Mullins-Sekerka 不安定性

by T. Koyama

１．球状粒子のサイズに関する安定性

球状粒子の成長過程における、粒子のサイズ安定性について考えよう。まず粒子周辺の拡散場として、定常状態すなわちラプラス方程式が成立すると仮定する。

$$\nabla^2 c = \left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}c(\mathbf{r}) = 0 \quad (1)$$

境界条件は、$c(r\to\infty)=c_0,\quad c(r=R)=c_m$ である。c_0 は平均組成、c_m は半径 R の球状粒子と熱力学的につりあう母相濃度である。また、粒子界面の移動速度と溶質の収支条件から、

$$(c_p - c_m)\frac{dR}{dt} = D\left.\frac{\partial c(\mathbf{r})}{\partial r}\right|_{r=R} \quad (2)$$

が成立する。c_p は析出粒子の濃度で、ここでは一定値とし、$c_p - c_m \cong c_p$ と近似できると仮定する。Gibbs-Thomson の関係式から、c_m は

$$c_m = c_e(1+\alpha_c K),\quad \alpha_c = \frac{\gamma_s V_m}{RT},\quad K = \frac{2}{R} \quad (3)$$

と与えられる。c_e は平衡状態図における平衡母相濃度、γ_s は界面エネルギー密度、V_m はモル体積である。さて式(1)の解は、

$$c(r) = c_0 + \frac{R(c_m - c_0)}{r} \quad (4)$$

にて与えられるので、

$$\left.\frac{\partial c(\mathbf{r})}{\partial r}\right|_{r=R} = \left.\frac{\partial c(r)}{\partial r}\right|_{r=R} = \left.\left(-\frac{R(c_m - c_0)}{r^2}\right)\right|_{r=R} = \frac{c_0 - c_m}{R} \quad (5)$$

が導かれる。式(5)を式(2)に代入し、式(3)を用いて整理すると、

$$(c_p - c_m)\frac{dR}{dt} = D\frac{\partial c(\mathbf{r})}{\partial r}\bigg|_{r=R}$$

$$c_p \frac{dR}{dt} = D\frac{\partial c(r)}{\partial r}\bigg|_{r=R}$$

$$c_p \frac{dR}{dt} = D\frac{c_0 - c_m}{R} = D\frac{c_0 - c_e\left(1+\alpha_c K\right)}{R} \tag{4}$$

$$\frac{dR}{dt} = D\frac{c_0 - c_m}{R} = \frac{D}{c_p R}\left(c_0 - c_e - \frac{2c_e\alpha_c}{R}\right)$$

$$\frac{dR}{dt} = 2c_e\alpha_c\frac{D}{c_p R}\left(\frac{1}{\frac{2c_e\alpha_c}{c_0 - c_e}} - \frac{1}{R}\right) = \frac{2c_e\alpha_c D}{c_p R}\left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R}\right), \quad R_c = \frac{2c_e\alpha_c}{c_0 - c_e}$$

となる。これより、$R > R_c$ の粒子は成長し、$R < R_c$ の粒子は消滅することがわかる。

２．球状粒子の界面形状に関する安定性

さて、次に粒子の界面形状に関する安定性について解析してみよう。解析手法の基本は、界面形状の摂動が拡大するか、縮小するかに注目する点にある。まず界面形状を球面調和関数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$を用いて、

$$r(\theta,\varphi) = R(t) + Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{6}$$

と置こう。$Q_{lm}(t)$ は球面の摂動の振幅である。球面調和関数は、

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{7}$$

を満たし、この場合の平均曲率は、

$$K = \frac{2}{R} + \frac{(l+2)(l-1)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R^2} \tag{8}$$

にて与えられる。これより、この場合の Gibbs-Thomson の関係式は、

$$\begin{aligned} c_m = c_e\left(1+\alpha_c K\right) &= c_e\left\{1 + \alpha_c\left(\frac{2}{R} + \frac{(l+2)(l-1)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R^2}\right)\right\} \\ &= c_e\left\{1 + \frac{2\alpha_c}{R} + \frac{\alpha_c(l+2)(l-1)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R^2}\right\} \end{aligned} \tag{9}$$

と表現される。粒子の界面形状が式(6)の形にて与えられ、かつラプラス方程式を満足する濃度場は、

$$c(r,\theta,\varphi) = c_0 + A\frac{1}{r} + B\frac{Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{r^{l+1}} \tag{10}$$

の形式にて与えられる。A と B は定数であり、これらは以下のように決めることができる。
　まず、式(10)に式(6)を代入する。

$$\begin{aligned}
c(R,\theta,\varphi) &= c_0 + A\frac{1}{R(t)+Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)} + B\frac{Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{\{R(t)+Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)\}^{l+1}} \\
&= c_0 + \frac{A}{R(t)}\left\{\frac{1}{1+Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)/R(t)}\right\} + \frac{B}{R(t)^{l+1}}\frac{Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{\{1+Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)/R(t)\}^{l+1}} \\
&\cong c_0 + \frac{A}{R(t)}\left\{1-\frac{Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)}\right\} + \frac{B}{R(t)^{l+1}}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)\left\{1-(l+1)\frac{Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)}\right\} \\
&\cong c_0 + \frac{A}{R(t)}\left\{1-\frac{Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)}\right\} + \frac{B}{R(t)^{l+1}}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi) \\
&= c_0 + \frac{A}{R(t)} - \frac{AQ_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^2} + \frac{B}{R(t)^{l+1}}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi) \\
&= c_0 + \frac{A}{R(t)} - \frac{1}{R(t)^2}\left\{A-\frac{B}{R(t)^{l-1}}\right\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)
\end{aligned} \tag{11}$$

式(11)は式(9)に等しくなくてはならないので、係数を比較することによって、A と B は、

$$\begin{aligned}
&c_0 + \frac{A}{R} = c_e\left(1+\frac{2\alpha_c}{R}\right) = c_e + \frac{2c_e\alpha_c}{R} \\
&\therefore\ \ A = (c_e - c_0)R + 2c_e\alpha_c
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{c_e\alpha_c(l+2)(l-1)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R^2} = -\frac{1}{R(t)^2}\left\{A-\frac{B}{R(t)^{l-1}}\right\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi) \\
&c_e\alpha_c(l+2)(l-1) = -\left\{A-\frac{B}{R(t)^{l-1}}\right\} = \frac{B}{R(t)^{l-1}} - (c_e-c_0)R - 2c_e\alpha_c \\
&B = (c_e-c_0)R(t)^l + c_e\alpha_c(l+2)(l-1)R(t)^{l-1} + 2c_e\alpha_c R(t)^{l-1} \\
&B = (c_e-c_0)R(t)^l + c_e\alpha_c\{(l+2)(l-1)+2\}R(t)^{l-1} \\
&\therefore\ \ B = (c_e-c_0)R(t)^l + c_e\alpha_c l(l+1)R(t)^{l-1}
\end{aligned}$$

となり、これを式(10)へ戻して、

$$\begin{aligned}
&c(r,\theta,\varphi) \\
&= c_0 + A\frac{1}{r} + B\frac{Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{r^{l+1}} \\
&= c_0 + \frac{(c_e-c_0)R + 2c_e\alpha_c}{r} + \frac{\{(c_e-c_0)R(t)^l + c_e\alpha_c l(l+1)R(t)^{l-1}\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{r^{l+1}}
\end{aligned} \tag{12}$$

を得る。この式を r で偏微分してみよう。

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial c(\mathbf{r})}{\partial r} \\
&= -\frac{(c_e - c_0)R(t) + 2c_e\alpha_c}{r^2} - (l+1)\frac{\{(c_e - c_0)R(t)^l + c_e\alpha_c l(l+1)R(t)^{l-1}\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{r^{l+2}} \\
&= -\frac{(c_e - c_0)R(t) + 2c_e\alpha_c}{\{R(t) + Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)\}^2} - (l+1)\frac{\{(c_e - c_0)R(t)^l + c_e\alpha_c l(l+1)R(t)^{l-1}\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{\{R(t) + Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)\}^{l+2}} \\
&= -\frac{(c_e - c_0)R(t) + 2c_e\alpha_c}{R(t)^2\{1 + Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)/R(t)\}^2} - (l+1)\frac{\{(c_e - c_0)R(t)^l + c_e\alpha_c l(l+1)R(t)^{l-1}\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^{l+2}\{1 + Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)/R(t)\}^{l+2}} \\
&\cong -\frac{(c_e - c_0)R(t) + 2c_e\alpha_c}{R(t)^2}\left(1 - \frac{2Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)}\right) \\
&\quad -\frac{\{(l+1)(c_e - c_0)R(t)^l + c_e\alpha_c l(l+1)^2 R(t)^{l-1}\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^{l+2}}\left(1 - \frac{(l+2)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)}\right) \\
&\cong -\frac{(c_e - c_0)R(t) + 2c_e\alpha_c}{R(t)^2} + \frac{2(c_e - c_0)R(t)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi) + 4c_e\alpha_c Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^3} \\
&\quad -\frac{\{(l+1)(c_e - c_0)R(t)^l + c_e\alpha_c l(l+1)^2 R(t)^{l-1}\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^{l+2}} \\
&= -\frac{(c_e - c_0)R(t) + 2c_e\alpha_c}{R(t)^2} + \frac{2(c_e - c_0)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^2} + \frac{4c_e\alpha_c Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^3} \\
&\quad -\frac{(l+1)(c_e - c_0)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^2} - \frac{c_e\alpha_c l(l+1)^2 Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^3} \\
&= -\frac{(c_e - c_0)R(t) + 2c_e\alpha_c}{R(t)^2} - \frac{(l-1)(c_e - c_0)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^2} - \frac{c_e\alpha_c\{l(l+1)^2 - 4\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^3} \\
&= \frac{c_0 - c_R}{R(t)} + \frac{(l-1)(c_0 - c_e)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^2} - \frac{c_e\alpha_c\{l(l+1)^2 - 4\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^3} \qquad (13) \\
&= \frac{c_0 - c_R}{R(t)} + \frac{(l-1)(c_0 - c_e)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^2} - \frac{c_e\alpha_c(l-1)(l^2 + 3l + 4)Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{R(t)^3} \\
&= \frac{c_0 - c_R}{R(t)} + \frac{(l-1)}{R(t)^2}\left\{(c_0 - c_e) - \frac{c_e\alpha_c(l^2 + 3l + 4)}{R(t)}\right\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)
\end{aligned}
$$

より、

$$
\frac{\partial c(\mathbf{r})}{\partial r} = \frac{c_0 - c_R}{R(t)} + \frac{(l-1)}{R(t)^2}\left\{(c_0 - c_e) - \frac{c_e\alpha_c(l^2 + 3l + 4)}{R(t)}\right\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (14)
$$

となる。ここで、

$$
c_R \equiv c_0 + \frac{(c_e - c_0)R(t) + 2c_e\alpha_c}{R(t)} \qquad (15)
$$

と置き、また $Q_{lm}(t)^2$ 以上の項は小さいとして無視した。c_R は摂動が無い場合の半径 R の粒子とつりあう母相の濃度である。ここで、式(14)と式(6)を式(2)に代入してみよう。まず式

(6)より、

$$
\begin{aligned}
&r(\theta,\varphi)=R(t)+Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)\\
&\frac{dr(\theta,\varphi)}{dt}=\frac{dR(t)}{dt}+\frac{dQ_{lm}(t)}{dt}Y_{lm}(\theta,\varphi)
\end{aligned}
\tag{16}
$$

であり、したがって、

$$
\begin{aligned}
&(c_p-c_m)\frac{dR}{dt}=D\frac{\partial c(\mathbf{r})}{\partial r}\bigg|_{r=R}\\
&c_p\frac{dR}{dt}=D\frac{\partial c(r)}{\partial r}\bigg|_{r=R}\\
&c_p\left\{\frac{dR(t)}{dt}+\frac{dQ_{lm}(t)}{dt}Y_{lm}(\theta,\varphi)\right\}=D\left[\frac{c_0-c_R}{R(t)}+\frac{(l-1)}{R(t)^2}\left\{(c_0-c_e)-\frac{c_e\alpha_c(l^2+3l+4)}{R(t)}\right\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)\right]
\end{aligned}
\tag{17}
$$

を得る。ここで摂動部分のみを取り出すと、

$$
\begin{aligned}
&c_p\frac{dQ_{lm}(t)}{dt}Y_{lm}(\theta,\varphi)=D\frac{(l-1)}{R(t)^2}\left\{(c_0-c_e)-\frac{c_e\alpha_c(l^2+3l+4)}{R(t)}\right\}Q_{lm}(t)Y_{lm}(\theta,\varphi)\\
&\frac{\dot{Q}_{lm}(t)}{Q_{lm}(t)}=(l-1)\frac{D}{c_pR(t)^2}\left\{(c_0-c_e)-(l^2+3l+4)\frac{c_e\alpha_c}{R(t)}\right\}
\end{aligned}
\tag{18}
$$

が導かれる。式(18)から界面形状の動力学的安定性を理解することができる。すなわち、。この右辺の括弧内の第１項は、過飽和度が摂動を助長することを表し、第２項が界面張力が摂動を抑制することを示している。特に過飽和度が一定の場合、粒子サイズが小さい時（曲率が大きな時）には、界面形状は球が安定であるが、粒子サイズが大きくなるに従がい、そのサイズに反比例して界面エネルギーに起因する抑制項が小さくなり、界面の摂動は増大することがわかる。また界面形状が不安定化する条件下では、l の値が大きいほど、その程度も増大するので、より微小な界面形態ゆらぎが拡大されることになる。

ここで、粒子のサイズ安定性と界面形状安定性との類似点をみてみよう。まず式(4)および式(18)から、

$$
\begin{aligned}
&\frac{\dot{R}(t)}{R(t)}=\frac{D}{c_pR(t)^2}\left\{(c_0-c_e)-\frac{2c_e\alpha_c}{R(t)}\right\}\\
&\frac{\dot{Q}_{lm}(t)}{Q_{lm}(t)}=(l-1)\frac{D}{c_pR(t)^2}\left\{(c_0-c_e)-\left(\frac{l^2+3l+4}{2}\right)\frac{2c_e\alpha_c}{R(t)}\right\}
\end{aligned}
\tag{19}
$$

である。したがって、

$$
\begin{aligned}
\frac{\dot{Q}_{lm}(t)/Q_{lm}(t)}{\dot{R}(t)/R(t)} &= (l-1)\frac{\left\{(c_0-c_e)-\left(\dfrac{l^2+3l+4}{2}\right)\dfrac{2c_e\alpha_c}{R(t)}\right\}}{\left\{(c_0-c_e)-\dfrac{2c_e\alpha_c}{R(t)}\right\}} \\
&= (l-1)\frac{\left\{1-\left(\dfrac{l^2+3l+4}{2}\right)\dfrac{2c_e\alpha_c/(c_0-c_e)}{R(t)}\right\}}{\left\{1-\dfrac{2c_e\alpha_c/(c_0-c_e)}{R(t)}\right\}} \\
&= (l-1)\frac{\left\{1-\left(\dfrac{l^2+3l+4}{2}\right)\dfrac{R_c}{R(t)}\right\}}{\left\{1-\dfrac{R_c}{R(t)}\right\}} = (l-1)\frac{R(t)-\{(l^2+3l+4)/2\}R_c}{R(t)-R_c}
\end{aligned} \tag{20}
$$

ここで、臨界半径を

$$
R_c = \frac{2c_e\alpha_c}{c_0-c_e} \tag{21}
$$

と置いた。具体的に$l=3$の場合、

$$
\frac{\dot{Q}_{lm}(t)/Q_{lm}(t)}{\dot{R}(t)/R(t)} = 2\frac{R(t)-11R_c}{R(t)-R_c}
$$

となり、界面形状の不安定性が生じるためには、サイズ安定性よりもより大きなサイズを必要とすることがわかる。