界面平衡プロファイル形状について

by T.Koyama

１．自由エネルギーの設定とオイラー方程式

　自由エネルギー汎関数を

$$F=\int_x\left\{Wg(s)+\frac{1}{2}\kappa_s\left(\frac{ds}{dx}\right)^2\right\}dx$$

と置く。これより、変分原理に基づきオイラー方程式は、

$$W\frac{dg}{ds}-\kappa_s\frac{d^2s}{dx^2}=0,\qquad \therefore\ \kappa_s\frac{d^2s}{dx^2}=W\frac{dg}{ds}$$

にて与えられる。

２．界面の平衡プロファイル形状の計算

2-1　$g=s^2(1-s)^2$ の場合

　この場合、オイラー方程式は、

$$\kappa_s\frac{d^2s}{dx^2}=W\frac{dg}{ds}=2Ws(1-s)(1-2s)$$

である。平衡プロファイル形状は、

$$s=\frac{1}{2}\left\{1-\tanh\left(\sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}}\ x\right)\right\}$$

にて与えられる。これは以下のように確認することが出来る。

$$s=\frac{1}{2}(1-\tanh y)=\frac{1}{2}\left(1-\frac{e^y-e^{-y}}{e^y+e^{-y}}\right),\quad y=\sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}}\ x$$

$$\frac{ds}{dy}=-\frac{1}{2}\frac{(e^y+e^{-y})(e^y+e^{-y})-(e^y-e^{-y})(e^y-e^{-y})}{(e^y+e^{-y})^2}=-\frac{2}{(e^y+e^{-y})^2}$$

$$\frac{dy}{dx}=\sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}}$$

$$\frac{ds}{dx}=\frac{ds}{dy}\frac{dy}{dx}=-\frac{2}{(e^y+e^{-y})^2}\sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}}=-\frac{1}{(e^y+e^{-y})^2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}$$

$$\therefore\ \frac{d^2s}{dx^2}=\left(\frac{d}{dy}\frac{ds}{dx}\right)\frac{dy}{dx}=-\frac{-4(e^y+e^{-y})(e^y-e^{-y})}{(e^y+e^{-y})^4}\frac{W}{2\kappa_s}=\frac{2}{(e^y+e^{-y})^2}\frac{e^y-e^{-y}}{e^y+e^{-y}}\frac{W}{\kappa_s}$$

$$1-s=1-\frac{1}{2}\left(1-\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}\right)=\frac{1}{2}\left(1+\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}\right)$$

$$s(1-s)=\frac{1}{2}\left(1-\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}\right)\frac{1}{2}\left(1+\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}\right)=\frac{1}{4}\left(1-\frac{(e^{y}-e^{-y})^{2}}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}\right)=\frac{1}{4}\frac{(e^{y}+e^{-y})^{2}-(e^{y}-e^{-y})^{2}}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}=\frac{1}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}$$

$$1-2s=1-\left(1-\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}\right)=\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}$$

$$\therefore\ s(1-s)(1-2s)=\frac{1}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}$$

$$\therefore\ \frac{\kappa_s}{2W}\frac{d^2s}{dx^2}=s(1-s)(1-2s)\quad\to\quad \kappa_s\frac{d^2s}{dx^2}=2Ws(1-s)(1-2s)$$

2-2 $g=s(1-s)$ の場合

この場合には、オイラー方程式は、

$$\kappa_s\frac{d^2s}{dx^2}=W\frac{dg}{ds}=W(1-2s),\quad\to\quad \frac{d^2s}{dx^2}+\frac{2W}{\kappa_s}s=\frac{W}{\kappa_s}$$

となる。ここで

--------- 微分方程式の解 --

$$\frac{d^2y}{dx^2}+a\frac{dy}{dx}+by=R(x)$$

$$m^2+am+by=0$$

$$m_1=p+qi,\quad m_2=p-qi$$

$$y=e^{px}(c_1\cos qx+c_2\sin qx)+\frac{e^{px}\sin qx}{q}\int e^{-px}R(x)\cos qx dx-\frac{e^{px}\cos qx}{q}\int e^{-px}R(x)\sin qx dx$$

であるので、

$$m^2+\frac{2W}{\kappa_s}=0,\quad\therefore\ m=\pm i\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\to p=0,\quad q=\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}$$

$$R(x)=\frac{W}{\kappa_s}$$

から、

$$\begin{aligned}y&=e^{px}(c_1\cos qx+c_2\sin qx)+\frac{e^{px}\sin qx}{q}\int e^{-px}R(x)\cos qx dx-\frac{e^{px}\cos qx}{q}\int e^{-px}R(x)\sin qx dx\\&=c_1\cos qx+c_2\sin qx+\frac{\sin qx}{q}\int\frac{W}{\kappa_s}\cos qx dx-\frac{\cos qx}{q}\int\frac{W}{\kappa_s}\sin qx dx\\&=c_1\cos qx+c_2\sin qx+\frac{W}{\kappa_s}\frac{\sin^2 qx}{q^2}+\frac{W}{\kappa_s}\frac{\cos^2 qx}{q^2}\\&=c_1\cos qx+c_2\sin qx+\frac{W}{\kappa_s}\frac{1}{q^2}=c_1\cos qx+c_2\sin qx+\frac{1}{2}\end{aligned}$$

を得る。これは、

$$y = c_1 \cos qx + c_2 \sin qx + \frac{1}{2}$$

$$\frac{dy}{dx} = -qc_1 \sin qx + qc_2 \cos qx$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -q^2 c_1 \cos qx - q^2 c_2 \sin qx = -q^2 \left(y - \frac{1}{2} \right) = -\frac{2W}{\kappa_s} \left(y - \frac{1}{2} \right)$$

$$\kappa_s \frac{d^2 y}{dx^2} = W(1 - 2y)$$

と確認できる。境界条件として、$x = 0$ で $y = 1$ と置くと、$1 = c_1 + 1/2 \to c_1 = 1/2$ となり、また $c_2 = 0$ と置く。したがって、界面の平衡プロファイル形状は、

$$s = \frac{1}{2} \cos \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\, x + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \left(1 + \cos \sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\, x \right)$$

となる。

３．界面におけるエネルギー的釣り合いについて

界面プロファイルが平衡形状にある場合、界面における平均場のエネルギーと、勾配エネルギーは理論的に釣り合う。すなわち、

$$\frac{1}{2} \kappa_s \left(\frac{ds}{dx} \right)^2 = Wg(s)$$

が成立する。

3-1 $g(s) = s^2 (1 - s)^2$ の場合

$$s = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left(\sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}}\, x \right) \right\}$$

より、

$$s=\frac{1}{2}(1-\tanh y)=\frac{1}{2}\left(1-\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}\right),\quad y=\sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}}\ x$$

$$\frac{ds}{dy}=-\frac{1}{2}\frac{(e^{y}+e^{-y})(e^{y}+e^{-y})-(e^{y}-e^{-y})(e^{y}-e^{-y})}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}=-\frac{2}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}$$

$$\frac{dy}{dx}=\sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}}$$

$$\frac{ds}{dx}=\frac{ds}{dy}\frac{dy}{dx}=-\frac{2}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}\sqrt{\frac{W}{2\kappa_s}}=-\frac{1}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}$$

$$\therefore\ \frac{1}{2}\kappa_s\left(\frac{ds}{dx}\right)^{2}=\frac{W}{(e^{y}+e^{-y})^{4}}$$

$$1-s=1-\frac{1}{2}\left(1-\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}\right)=\frac{1}{2}\left(1+\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}\right)$$

$$s(1-s)=\frac{1}{2}\left(1-\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}\right)\frac{1}{2}\left(1+\frac{e^{y}-e^{-y}}{e^{y}+e^{-y}}\right)=\frac{1}{4}\left(1-\frac{(e^{y}-e^{-y})^{2}}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}\right)$$

$$=\frac{1}{4}\frac{(e^{y}+e^{-y})^{2}-(e^{y}-e^{-y})^{2}}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}=\frac{1}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}$$

$$\therefore\ Ws^{2}(1-s)^{2}=\frac{W}{(e^{y}+e^{-y})^{4}}$$

$$\therefore\ \frac{1}{2}\kappa_s\left(\frac{ds}{dx}\right)^{2}=Ws^{2}(1-s)^{2}$$

また、これより界面における過剰エネルギーの積分は、

$$F=\int_x\left\{Wg(s)+\frac{1}{2}\kappa_s\left(\frac{ds}{dx}\right)^{2}\right\}dx$$

$$=\int_x\left\{\frac{1}{2}\kappa_s\left(\frac{ds}{dx}\right)^{2}+\frac{1}{2}\kappa_s\left(\frac{ds}{dx}\right)^{2}\right\}dx=\int_x\kappa_s\left(\frac{ds}{dx}\right)^{2}dx=2\int_x Wg(s)dx$$

$$=-2\int_s Ws^{2}(1-s)^{2}\ \frac{1}{s(1-s)}\sqrt{\frac{\kappa_s}{2W}}ds$$

$$=-\sqrt{2W\kappa_s}\int_s s(1-s)ds=\sqrt{2W\kappa_s}\int_s(s^{2}-s)ds=\sqrt{2W\kappa_s}\left[\frac{1}{3}s^{3}-\frac{1}{2}s^{2}\right]_1^0=\frac{1}{6}\sqrt{2W\kappa_s}$$

$$=\frac{1}{3\sqrt{2}}\sqrt{W\kappa_s}$$

にて与えられる。なお、ここで、

$$\frac{ds}{dx}=-\frac{1}{(e^{y}+e^{-y})^{2}}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}=-s(1-s)\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}$$

$$\therefore\ \frac{dx}{ds}=-\frac{1}{s(1-s)}\sqrt{\frac{\kappa_s}{2W}}$$

を用いた。

3-2 $g(s)=s(1-s)$ **の場合**

界面プロファイルから、

$$s=\frac{1}{2}\left(1+\cos\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x\right)$$

$$\frac{ds}{dx}=-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\sin\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x$$

$$\left(\frac{ds}{dx}\right)^{2}=\frac{W}{2\kappa_s}\sin^{2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x$$

$$s(1-s)=\frac{1}{2}\left(1+\cos\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x\right)\left\{1-\frac{1}{2}\left(1+\cos\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x\right)\right\}=\frac{1}{4}\left(1+\cos\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x\right)\left(1-\cos\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x\right)$$

$$=\frac{1}{4}\left(1-\cos^{2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x\right)=\frac{1}{4}\sin^{2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x$$

$$\therefore\ 4s(1-s)=\sin^{2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x=\frac{2\kappa_s}{W}\left(\frac{ds}{dx}\right)^{2}\quad\rightarrow\quad\frac{1}{2}\kappa_s\left(\frac{ds}{dx}\right)^{2}=Ws(1-s)$$

$$(2s-1)^{2}=\cos^{2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x=1-\sin^{2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x$$

$$-\{(2s-1)^{2}-1\}=4s-4s^{2}=4s(1-s)=\sin^{2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x$$

$$2\sqrt{s(1-s)}=\sin\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x$$

$$\frac{ds}{dx}=-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\sin\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}\ x=-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}}2\sqrt{s(1-s)}=-\sqrt{\frac{2W}{\kappa_s}s(1-s)}$$

であるので、

$$F=2W\int_x g(s)dx=2W\int_s g(s)\frac{dx}{ds}ds=-2W\int_1^0 s(1-s)\sqrt{\frac{\kappa_s}{2W}\frac{1}{s(1-s)}}ds=\sqrt{2W\kappa_s}\int_0^1\sqrt{s(1-s)}ds$$

となる（s の積分が始め $0\sim1$ である点に注意）。ここで、

$$y = \sin^{-1}(2s-1)$$
$$2s-1 = \sin y$$
$$2ds = \cos y dy$$
$$\frac{dy}{ds} = \frac{1}{2}\cos y = \pm\frac{1}{2}\sqrt{1-(2s-1)^2} = \pm\sqrt{s(1-s)}$$

$0 \le s \le 1 \ \rightarrow\ -1 \le 2s-1 \le 1 \ \rightarrow\ -1 \le \sin y \le 1 \ \rightarrow\ -\frac{\pi}{2} \le y \le \frac{\pi}{2}$ の範囲内で、

$s = \frac{1}{2}(1+\sin y) \ \rightarrow\ \frac{ds}{dy} = \frac{1}{2}\cos y \ge 0 \ \rightarrow\ \frac{dy}{ds} \ge 0$

であるから、$\frac{dy}{ds} = \sqrt{s(1-s)}$ である。したがって、

$$\int_0^1 \sqrt{s(1-s)}ds = \left[s\mathrm{in}^{-1}(2s-1)\right]_0^1 = \sin^{-1}(1) - \sin^{-1}(-1) = \pi$$

となり、

$$F = \sqrt{2W\kappa_s}\int_0^1 \sqrt{s(1-s)}ds = \sqrt{2}\pi\sqrt{W\kappa_s}$$

が得られる。$g(s) = s^2(1-s)^2$ の場合のエネルギーが $F = \frac{1}{3\sqrt{2}}\sqrt{W\kappa_s}$ であるので、両者の比は、

$$\frac{\sqrt{2}\pi\sqrt{W\kappa_s}}{\frac{1}{3\sqrt{2}}\sqrt{W\kappa_s}} = \frac{\sqrt{2}\pi}{\frac{1}{3\sqrt{2}}} = 6\pi$$

となる。両者の比がおよそ 18 倍も異なる理由は、関数 $s(1-s)$ と $\sqrt{s(1-s)}$ の積分値の相違と、平衡プロファイル領域（s が 0～1 までの x の距離）の相違に起因する。物理的には、界面領域における $g(s) = s^2(1-s)^2$ の積分値は、$s^2(1-s)^2 < s(1-s)$ であり、$g(s) = s(1-s)$ の場合の方が界面領域の化学的な過剰エネルギーが大きい。したがってこちらの方が、勾配エネルギーに加えて化学的にも界面はより不安定であり、より広い勾配遷移領域を必要とする。上記の比は界面部分の正味のエネルギーであるので、この領域の効果がかなり大きく反映されていると考えられる。