{eff}}$  は

$$\phi_{\text{eff}} = \epsilon_{12} - (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})/2 \quad (2-4)$$

と定義する。従って、 $C$  を一定としたときの、系の分配関数を求めるにあたって、(solid-liquid) 対の取り方には依らない部分を除いた部分分配関数だけを計算すると、

$$Z(C, T_m) = \sum_{\{N_{12}\}} g(N, C, N_{12}) e^{-\frac{N_{12} \phi_{\text{eff}}}{kT_m}} \quad (2-5)$$

と導かれる。ここで  $\sum_{\{N_{12}\}}$  は、(solid-liquid) 対の様々な取り方について加え合わせることを表わす。また  $g(N, C, N_{12})$  は、 $N$ ,  $C$ , 及び  $N_{12}$  が一定であるような状態の総数である。 $k$  はボルツマン定数である。更に  $N_{12}$  に関して

$$N_{12} \cong \langle N_{12} \rangle = 4NC(1 - C) \quad (2-6)$$

のように単純平均に置き換えられるとすると

$$\sum_{\{N_{12}\}} g(N, C, N_{12}) = \frac{N!}{(CN)! [(1 - C)N]!} \quad (2-7)$$

が導かれる。ゆえに(2-5)に(2-6)(2-7)を代入して得られる分配関数に対するエネルギーは、

(2-8)

$$F = -kT_m \ln Z(C, T_m) = NkT_m [\alpha C(1-C) + C \ln C + (1-C) \ln(1-C)]$$

で与えられる。ここで  $\alpha$  は、

$$\alpha = 4 \phi_{\text{eff}} / kT_m \quad (2-9)$$

と定義されている。パラメータ  $C$  に対する自由エネルギーの変化は、[Fig. 4] に示されている。極値条件から、自由エネルギーを最小にする比率  $C$  は、これを  $C^*$  とすると、

$$\begin{cases} \alpha > \alpha_c \text{ のとき} & C^* \approx 0, 1 \\ \alpha < \alpha_c \text{ のとき} & C^* = 0.5 \end{cases} \quad (2-10)$$

である。ただし、 $\alpha_c$  は、 $F$  の最大値と最小値が一致する、 $\alpha$  の臨界値で  $\alpha_c = 2$  と与えられる。(2-10)の結果から、 $\alpha > \alpha_c$  の場合、 $C^* = 0$ 、あるいは1で、完全に面の上を solidlike atom で埋めているか、逆に完全に liquidlike atom で埋めているかを示している。つまり、このとき、結晶面は、滑らかな面が、安定な状態として実現していることがわかる。一方、 $\alpha < \alpha_c$  の場合には、 $C^* = 0.5$  すなわち、solidlike atom と liquidlike atom が同じ比率で、面の上に散在

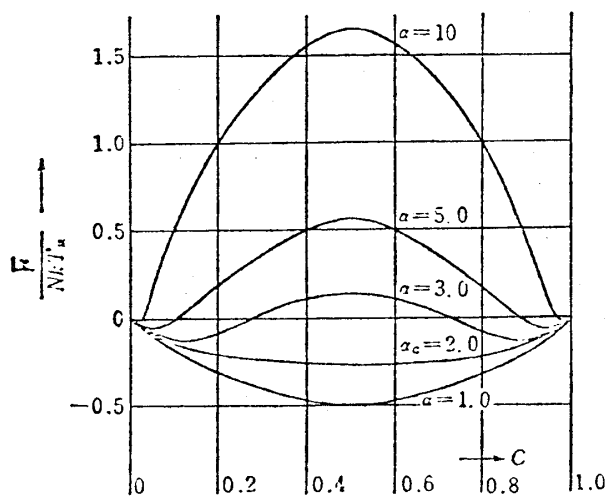


Fig. 4 自由エネルギーと Solid like atom の比率  $C$  との関係

K. A. Jackson<sup>4)</sup> (1958) から引用

吉田宇一

しており、非常に荒れた結晶面が、安定な状態として実現していることがわかる。また [Fig.4] から、結晶の成長過程について考えると、 $C$ が0から1に進むに従って、 $\alpha > \alpha_c$  の滑らかな界面の場合には、何らかの熱励起を必要とする沿面成長が考えられる。 $\alpha < \alpha_c$  である荒れた界面では、第一節でも述べたように、連続的に成長が進む付着成長を考えるのが実情に合うが、[Fig. 4] では、この場合も熱励起型の成長過程を行なう様に見える。この描像をもっと明確にするためには、界面が一層だけでなく、多くの層に互っている場合を考える必要がある。次の節で、その問題を取り上げる。

### 第三節 多準位模型<sup>5)</sup>

solidlike atom liquidlike atom の2種に区別するのは、第二節と同じであるが、ここでは、[Fig. 5] に示されている様に、無限個の層を考え、 $-\infty$ から、 $+\infty$ まで、番号をつける。 $n$  番目の層の solidlike atom の比率を、 $C_n (0 \leq C_n \leq 1)$  とする。また、下層の極限では、完全に固相、上層の極限では、完全に液相になっているものとして、境界条件を、

$$C_{-\infty} = 1, \quad C_{+\infty} = 0 \quad (3-1)$$

とする。さらに、エネルギー的に不利な張り出し ( overhang ) を禁じて、

$$C_n \geq C_{n+1} \quad (3-2)$$

とする。

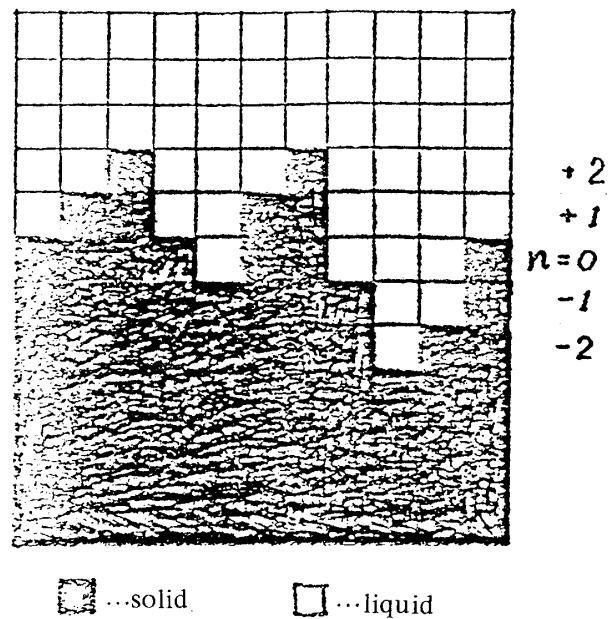
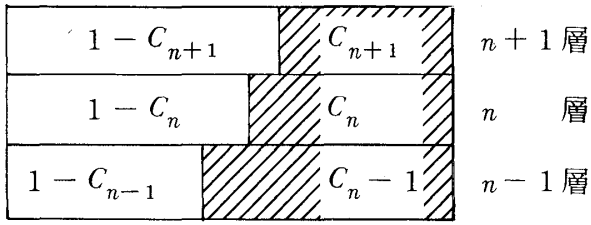


Fig. 5a 多準位模型の固相・液相界面の図



左図を参考にすれば、分るように、 $n$ 層と $n-1$ 層、及び $n+1$ 層との相互エネルギー、また $n$ 層内の相関エネルギーは、次式のように表わされる。

Fig. 5b 層間の模式図

$$E_{n, n-1} = \frac{N}{2} [C_n \epsilon_{11} + (1 - C_{n-1}) \epsilon_{22} + (C_{n-1} C_n) \epsilon_{12}] \quad (3-3a)$$

$$E_{n, n+1} = \frac{N}{2} [C_{n+1} \epsilon_{11} + (1 - C_n) \epsilon_{22} + (C_n - C_{n+1}) \epsilon_{12}] \quad (3-3b)$$

$$E_{n, n} = N_{11, n} \epsilon_{11} + N_{22, n} \epsilon_{22} + N_{12, n} \epsilon_{12} \quad (3-3c)$$

ここで、 $N_{11, n}$ ,  $N_{22, n}$ ,  $N_{12, n}$  は、各々  $n$  番目の層における最近接対のうち、(solid-solid) 対, (liquid-liquid) 対, (solid-liquid) 対であるものの個数である。これらについては、

$$N_{11, n} = 2NC_n - N_{12, n}/2$$

$$N_{22, n} = 2N(1 - C_n) - N_{12, n}/2 \quad (3-4)$$

が成り立つ、但し、配位数（隣の格子点の数） $z$  は、正方格子を考えて、 $z = 4$  とした。これを用いると

$$E_{n, n} = 2NC_n \epsilon_{11} + 2N(1 - C_n) \epsilon_{22} + N_{12, n} w \quad (3-5)$$

$$w \equiv \epsilon_{12} - (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})/2 \quad (3-6)$$

と書くことができる。従って系のエネルギーは、

$$\begin{aligned} E(N, C_n, N_{12, n}) &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (E_{n, n-1} + E_{n, n} + E_{n, n+1}) \\ &= N \left\{ w + 3 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [\epsilon_{22} + (\epsilon_{11} - \epsilon_{22}) C_n] \right\} + w \sum_{n=-\infty}^{+\infty} N_{12, n} \end{aligned} \quad (3-7)$$

となる。

これから分配関数は、次式で与えられる

$$Z(N, C_n, T) = \sum_{\{N_{12,n}\}} e^{-\frac{E}{kT}} = (j_1)^{N \sum_{-\infty}^{\infty} C_n} (j_2)^{N \sum_{-\infty}^{\infty} (1-C_n)} e^{-\frac{N}{kT} \{w + 3 \sum_{-\infty}^{\infty} [\epsilon_{22} + (\epsilon_{11} - \epsilon_{22}) C_n]\}} \\ \times \sum_{\{N_{12,n}\}} g(N, C_n, N_{12,n}) e^{-\frac{w}{kT} \sum N_{12,n}} \quad (3-8)$$

ここで  $\sum_{\{N_{12,n}\}}$  は, solid atom, liquid atom の様々な並べ方について, 加え合わせることを意味する。また,  $j_1, j_2$  は, solidlike, liquidlike atom に関して,  $N_{12,n}$  のとり方には依らない部分を表す。更に  $g(N, C_n, N_{12,n})$  は, 面内の格子点の数  $N, C_n, N_{12,n}$  が一定であるような状態の総数である。今, solidlike atom, liquidlike atom の各々の化学ポテンシャルとして

$$\mu_1 = 3 \epsilon_{11} - kT \ln j_1 \quad (3-9)$$

$$\mu_2 = 3 \epsilon_{22} - kT \ln j_2$$

を定義すると, (3-8) 式は,

$$Z(N, C_n, T) = Z_0 \cdot Z_1 \exp\left\{-N \Delta \mu \left[ \sum_{-\infty}^0 (1 - C_n) - \sum_1^{\infty} C_n \right] / kT \right\} \quad (3-10)$$

のように書き表わされる。

ここで

$$\Delta \mu = \mu_2 - \mu_1 \quad (3-11)$$

$$Z_0 = \exp\left(-\frac{N}{kT} \left[ \mu_1 \sum_{-\infty}^0 1 + \mu_2 \sum_1^{\infty} 1 + w \right] \right) \quad (3-12)$$

$$Z_1 = \sum_{\{N_{12,n}\}} g(N, C_n, N_{12,n}) \exp\left(-\frac{w}{kT} \sum_{-\infty}^{\infty} N_{12,n}\right) \quad (3-13)$$

を用いた。(3-13) 式を計算するにあたって, 第  $n$  面における, solid-liquid の最近接対の総数  $N_{12,n}$  を, その平均値

$$N_{12,n} \simeq \langle N_{12,n} \rangle = z N C_n (1 - C_n) = 4 N C_n (1 - C_n) \quad (3-14)$$

によって代用する。これは磁性理論における分子場近似に相当している。この結果を用いれば, (3-13) 式は



$$\begin{aligned}
Z_1 &= \exp\left(-\frac{w}{kT} \sum_{-\infty}^{\infty} \langle N_{12,n} \rangle\right) \sum_{\{N_{12,n}\}} g(N, C_n, N_{12,n}) \\
&= \exp\left(-\frac{4w}{kT} \sum_{-\infty}^{\infty} C_n (1 - C_n)\right) \sum_{\{N_{12,n}\}} g(N, C_n, N_{12,n}) \quad (3-15)
\end{aligned}$$

で与えられる。また容易にわかるように、

$$\begin{aligned}
\sum_{\{N_{12,n}\}} g(N, C_n, N_{12,n}) &= \prod_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(NC_n)!}{(NC_{n+1})! [N(C_n - C_{n+1})]!} \\
&= \prod_n \frac{N!}{[N(C_n - C_{n+1})]!} \quad (3-16)
\end{aligned}$$

となる。

これは張り出しを禁ずる条件から得られる。

(3-12)式は、 $n=0$ 番目の層を境界として、上下にはっきりと固相、液相に分かれている状態を原点にとって、系の自由エネルギーを求めると、

$$F = -kT \ln \frac{Z}{Z_0} = N \Delta \mu \left[ \sum_{-\infty}^0 (1 - C_n) - \sum_1^{\infty} C_n \right] - kT \ln Z_1 \quad (3-17)$$

であるから、(3-15)を代入すれば、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
\frac{F}{NkT} &= \beta \left[ \sum_{-\infty}^0 (1 - C_n) - \sum_1^{\infty} C_n \right] + r \sum_{-\infty}^{\infty} C_n (1 - C_n) \\
&\quad + \sum_{-\infty}^{\infty} (C_n - C_{n+1}) \ln(C_n - C_{n+1}) \quad (3-18)
\end{aligned}$$

$$\text{ただし、} \beta \equiv \Delta \mu / kT, \quad r \equiv 4w / kT \quad (3-19)$$

と定義する、Temkin<sup>5)</sup>は、この自由エネルギーの表式を用いて、固相・液相界面の性質について調べた。

まず、極値条件 ( $dF/dC_n = 0$ ) から、

$$\frac{C_n - C_{n+1}}{C_{n-1} - C_n} = e^{2rC_n - r + \beta} \quad (3-20)$$

境界条件として、(3-1)から

$$C_{-\infty} = 1, \quad C_{+\infty} = 0 \quad (3-21)$$

が得られる。この漸化式を二つの場合に分けて考察する。

(i)  $T = T_m$  (融点) のとき、 $\beta = \frac{1}{kT} (\mu_2 - \mu_1) = 0$  である。このとき、(3-20), (3-21)

吉田宇一

は、次のように書き直される。

$$\frac{C_n - C_{n+1}}{C_{n-1} - C_n} = e^{2rC_n - r} \quad (3-22)$$

$$C_{-\infty} = 1, \quad C_{+\infty} = 0 \quad (3-23)$$

$Z_n = 2rC_n - r$ とおくと、これは次の式と同等である。

$$\left. \begin{aligned} Z_{n+1} &= Z_n - (Z_0 - Z_1) e^{\sum_{k=1}^n Z_k} \\ Z_{-(n+1)} &= Z_{-n} + (Z_0 - Z_1) e^{\sum_{k=0}^n Z_{-k}} \\ Z_{+\infty} &= r, \quad Z_{-\infty} = -r \end{aligned} \right\} (3-24)$$

これから、2つの解の存在が分る。

$$1. \quad Z_0 = -Z_1, \quad Z_{-1} = -Z_2 \dots \dots \text{etc}$$

$$(\text{or, } C_0 = 1 - C_1, \quad C_{-1} = 1 - C_2 \dots \dots)$$

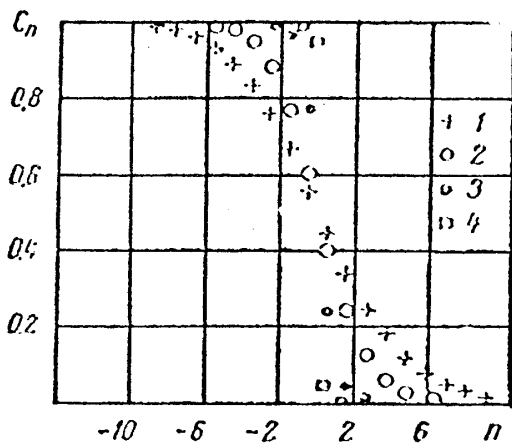
$$2. \quad Z_0 = 0, \quad Z_{-1} = -Z_{+1}, \quad Z_{-2} = -Z_2 \dots \dots \text{etc}$$

$$(\text{or, } C_0 = 1/2, \quad C_1 = -C_{-1}, \quad C_2 = -C_{-2} \dots \dots)$$

[Fig. 6] には、比率  $C_n$  と層番号  $n$  との関係が、示されている。これは、解2をプロットしたものである。 $n=0$ における接線の傾きから、固液界面の大体の厚みが分かる。これによれば、 $r$ が大きいほど、界面は、境界のはっきりした、滑らかなものになっている。また数値計算によって、各々の解1, 2が自由エネルギーにどう寄与するかは [Fig. 7] に示す。グラフから分るように、解1が、 $F_{\min}$ を、解2が、 $F_{\max}$ を与える。これは、固液界面の中心が、実際の格子面の位置と一致するとき(解2)、 $F_{\max}$ となってエネルギー的に不安定であることが分る。また第二節の二準位模型の場合と同じように、 $r$ が、 $r > r_0 (= 2.5)$ のとき、極大・極小が存在し、 $r < r_0$ のときに自由エネルギーの極大・極小は一致する。ただし、[Fig. 4] のように、周期構造が、どうなっているか、ここでは明確ではない。次に、結晶成長が進む、過冷却の場合を考察する。

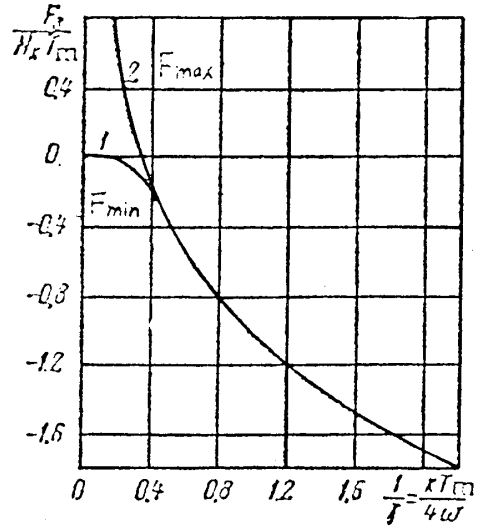
(ii)  $T < T_m$ のとき  $\beta > 0$ である場合

$\beta > 0$ から、このとき、(i)で得られる自由エネルギーに対して、それを減少させるよう



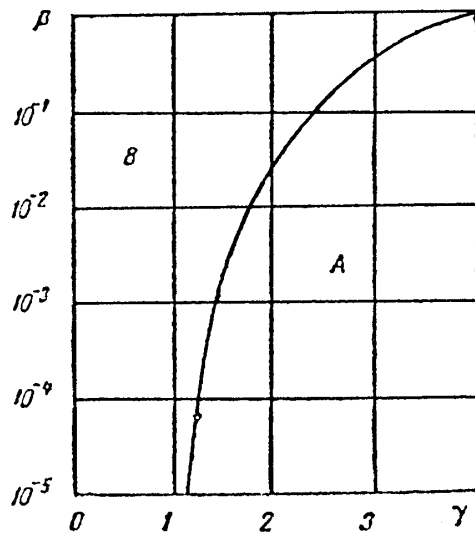
Concentration distribution of "solid" atoms  $C_n$  producing a minimum of the free energy of the system for certain values of parameter  $\gamma=4w/kT_m$ :  
 1)  $\gamma=0.446$ ; 2) 0.769; 3) 1.889; 4) 3.310.

Fig. 6  
 solid atom の比率  $C_n$  と  $n$  の関係



Changes in free energy of the system on formation of a rough separation boundary instead of a smooth one corresponding to the two solutions of Eq. (23): 1) solution 1; 2) solution II.

Fig. 7  
 自由エネルギーと、界面の roughness ( $\frac{1}{\gamma}$ ) との関係  
 D. E. Temkin <sup>5)</sup> (1966)



Curve dividing the region of positive values of parameters  $\beta$  and  $\gamma$  into two subregions.

Fig. 8  $\beta = \frac{\Delta \mu}{kT}$  と  $r = \frac{4w}{kT}$  の関係  
 領域 A では, lateral growth,  
 領域 B では, adhesive growth. が予想される。  
 D. E. Temkin <sup>5)</sup> (1966)

に、バイアスがかかる。 $\beta$ が、ある程度大きい場合には、自由エネルギーの極大・極小が現れる周期構造をこわして、単調減少になると考えられる。条件式(3-20),(3-21)の解の存在は、 $\beta$ と $r$ によって決められる。[Fig.8]に数値計算の結果が表わしてある。領域Bでは、固相・液相が共存する安定解はない。ここでは連続的 solid atomが、付着しながら、結晶成長していく。一方領域Aでは、極大値、極小値が存在し、熱励起型の沿面成長を行うと予想される。

#### 第四節 連続体模型

これまでの議論では、層の結晶度を表わす $C_n$  (order-parameter)は、discreteだったので、数値的に解かなければならなかった。この節では、これに連続体近似を用いることによって、解析的に取り扱う。その結果、界面の描像が、明確になる。更に強磁性体に現れる磁壁と界面との類推が成立ち、磁壁の移動<sup>6)</sup>の問題として研究する。連続体模型を、固相・液相界面に最初に適用した Cahn<sup>2)</sup>との比較を、Appendix Aで取り上げる。

第三節の(3-18)から出発する。

$$\frac{F}{NkT} = \beta \left[ \sum_{-\infty}^0 (1 - C_n) - \sum_1^{\infty} C_n \right] + r \sum_{-\infty}^{\infty} C_n (1 - C_n) + \sum_{-\infty}^{\infty} (C_n - C_{n+1}) \ln(C_n - C_{n+1}) \quad (4-1)$$

今便宜上、変数を次のように置換する。

$$C_n = (1 + \sigma_n) / 2 \quad (-1 \leq \sigma_n \leq 1) \quad (4-2)$$

従って、最下層では、完全に固相、最上限では、完全に液相になっている条件は、

$$\sigma_{-\infty} = 1 \quad , \quad \sigma_{+\infty} = -1 \quad (4-3)$$

で表わされる。

また(4-1)式は、次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} \frac{F}{NkT} = \text{const.} - \frac{\beta}{2} \sum_{-\infty}^{\infty} \sigma_n + \frac{r}{4} \sum_{-\infty}^{\infty} (1 - \sigma_n^2) \\ + \frac{1}{2} \sum_{-\infty}^{\infty} (\sigma_n - \sigma_{n+1}) \ln \frac{1}{2} (\sigma_n - \sigma_{n+1}) \end{aligned} \quad (4-4)$$

ただし、 $\text{const} = \beta \left( \sum_{-\infty}^0 1 - \sum_1^{\infty} 1 \right) / 2$ で、これは、自由エネルギー $F$ の原点をずらすだけなので、以下省略する。ここでパラメータ $\sigma_n$ の suffix  $n$ を連続変数にしよう。すなわち、

$$\sigma_n = \sigma(na) = \sigma(z)$$

$$\sigma_{n+1} = \sigma(na + a) = \sigma(z + a)$$

$a$  は格子定数,  $z$  は座標を表わす。したがって,

$$\sigma_n - \sigma_{n+1} \simeq -a \frac{d}{dz} \sigma(z) \equiv -a \sigma_z \quad (4-5)$$

と書ける。小文字の suffix は、その文字に関する微分を示す。不連続変数の関数を、連続変数の関数に置換するには、ポアソン和の公式

$$\sum_{-\infty}^{\infty} y(na) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} y(z) dz + \frac{2\sqrt{2\pi}}{a} \sum_{s=1}^{\infty} Y\left(\frac{2\pi s}{a}\right) \quad (4-6)$$

が有用である。ただし,

$$Y\left(\frac{2\pi s}{a}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} y(z) \cos\left(\frac{2\pi s z}{a}\right) dz \quad (4-7)$$

である。

そこで今、(4-6)式の右辺第一項のみを用いる第零近似では、(4-4)式は、次のように書き換えられる。

$$\frac{F}{NkT} = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ -\frac{\beta}{2} \sigma + \frac{r}{4} (1 - \sigma^2) - \frac{a}{2} \sigma_z \ln\left(-\frac{a}{2} \sigma_z\right) \right] \quad (4-8)$$

(4-8)を minimize することにより、 $\sigma(z)$  の安定解を求めよう。このため、(4-8)の変分をとると、

$$\frac{\delta F}{NkT} = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ -\frac{\beta}{2} - \frac{r}{2} \sigma + \frac{a}{2} \frac{d}{dz} \left( \ln\left(-\frac{a}{2} \sigma_z\right) \right) \right] \delta \sigma \quad (4-9)$$

で与えられる。解は  $[ ] = 0$  で決まる。先ず、 $T = T_m$  (融点) のとき、固相・液相両相の化学ポテンシャルは等しいとして  $\beta = 0$  である。従って

$$-\frac{r}{2} \sigma + \frac{a}{2} \frac{d}{dz} \ln\left(-\frac{a}{2} \sigma_z\right) = 0 \quad (4-10)$$

が導かれる。境界条件として

$$\left. \begin{array}{l} z = -\infty \quad \sigma(z) = 1, \quad \sigma_z = 0 \\ z = +\infty \quad \sigma(z) = -1, \quad \sigma_z = 0 \end{array} \right) \quad (4-11)$$

を用いる。これは両端で、完全に固相・液相になっているとして、その両端では、 $\sigma(z)$  は、

吉田宇一

ほとんど変化しないという条件である。

方程式(4-10), (4-11)の解は, 次式で与えられる。

$$\sigma(z) = -\tanh \frac{r}{2a} (z - \delta) \quad (\delta \text{は任意の定数}) \quad (4-12)$$

この結果を  $a=1$ ,  $\delta=0$  にとったとき, 図示したのが [Fig. 9] である。第三節で指摘したように,  $z=0$  における接線の傾きから, 固液界面のおよその厚み  $d$  を求めると,  $d=4/r$  が得られる。これは, 数値的に解いた場合とほぼ一致している。 $r$  が小さい物質ほど, 界面は何層にもわたって, 荒れた状態になっている。言い換えれば,  $r=4w/kT_m$  から, 多くの金属結晶のように, 融点が高い程, 凹凸の激しい界面をつくっていることが分かる。また(4-12)の結果は, 第三節の中で得られた解1, 2を共に含んでいる。これを使って, 自由エネルギー  $F$  を求めると, ポアソン和の公式(4-6)の第一項だけを取り上げた, 第零近似では,

$$\frac{F}{NkT_m} = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ \frac{r}{4} (1 - \sigma^2) - \frac{a}{2} \sigma_z \ln \left( -\frac{a}{2} \sigma_z \right) \right] = \ln r - 1 \quad (4-13)$$

が導かれる。これは,  $\delta=0$ ,  $\delta \neq 0$  に関係なく,  $F$  は unique に決まる。つまり, 第三節の [Fig. 7] のように,  $F$  に極大・極小は現れない。しかしながら, ポアソン和の公式(4-6)の第2項を考慮すると, 事情は異なる。

(4-6)式の第二項から, 今, それから得られる自由エネルギー  $F$  への寄与を  $\Delta F$  と書くと,

$$\frac{\Delta F}{NkT_m} = \frac{2}{a} \sum_{s=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ \frac{r}{4} (1 - \sigma^2) - \frac{a}{2} \sigma_z \ln \left( -\frac{a}{2} \sigma_z \right) \right] \cos \frac{2\pi s z}{a} \quad (4-14)$$

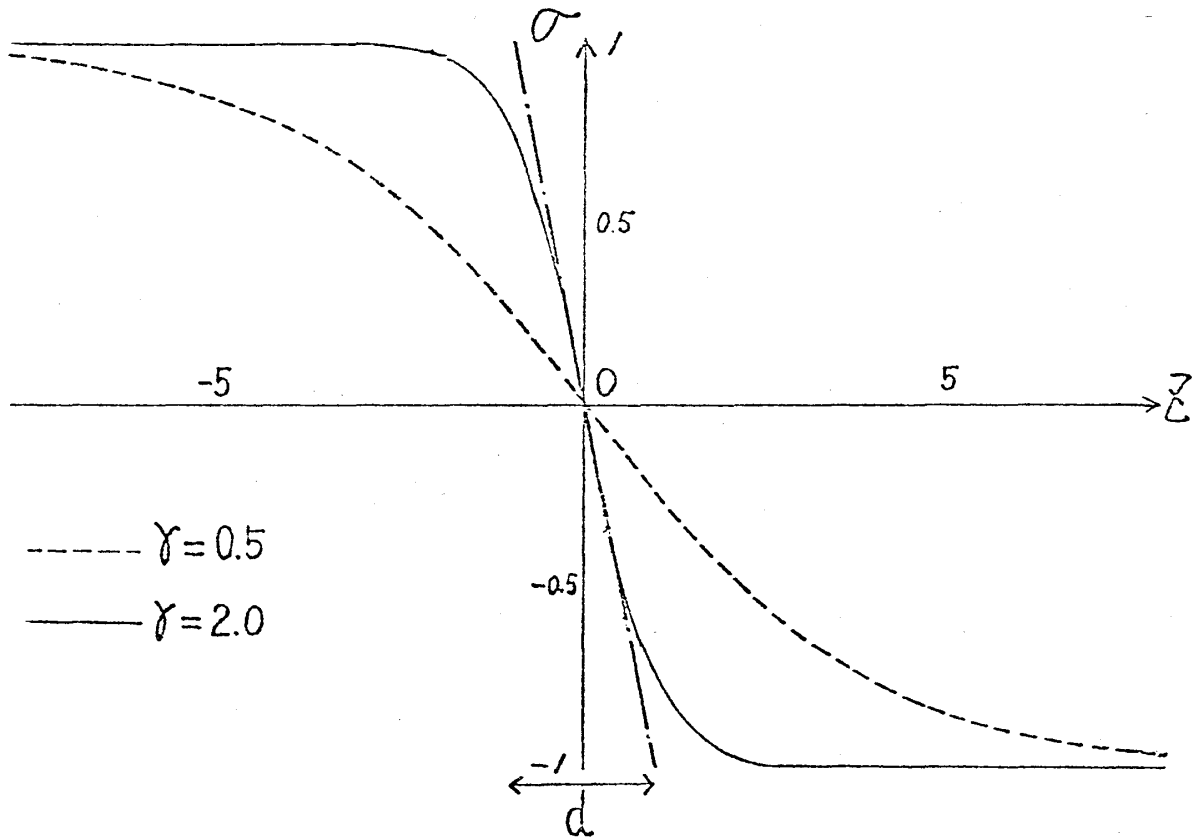
(4-12)式を代入すると

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma(z) = -\tanh \frac{r}{2a} (z - \delta) \\ \sigma_z = -\frac{r}{2a} (1 - \sigma^2) = -\frac{r}{2a} \operatorname{sech}^2 \frac{r}{2a} (z - \delta) \end{array} \right.$$

を用いて,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{NkT_m} = \frac{2}{a} \sum_{s=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dz \cdot \frac{r}{4} \operatorname{sech}^2 \frac{r}{2a} (z - \delta) & \left[ 1 + \ln \left[ \frac{r}{4} \left( 1 - \tanh^2 \frac{r}{2a} (z - \delta) \right) \right] \right] \\ & \times \cos \frac{2\pi s z}{a} \end{aligned}$$

が, 導かれる。 $(z - \delta) \rightarrow z$  と置き直せば,



$z=0$  の接線を引くことにより  $d = \frac{4}{r}$  を得る  
 $d$  は界面の厚さを表す  
 $r=2$  のとき  $d=2$   
 $r=0.5$  "  $d=8$

Fig. 9  $\sigma(z) = -\tanh \frac{r}{2} z$  の変化

$$\frac{\Delta F}{NkT_m a} = \frac{2}{a} \sum_{s=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dz \cdot \frac{r}{4} \operatorname{sech}^2 \frac{r}{2a} z \left\{ 1 + \ln \frac{r}{4} + \ln \left( 1 - \tanh^2 \frac{r}{2a} z \right) \right\} \cos \frac{2\pi s(z+\delta)}{a}$$

$$= \frac{2}{a} \sum_{s=1}^{\infty} \left[ A_s \cos \frac{2\pi s\delta}{a} - B_s \sin \frac{2\pi s\delta}{a} \right] \quad (4-15)$$

が得られる。ただし、

$$A_s = \frac{r}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dz \cdot \operatorname{sech}^2 \frac{r}{2a} z \left\{ 1 + \ln \frac{r}{4} \left( 1 - \tanh^2 \frac{r}{2a} z \right) \right\} \cos \frac{2\pi s z}{a} \quad (4-16a)$$

$$B_s = \frac{r}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dz \cdot \operatorname{sech}^2 \frac{r}{2a} z \left\{ 1 + \ln \frac{r}{4} \left( 1 - \tanh^2 \frac{r}{2a} z \right) \right\} \sin \frac{2\pi s z}{a} \quad (4-16b)$$

で与えられる。

この結果から、 $\delta (\neq 0)$  のために、自由エネルギー  $F$  に周期構造が現れる。(4-15)を計算すると、(4-16b)は、奇関数の積分である。よって、それは0となることがわかる。従って

吉田宇一

$A_s$  だけを考えればよい。 $A_s$  を計算するのに、

$$\ln(1 - \tanh^2 \frac{r}{2a} z) \simeq - \tanh^2 \frac{r}{2a} z$$

のように近似すると、結果は、

$$A_s = \frac{4\pi^2 a s}{3r} \left(1 + \frac{3}{2} \ln \frac{r}{4} + \frac{4\pi^2 s^2}{r^2}\right) \operatorname{cosech}\left(\frac{2\pi^2 s}{r}\right) \quad (4-17)$$

となる。ゆえに、ポアソン和公式から得られる自由エネルギーは、

$$\frac{F}{NkT_m} = (\ln r - 1) \left[1 + \frac{8\pi^2}{3r(\ln r - 1)} \sum_{s=1}^{\infty} s \left(1 + \frac{3}{2} \ln \frac{r}{4} + \frac{4\pi^2 s^2}{r^2}\right) \operatorname{cosech}\left(\frac{2\pi^2 s}{r}\right) \cos\left(\frac{2\pi s \delta}{a}\right)\right] \quad (4-18)$$

で与えられる。今  $s=1$  だけを計算して、 $d=4/r$  が、大きいところで近似すると

$$\frac{F}{NkT_m} = (\ln r - 1) \left[1 + 2\pi^2 d \left(1 - \frac{\pi^2 d^2}{6 \ln d}\right) e^{-\frac{\pi^2 d}{2}} \cos \frac{2\pi \delta}{a}\right] \quad (4-19)$$

が導かれる。この結果を図示したのが [Fig. 10] である。これから分るように、 $\delta=0$  で、 $F_{\max}$ 、 $\delta=\frac{a}{2}$  で  $F_{\min}$  を与えること、また  $r$  が小さい、 $d$  が大きいとき、 $F_{\max}$  と  $F_{\min}$  の差は、無限小であることが読みとれる。これによって、(4-19)式は、第三節の、[Fig. 7] に、厳密に対応するものではないが、その図の定性的な説明を与える。また、自由エネルギー  $F$  を最小にする、界面の中心と実際の格子面とのずれ（相対的位置）は、 $(a/2)$  であることが分かる。

次に過冷却の場合を考えてみよう。 $T < T_m$  のとき、 $\beta > 0$  である。この場合の自由エネルギーの変化を、模式的に表わしたのが、[Fig. 11] である。バイアス  $\beta$  が小さい場合、自由エネルギー  $F$  の周期構造は保たれる。この際、一層一層、結晶面が完成していくためには、熱励起を必要とするので、沿面成長過程が、行なわれると考えてよい。同様に、 $r$  が大きく、固相・液相の界面が、はっきりしている材料では、自由エネルギーの極大・極小は、(4-19) から、非常に差があるので、バイアス  $\beta$  が、かかる時、沿面成長を行う。一方、バイアス  $\beta$  が大きい時、 $F$  の周期構造は、こわれてなだらかになり、ほとんど単調減少関数になる。この際は、連続的な成長が考えられる。つまり、 $r$  が小さく、界面の厚み  $d$  が大きいとき、(4-19)、[Fig. 10] からわかるように、 $F$  の極大・極小の差はほんの微小になる。したがってバイアス  $\beta$  が、少し働くと、固相・液相の界面は、荒れた凹凸の激しい構造を保ちながら、付着成長過程をへて、結晶ができていく。

ここでは、後者の荒れた界面に話を限って、界面の移動、つまり、結晶の成長速度について



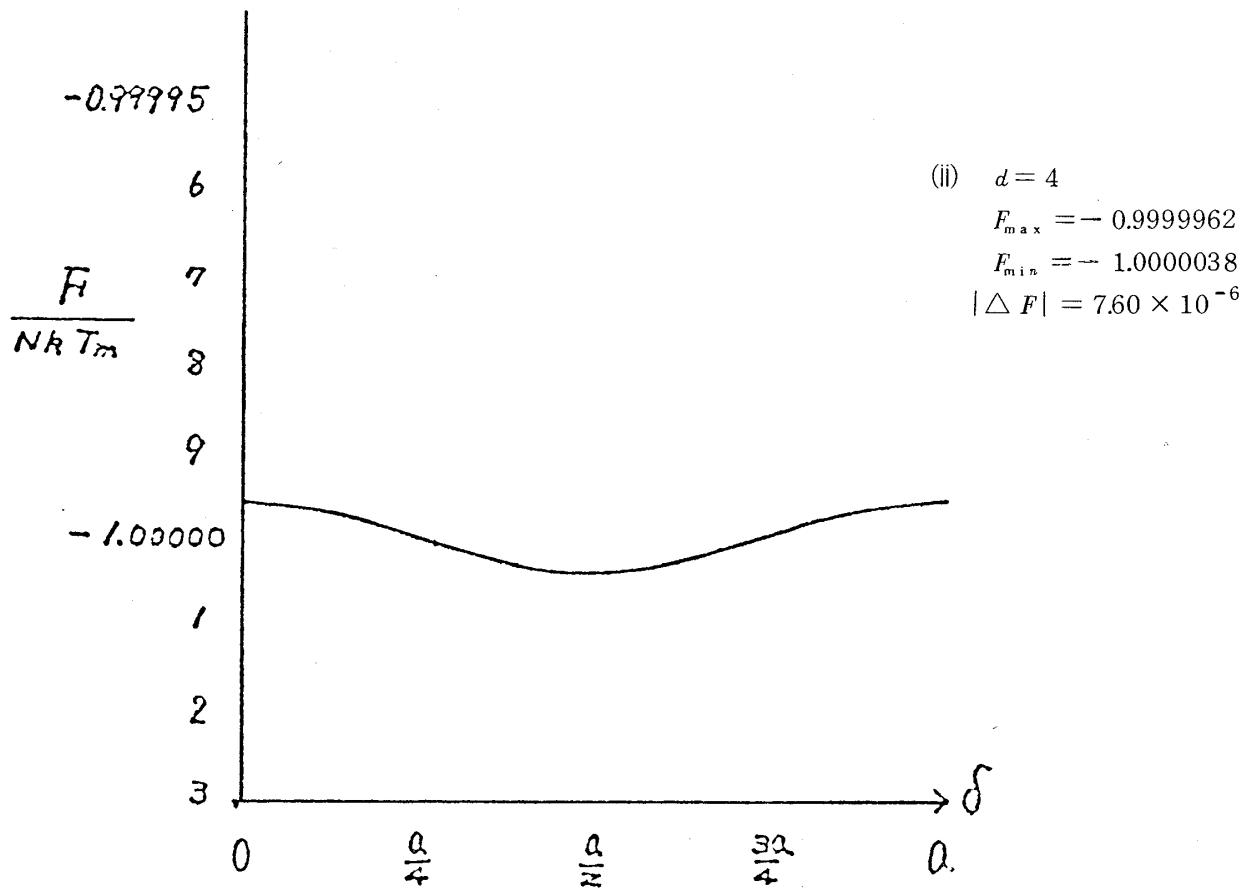
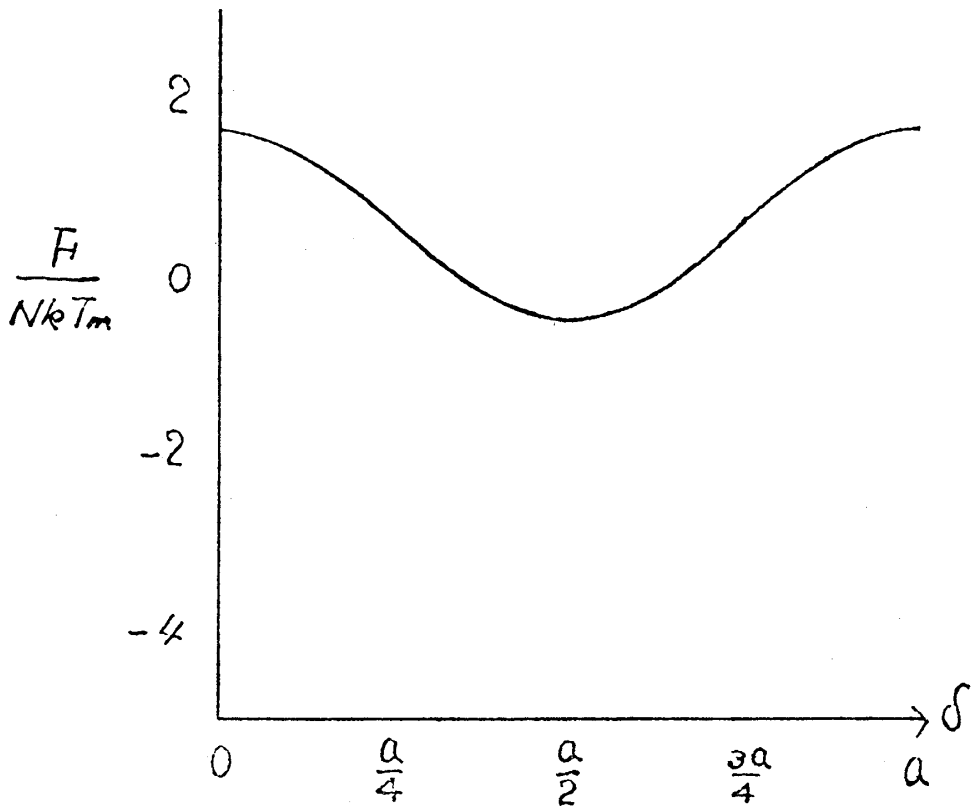


Fig. 10 自由エネルギーの変化

吉田宇一

考察してみよう。このとき、固液界面の層の厚さ  $d$  は、大きいので、自由エネルギーの表式は、第0近似、(4-8)式を用いて十分である。

$$\frac{F}{NkT} = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ -\frac{\beta}{2} \sigma + \frac{r}{4} (1 - \sigma^2) - \frac{a}{2} \sigma_z \ln \left( -\frac{a}{2} \sigma_z \right) \right] \quad (4-8)$$

$\sigma(z, t)$  の時間変化を与える式として、conventional theory を採用すると、

$$\frac{d}{dt} \sigma(z, t) = - \frac{\delta F}{\delta \sigma} \quad (4-20)$$

である。変分計算を実行すれば、

$$\frac{d}{dt} \sigma(z, t) = \beta + r \sigma(z, t) - a \frac{d}{dz} \ln \left( -\frac{a}{2} \frac{d}{dz} \sigma(z, t) \right) \quad (4-21)$$

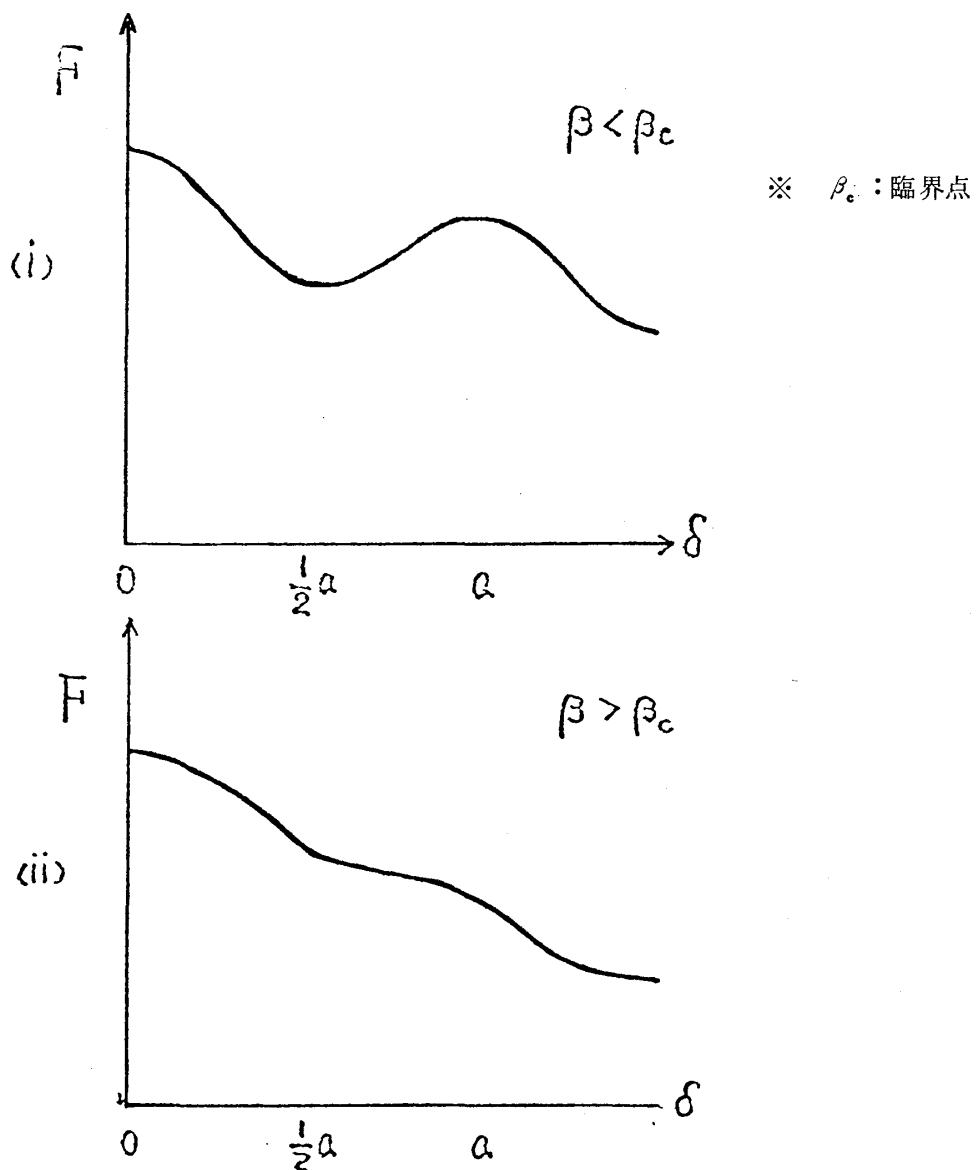


Fig. 11 過冷却のときの自由エネルギーの変化

が導かれる。(4-21)を変形する。先ず変数 $(z, t)$ を動座標 $u = z - vt$ に変換すれば、(4-21)式は、次のように書き換えられる。

$$a\sigma_{uu} - r\sigma\sigma_u - v(\sigma_u)^2 - \beta\sigma_u = 0 \quad (4-22)$$

ただし、 $\sigma_u$ は、 $d\sigma/du$ を表わす。これを解くために、

$$\sigma(u) = \sigma_0(u) + \psi(u) \quad (4-23)$$

とおく。

ただし、 $\sigma_0(u)$ は、定常解

$$\sigma_0(u) = -\tanh \frac{r}{2a} u \quad (4-24)$$

を表わす。 $\psi(u)$ は、その定常解からの微小なずれを表わす。

(4-23)式を、(4-22)式に代入する。バイアス $\beta$ を微小とみなすと、速度 $v$ 、及び $\psi$ は、 $\beta$ の1次と考えてよいから、 $\beta\psi(u)$ 、 $v\psi(u)$ 、などは無視してよい。従って、

$$a\psi_{uu} - r\sigma_0\psi_u - r(\sigma_0)_u\psi = v(\sigma_0)_u^2 + \beta(\sigma_0)_u + r\sigma_0(\sigma_0)_u - a(\sigma_0)_{uu} \quad (4-25)$$

が導かれる。これは、

$$\left. \begin{aligned} (\sigma_0)_u &= -\frac{r}{2a}(1 - \sigma_0^2) \\ (\sigma_0)_{uu} &= -\frac{r^2}{2a^2}\sigma_0(1 - \sigma_0^2) \end{aligned} \right\} \quad (4-26)$$

を用いると、

$$a\psi_{uu} - r\sigma_0\psi_u + \frac{r^2}{2a}(1 - \sigma_0^2)\psi = \frac{vr^2}{4a^2}(1 - \sigma_0^2)^2 - \frac{\beta r}{2a}(1 - \sigma_0^2) \quad (4-27)$$

のように書き改められる。

ここで更に、変数を $u$ から、 $\sigma_0$ に変換する。その際、次のような関係に注意すれば

$$\left. \begin{aligned} \psi_u &= -\frac{r}{2a}(1 - \sigma_0^2) \frac{d}{d\sigma_0} \psi \\ \psi_{uu} &= \frac{r^2}{4a^2}(1 - \sigma_0^2)^2 \frac{d^2}{d\sigma_0^2} \psi - \frac{r^2}{2a^2}\sigma_0(1 - \sigma_0^2) \frac{d}{d\sigma_0} \psi \end{aligned} \right\} \quad (4-28)$$

(4-27)式は、次の様に変形される。

吉田字一

$$\frac{r^2}{2a} (1 - \sigma_0^2)^2 \frac{d^2}{d\sigma_0^2} \psi + \frac{r^2}{2a} (1 - \sigma_0^2) \psi = \frac{v r^2}{4a^2} (1 - \sigma_0^2)^2 - \frac{\beta r}{2a} (1 - \sigma_0^2) \quad (4-29)$$

右辺を、界面の中心の近傍  $\sigma_0 = 0$  に近似すると

$$(1 - \sigma_0^2) \frac{d^2}{d\sigma_0^2} \psi + 2\psi = \frac{v}{a} (1 - \sigma_0^2) - \frac{2\beta}{r} \simeq \frac{v}{a} - \frac{2\beta}{r} \quad (4-30)$$

となる。そして、両端、つまりつまり完全に固相、液相が実現している所では、ほとんど定常解からのずれはないとして、次の様に境界条件を与える。

$$\begin{cases} \sigma_0 = 1 \text{ のとき} & \psi(\sigma_0) = 0 \\ \sigma_0 = -1 \text{ のとき} & \psi(\sigma_0) = 0 \end{cases} \quad (4-31)$$

微分方程式 (4-30) が、境界条件 (4-31) のもとに、解けるための必要十分条件から、

$$v = \frac{2a}{r} \beta \quad (4-32)$$

が導かれ、界面の移動速度は、バイアス  $\beta$  と、固液界面の層の厚さに比例している。(4-32) は、Appendix B で、証明する。

この結果は、Landau ら<sup>6)</sup> が、磁壁の移動に関して、求めた速度と同様である。その場合には、体系にかかった磁場と磁壁の厚さとの積に比例している。もともと、自由エネルギーの表式 (4-8) において、第一項は、固相・液相両相の化学ポテンシャルの差から成るバイアス、第二項は、エネルギー項、第三項は、隣接する層間の solidlike atom の比率の差を出来るだけ滑らかにしようとするエントロピー項であり、それらが、磁場によるエネルギー、異方性エネルギー、強磁性交換相互作用に対応していると考えれば、この (4-32) の結果は、理にかなったものと言える。

## 第五節 結 語

我々は、多準位模型に対して、連続体的処理を施すことにより、Temkin が、数値的に得た固相・液相界面の描像を、解析的な連続関数として表わし、界面の厚みが、何によって決まるかを定性的に示すことができた。[Fig. 9] またポアソン和の公式を用いて、自由エネルギーの最大・最小が表われる様な周期構造についても説明することができた。[Fig. 10] その得られた表式から、実際の格子面と固液界面の中心が、一致している時、自由エネルギーが最大となり、相対的に  $a/2$  ( $a$  は格子定数) だけずれている場合に、自由エネルギーが最小となることを示した。更に、界面が多層にわたって rough な状態になっている時、自由エネルギーの

最大値と最小値の差が、非常に小さいことを示し、そのことから、過冷却した場合に、ほんのわずかなバイアスで、自由エネルギーが、ほとんど単調減少になることを説明し、それに基づいて、付着成長過程の成長速度を求めることができた。〔Fig. 11〕そしてその結果から、磁壁の移動速度と界面の移動速度との類似を示し、磁壁の問題との対応を明らかにした。

問題としては、連続体模型に移行した際に、ポアゾン和の公式(4-7)式で補正項を無視して、安定解を求めたが、厳密にはこの項を考慮に入れる必要がある。またそれによって、過冷却度と界面の荒さについての関係式を導出し、〔Fig. 8〕に相当する関係について論じる問題が残っている。また実験との比較は困難ではあるが、roughnessと成長過程について言えば、多くの金属で、 $r(=zw/kT)$ は、0.6~0.8、また有機化合物では $r \gg 1$ (例えばグリセリンは $r \sim 5$ )となっており、各々、付着成長、沿面成長を示し、理論とのよい一致を示す。しかし、Zn, Al, Snでは、 $r \leq 1$ となり、界面がroughとして、付着成長が考えられるが、実験では、典型的な沿面成長を示すと報告されており、<sup>7)</sup>その意味では、 $r$ とroughness:とを単純に結びつけることには疑問が残されている。また界面の移動速度、すなわち結晶の成長速度に関しては、容易に比較は出来ない等の問題がある。

## 謝 辞

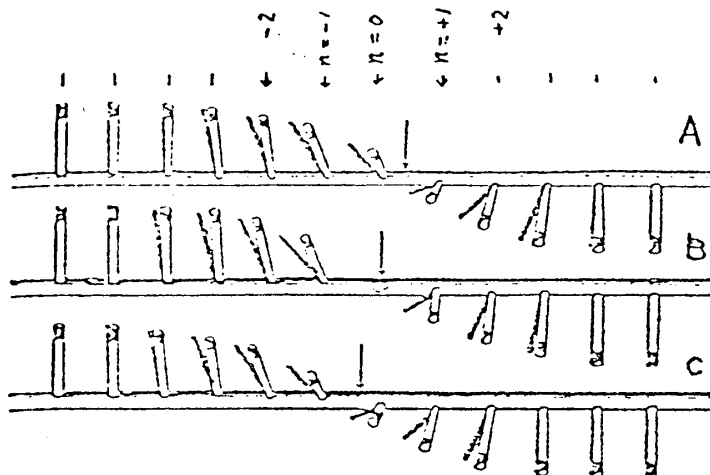
大学院に進学して以来、紆余曲折を経ながらも、今日ここに、本研究を遂行でき得たことは、他ならぬ中野藤生教授の絶え間ない御指導の賜物です。また本研究の作成にあたっては、本間重雄博士から、適切な助言と指導を仰ぎました。ここに合わせて、深く感謝の意を表わします。更に木村初男助教授をはじめとして、工業力学研究の皆様には、日頃から励ましと助言を戴き、有意義に大学院における研究を推めることができました。ここに深く感謝いたします。

## Appendix A Cahn の連続体模型<sup>2)</sup>

ここでは、彼の研究の内容を簡単に紹介し、我々の研究と比較検討する。彼は、固相・液相界面に対し、〔Fig. 12〕で示すような多数の原子層から成る磁壁内のスピンの向きの変化の問題との類推を利用した。固相の局所的な規則度を表わすパラメータ $u$ を導入して、体系の自由エネルギー $F$ は、次式で与えられるとする。

$$F = a \sum_{n=-\infty}^{\infty} \{ f(u_n) + K a^{-2} (u_n - u_{n+1})^2 \} \quad (\text{A-1})$$

ここで、 $a$ は格子定数である。{ }の第1項は、固相・液相の境界面で、一様な物質を生じさせるのに伴う自由エネルギーの増分を表す。第2項は、反対に、隣接する層間で、パラメー



Schematic drawing of a domain wall advancing. Each rod represents the direction of magnetization of a plane of atoms; each row of rods represents the domain wall at an instant of time. The arrow points to the center of the domain wall.

Fig. 12 時刻  $t$  を変えていったときのある瞬間の磁壁の模式図  
矢印は、磁壁の中心を示す

J.W. Cahn <sup>2)</sup> (1960)

タ  $u_n$  を変化させるのに伴う仕事を表す。また境界面の両端では、完全に固相・液相が実現しているとして、境界条件

$$u_{-\infty} = u' , \quad u_{+\infty} = u'' \quad (\text{A-2})$$

を置く。(A-1)で、 $u_n$  に関して、自由エネルギー最小の条件から、

$$\frac{df}{du_n} + 2Ka^{-2}(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) = 0 \quad (\text{A-3})$$

が導かれる。

(A-3)式から、 $K$ を  $f$  で表わし、それを(A-1)に代入したものを  $\sigma$  と書くと、 $\sigma$  は

$$\sigma = a \sum_n \left\{ f(u_n) - \frac{1}{2} u_n \frac{df}{du_n} \right\} \quad (\text{A-4})$$

と書き表わされる。今、変数  $u_n$  を連続変数  $z$  の関数に変換すると(A-3)式は、

$$\frac{\partial f}{\partial u} - 2K \frac{d^2 u}{dz^2} = 0 \quad (\text{A-5})$$

と書ける。これは，，更に1回積分を施すと

$$f = K \left( \frac{du}{dz} \right)^2 \quad (\text{A-6})$$

と変形される。また(A-4)式については，ポアソン和の公式を用いて書き直される。そのとき，変数  $u(z)$  の  $z$  をどう決めるかは，任意である。ここでは，第0番目の格子面は， $z=0$  の点から， $-\alpha$  ( $\alpha$  は任意) だけ相対的にずれているとしよう。すなわち

$$u_0 = u(-\alpha)$$

$$u_n = u(na - \alpha) = u(z - \alpha)$$

と書ける。そのとき，ポアソン和の公式を用いて，書き表わした  $\sigma$  は，

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left( f(u) - \frac{1}{2} u \frac{df}{du} \right) dz + 2 \sum_{s=1}^{\infty} \left[ A_s \cos \frac{2\pi s \alpha}{a} - B_s \sin \frac{2\pi s \alpha}{a} \right] \quad (\text{A-7})$$

で与えられる。

ただし

$$\begin{cases} A_s = \int_{-\infty}^{\infty} \left( f(u) - \frac{1}{2} u \frac{df}{du} \right) \cos \frac{2\pi s z}{a} dz \\ B_s = \int_{-\infty}^{\infty} \left( f(u) - \frac{1}{2} u \frac{df}{du} \right) \sin \frac{2\pi s z}{a} dz \end{cases} \quad (\text{A-8})$$

で与えられる。(A-7)の具体的な表式を求めるにあたって，Cahn は，スピンの問題との類推から， $f(u)$  として，

$$f(u) = f_0 (1 - u^2)^2 \quad (\text{A-9})$$

また境界条件は，

$$u' = -1, \quad u'' = +1 \quad (\text{A-10})$$

とおいた。ただし， $f_0$  は任意の定数で， $f_0$  が大きいと，スピンの向きは，そろいにくい，言い換えれば，固液界面としては，はっきりしてくる。明らかに(A-6)，(A-9)，(A-10)から

$$u(z) = \tanh \sqrt{(f_0/K)} z \quad (\text{A-11})$$

吉田宇一

が導かれる。また  $\sigma$  は

$$\sigma = \frac{8}{3} \sqrt{Kf_0} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{2a} \sqrt{\frac{K}{f_0}} \sum_{s=1}^{\infty} s \left( 1 - \frac{\pi^2 K}{2a^2 f_0} s^2 \right) \operatorname{cosech} \left( \frac{\pi^2}{a} \sqrt{\frac{K}{f_0}} s \right) \times \cos \frac{2\pi s \alpha}{a} \right\} \quad (\text{A-12})$$

と導かれる。ここで、界面の厚み  $w = 2\sqrt{(K/f_0)a^2}$  を導入すると  $w$  が大きい所で

$$\sigma = \frac{8}{3} \sqrt{Kf_0} \left\{ 1 - \frac{\pi^4}{2^4} w^3 \exp\left(-\frac{\pi^2}{2} w\right) \cos \frac{2\pi \alpha}{a} \right\} \quad (\text{A-13})$$

と書ける。

あるいは、(A-13)式は、

$$\sigma = \sigma_0 [1 + g(\alpha)] \quad (\text{A-14})$$

と書き直せる。ただし、 $\sigma_0$  は、 $\sigma$  の最小値、

$$\sigma_0 = \frac{8}{3} \sqrt{Kf_0} \left( 1 - \frac{\pi^4}{2^4} w^3 e^{-\frac{\pi^2}{2} w} \right) \quad (\text{A-15})$$

で与えられ、 $g(\alpha)$  は

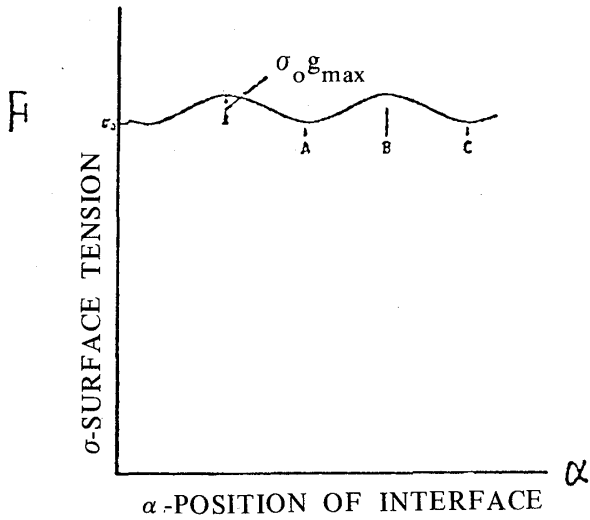
$$g(\alpha) = \frac{\pi^4}{2^4} w^3 \exp\left(-\frac{\pi^2}{2} w\right) \left( 1 - \cos \frac{2\pi \alpha}{a} \right) \quad (\text{A-16})$$

で与えられる。[Fig. 13] に (A-14) の変化を示した。

以上が、彼の研究の一部である。これ以降、(A-14) 及び (A-16) の結果を用いて、結晶を成長させる駆動力 (過冷却度) の大きさと、成長パターンとの関係について、現象論的に調べ、実験との対比を行った。ここでは、本題からはずれるので、それにはふれず、ここまでの結果を検討してみよう。

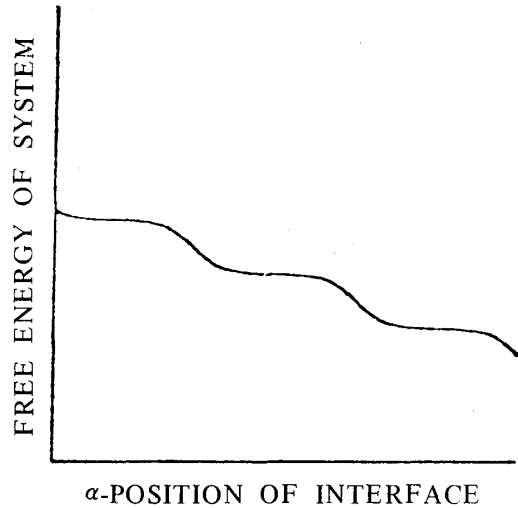
Cahn が、自由エネルギーの表式、パラメータ  $u$ 、に関して、磁壁スピンの問題から類推して、現象論的に仮定したのに比べ、我々の場合は、もう少し固液界面の実態に合った模型から出発して、同様な安定解、((A-11) と (4-12)) を得たことは、関数  $f(u)$  や、 $K$  の意味、を一応説明できる。また彼は、[Fig. 12] [Fig. 13] を見れば分るように、界面の中心が、第0番目の格子面と一致するとき、自由エネルギーが最大になり、相対的にずれている場合に、自由エネルギーが低くなると主張している。そのためには、(A-13)式において cosine 関数の係数が正になることが条件である。(A-13)の結果は、それと矛盾する。我々の本文と同様、(A-12)の  $\sum$  のうち、第1項を考慮しても、 $w \leq 0.9$  でなければ、係数は正にならない。しかしながら、我々の研究では、既に第四節で述べたように、この主張を保証している。これは、自由エネルギーの表式の中で、勾配エネルギーに相当する部分が、Cahn の





The surface free energy of the domain wall of Fig. 12 as a function of its position. Minima correspond to configurations A and C, and maxima to B.

Fig. 13 界面の自由エネルギーの周期構造図のA.B.C.はFig.12のそれに対応する。J.W. Cahn<sup>2)</sup>(1960)



The free energy of the system as a function of interface position when the critical driving force (equation 1.11) is applied.

Fig. 14 過冷却の場合の自由エネルギーの変化、過冷却度が大きいほど、単調減少になる。J.W. Cahn<sup>2)</sup>(1960)

論文と我々の模型とでは、

$$Ka^{-2}(u_n - u_{n+1})^2 \tag{A-1}$$

と

$$(C_n - C_{n+1}) \ln(C_n - C_{n+1}) \tag{4-4}$$

と書き表わされる様に異なることから来ているものである。

### Appendix B 微分方程式の解法<sup>8)</sup>

#### 2階の線形微分方程式

$$L(y) = a(x)y''(x) + b(x)y'(x) + C(x)y(x) = R(x) \tag{B-1}$$

が、境界条件として、

$$B_1(y) = r_1, \quad B_2(y) = r_2 \tag{B-2}$$

のように与えられている場合を考える。

(B-1)式で、 $R(x) = 0$ とおいた同次方程式の一般解が、

$$y(x) = C_1 y_1(x) + C_2 y_2(x) \quad (C_1, C_2 \text{ は任意}) \tag{B-3}$$

吉田宇一

で与えられ、また (B-1) の特解が、 $y(x) = Y(x)$  で与えられるとする。このとき、行列式、

$$\det(B_i(y_j)) = \begin{vmatrix} B_1(y_1) & B_1(y_2) \\ B_2(y_1) & B_2(y_2) \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B-4})$$

であるならば、(B-1) が、境界条件 (B-2) のもとに、解けるための必要十分条件は、行列、 $(B_i(y_j))$  と、次の行列、

$$(B_i(y_j), r_i) = \begin{pmatrix} B_1(y_1) & B_1(y_2) & r_1 - B_1(Y) \\ B_2(y_1) & B_2(y_2) & r_2 - B_2(Y) \end{pmatrix} \quad (\text{B-5})$$

の階数が一致することである。(証明省略)

さて、第四節の微分方程式 (4-30) と境界条件 (4-31) の場合を考えよう。

$$\begin{cases} (1 - \sigma_0^2) \frac{d^2}{d\sigma_0^2} \psi + 2\psi = \frac{1}{a r} (v r - 2a\beta) & (4-30) \end{cases}$$

$$\begin{cases} B_1 = \psi(1) = 0, & B_2 = \psi(-1) = 0 & (4-31) \end{cases}$$

(4-30) の一般解は

$$\psi(\sigma_0) = C_1 \left[ \frac{\sigma_0}{4} + \frac{(1 - \sigma_0^2)}{8} \ln \frac{1 + \sigma_0}{1 - \sigma_0} \right] + C_2 \frac{1 - \sigma_0^2}{2} \quad (\text{B-6})$$

で与えられる。また特解は明らかに

$$\psi(\sigma_0) = \frac{1}{2a r} (v r - 2a\beta) \equiv \Phi \quad (\text{B-7})$$

となる。今、 $\det(B_i(y_j)) = 0$  だから、(4-30) が、(4-31) の条件のもとで、解けるための必要十分条件は、行列、

$$(B_i(y_j)) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{が、rank 1 だから、}$$

行列

$$(B_i(y_j), r_i) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\Phi \\ 0 & 0 & -\Phi \end{pmatrix} \text{ が, rank 1 となることである。}$$

これは明らかに  $\Phi = 0$  でなければならない。すなわち

$$v = \frac{2a}{r} \beta$$

である。

#### 参 考 文 献

- 1) W. Kossel ; Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (1927) 135
- 2) J. W. Cahn ; Acta Metallurgica 8 (1960) 554
- 3) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank  
Phil. Trans. Roy. Soc. A243 (1950–51) 299
- 4) K. A. Jackson ; Liquid Metals and Solidification A. S. M. (1958) 174
- 5) D. E. Temkin ; Crystallization Process  
(Consultant Bureau New York 1966) 15
- 6) L. Landau and E. Lifshitz ; Phys. Z. Soviet 8 (1935) 153
- 7) J. W. Cahn, W. B. Hilling and G. W. Sears ; Acta Metallurgica 12 (1964) 1421
- 8) H. J. Leamy, G. H. Gilmer and K. A. Jackson  
Surface Physics of Crystalline Materials (Academic Press 1975)
- 9) 吉田耕作 微分方程式の解法 (岩波全書 1954)
- 10) 大川章哉 結晶成長 (応物選書 2 裳華房 1977)