

結 晶 形 の 統 計 力 学*

群馬大学 工業短期大学部 山 本 隆 夫
 神奈川大学 工学部 阿 久 津 泰 弘
 横浜国立大学 工学部 阿 久 津 典 子

(1989年5月 受付)

1. はじめに

よく知られているように、流体と熱平衡状態にある結晶の表面の形は、低温では、平らな面によって囲まれた多面体となっている。温度が上がっていくにつれて、結晶の角の部分が消えていき、ファセットと呼ばれる平らな面とそれをつなげる曲面によって覆われるようになる。さらに温度が上がるとファセットが消えて、全体としてだいたいの球形を成すようになる(レビューとしては、Cabrera (1964), Lifshitz and Pitaevskii (1980), Rottman and Wortis (1984a), そのほか、Andreev (1982))。近年、この結晶平衡形を統計力学の問題として論じられるようになってきた(Jayaprakash et al. (1983), Rottman and Wortis (1984b), Jayaprakash and Saam (1984), Jayaprakash et al. (1984), Akutsu, Y. and Akutsu, N. (1986, 1987), Akutsu, N. and Akutsu, Y. (1987a, 1987b), Yamamoto and Izuyama (1987), Nozières and Gallet (1987))。そのときの興味を中心は、ファセットから曲面への転移の中にみられる相転移とのアナロジーにある。特に二次相転移のときに現れる臨界現象のユニヴァーサルティーに相当する現象について多くの研究がある。

こういった現象の一つに、ファセットが喪失(ファセティング転移)するときに表面のガウス曲率が0から有限の値にとび、この値がユニヴァーサルであるという、ファセティング転移における universal curvature jumpがある(Jayaprakash et al. (1983))。もう一つは、ファセット近くの曲面の性質についてのもので Gruber-Mullins-Pokrovsky-Talapov (GMPT) タイプの振舞いと呼ばれるものである(Gruber and Mullins (1967), Pokrovsky and Talapov (1979, 1980), Rottman et al. (1984))。ファセット上に原点と xy 平面を取り、 z 軸を面に垂直に取るものとする。ファセット近くの面の形は、 $z = z(x, y)$ と書ける。原点からの距離 r が $r = r_c$ のとき、ファセット端であるとする、ファセット端近くで結晶形は、 $z \sim (r - r_c)^{3/2}$ ($r > r_c$) と一般に書ける。この指数 $3/2$ 、または、曲率 $\partial^2 z / \partial r^2 \sim (r - r_c)^{-1/2}$ の指数 $-1/2$ がそのユニヴァーサルな性質を特徴づけるものである。

ファセティング転移温度以下の表面のガウス曲率に注目すると、上記の二つ以外の新しいユニヴァーサルな性質を見つけることができる(Yamamoto et al. (1988), Akutsu et al. (1988), Yamamoto et al. (submitted))。それは、ファセット上で0であったガウス曲率が曲面部分で有限の値までとび、そのとびの振幅が、

- 広いクラスの系で成立する。
- ファセティング温度以下の全ての温度で成立する。
- ファセット端のどの部分でも成立する。

* 本稿は、統計数理研究所 共同研究 (63-共会-51) における発表に基づくものである。

という意味のユニヴァーサルティを持つというものである。本講演は、このファセット端におけるガウス曲率のユニヴァーサルなジャンプ (universal Gaussian-curvature jump) の導出を紹介することを目標とする。

2. 表面自由エネルギーと結晶の平衡形 (熱力学的関係)

熱力学的にみて、結晶の平衡形は、体積一定の条件の下で、全表面エネルギーを最小にするように決まる。このとき注意することは、表面自由エネルギーが、結晶軸に対する方位に依存するという点である。このため、ファセットと呼ばれる平面が生じたり、温度によってファセットの大きさが変化したりする。

ファセット近くの形に興味があるので、結晶形は

$$(2.1) \quad z = z(x, y)$$

と書ける。このとき形を決める条件は、

$$V = \int z(x, y) dx dy = \text{一定}$$

の条件下で、

$$F = \int \gamma(\mathbf{p}) \sqrt{1 + \mathbf{p}^2} dx dy$$

を最小にするということになる。ここで、

$$\mathbf{p} = (p_x, p_y) = (\partial z / \partial x, \partial z / \partial y)$$

また、 $\gamma(\mathbf{p})$ は、 \mathbf{p} 方向の単位面積当たりの表面自由エネルギー (surface tension) である。この条件は、Lagrange multiplier λ を導入すると

$$(2.2) \quad \Omega = \int f(\mathbf{p}) dx dy + \lambda \int z(x, y) dx dy$$

を最小にする関数 $z = z(x, y)$ が平衡形である、と言い換えられる。ここで、

$$(2.3) \quad f(\mathbf{p}) = \gamma(\mathbf{p}) \sqrt{1 + \mathbf{p}^2}$$

で定義される $f(\mathbf{p})$ は、 \mathbf{p} 方向の単位射影面積当たりの表面自由エネルギーである。

$$(2.4) \quad \begin{aligned} \delta \Omega &= \int \left(\frac{\partial f}{\partial p_x} \delta p_x + \frac{\partial f}{\partial p_y} \delta p_y + \lambda \delta z \right) dx dy \\ &= \int \left(-\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p_x} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial p_y} + \lambda \right) \delta z dx dy \end{aligned}$$

故に、 $\delta \Omega = 0$ とおくと

$$(2.5) \quad -\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p_x} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial p_y} + \lambda = 0$$

という非線形偏微分方程式を解く問題となる。まず、

$$(2.6) \quad \frac{\lambda}{2} x = \frac{\partial f}{\partial p_x}, \quad \frac{\lambda}{2} y = \frac{\partial f}{\partial p_y}$$

とおくと、(2.5) 式を満たすことがわかる。(2.6) 式より次のような式変形をする。

$$\frac{\lambda}{2} \frac{\partial p_x}{\partial x} x = \frac{\partial p_x}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p_x} \quad \frac{\lambda}{2} \frac{\partial p_y}{\partial x} y = \frac{\partial p_y}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p_y}$$

加える

$$\frac{\lambda}{2} \left(\frac{\partial p_x}{\partial x} x + \frac{\partial p_y}{\partial x} y \right) = \frac{\partial f}{\partial x}$$

$$\frac{\lambda}{2} \frac{\partial}{\partial x} (p_x x + p_y y) - \frac{\lambda}{2} p_x = \frac{\partial f}{\partial x}$$

すなわち,

$$(2.7) \quad \frac{\lambda}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(p_x x + p_y y - z - \frac{2}{\lambda} f \right) = 0$$

同様にして

$$(2.8) \quad \frac{\lambda}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(p_x x + p_y y - z - \frac{2}{\lambda} f \right) = 0$$

これより,

$$(2.9) \quad z = p_x x + p_y y - \frac{2}{\lambda} f + c$$

ここで c は定数. c の選び方に結晶の形は依存しないので, $c=0$ とする. Lagrange multiplier λ は, 結晶の大きさに関するもので, 適当なエネルギー単位を取れば, $2/\lambda=1$ とおける. すなわち, 平衡形は,

$$(2.10) \quad \begin{aligned} z &= p_x x + p_y y - f \\ x &= \frac{\partial f}{\partial p_x}, \quad y = \frac{\partial f}{\partial p_y} \end{aligned}$$

と書ける. つまり,

$$\left[\begin{array}{l} z = p_x x + p_y y - f \\ x = \frac{\partial f}{\partial p_x}, y = \frac{\partial f}{\partial p_y} \end{array} \right] \iff \left[\begin{array}{l} f = xp_x + yp_y - z \\ p_x = \frac{\partial z}{\partial x}, p_y = \frac{\partial z}{\partial y} \end{array} \right]$$

というように, 結晶形 $z(x, y)$ と自由エネルギー $f(p)$ は Legendre 変換で結びついていることがわかる. このことより, 統計力学の対象としてよく扱われる磁性体の自由エネルギー $G(\mathbf{H}, T)$ (ここで \mathbf{H} は外部磁場), $F(\mathbf{M}, T)$ (ここで \mathbf{M} は磁化) との間に図1のようなアナロジーが成り立つことがわかる.

磁性体における自発磁化の存在は, ファセットの存在に対応づけられ, ファセティング転移は Para.-Ferro. の転移に相当する. また, 感受率テンソル

$$\chi_{ij} = \frac{\partial^2 G}{\partial H_i \partial H_j} = \frac{\partial M_j}{\partial H_i}$$

は, スティフネステンソル

$$f_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial p_i \partial p_j} = \frac{\partial x_j}{\partial p_i}$$

に対応する. スティフネステンソルは曲率テンソル

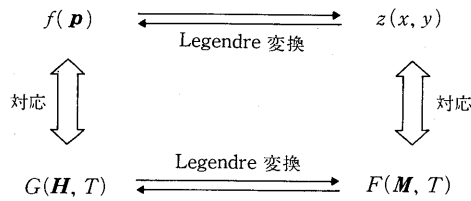


図 1.

$$K_{ij} = \frac{\partial^2 z}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial p_j}{\partial x_i}$$

の逆行列となっている (Akutsu, N. and Akutsu, Y. (1987a)).

このような磁性体の自由エネルギー間の関係と表面自由エネルギーと平衡形との関係の類似性を考慮すれば、磁性体相転移における種々のユニヴァーサルな振舞いに相当するものが、結晶平衡形についての議論で現れることは、容易に予想される。

3. TSK (Terrace-Step-Kink) モデルによる表面自由エネルギーの導出とガウス曲率

結晶の表面自由エネルギーを求めるに当たって重要なことは、結晶格子の持つ異方性を正確に取り入れることにある。そのようなモデルとして簡単なものに Terrace-Step-Kink (TSK) モデルがある (Gruber and Mullins (1967)). TSK モデルは、ファセット近くの傾いた面をファセットと平行なテラスと、それをつなげる垂直な面(ステップ)とで記述するモデルである。ステップが生じるためには、そのための励起エネルギーが必要となる。そのエネルギーはステップの高さが高いほど大きくなる。故に、低温 (ファセティング温度以下) におけるファセット近くの面では、最も高さの低いステップのみを考慮すればよい。ステップは、その中にキンクを作ることによって揺らぐことができる。これにより、エントロピーを稼ぐことができる。TSK モデルでは、このエントロピーと励起エネルギーとから得られるステップ系の自由エネルギーをその面の表面自由エネルギーと考える。

TSK モデルにおいては、ステップを微視的に捉えるものと粗視的に捉えるものがある。まず、粗視的 TSK モデルについて述べる (Akutsu, Akutsu and Yamamoto (1988)). ステップを粗視化したとき、結晶格子の対称性は、ステップの自由エネルギーとステップの揺らぎのそのステップが平均として走っている方位 (θ) 依存性に集約されて残る (Akutsu, Y. and Akutsu, N. (1986)).

最初に、ステップの粗視化を行なう。ステップの持つ性質は、二次元結晶表面の性質と同等である。(2.10) 式の結果を二次元の場合に適用する。結晶軸方向に x 軸を取り、それと垂直な方向を y 軸とする。結晶形を $y=y(x)$, $\gamma_s(p)$ ($p=dy/dx$) でステップ (二次元結晶表面) の単位長さ当たりの自由エネルギーを表すと、

$$(3.1) \quad y(x) = xp - f(p), \quad x = \frac{df}{dp}$$

ここで $f(p)$ は単位射影長さ当たりの自由エネルギーで

$$(3.2) \quad f(p) = \gamma_s(p) \sqrt{1+p^2}$$

で定義されている。 $p = \tan \theta$ とおくと θ は x 軸と結晶面の成す角である。ある傾き p の面(線)

の x 軸に対する射影長を L とする. p は平均として面の持つ傾きである. 故に, この傾きの回りの熱揺らぎを, 面のサイズと関連づけることができる. L は, 結晶を構成している原子のサイズに比べるとずっと大きい, 結晶全体の大きさからすると無限小である. この面の一端点を固定し, そこから射影長で L だけ離れた点の固定端点の界面の平均として進んでいる方向の回りの揺らぎ Δh は, 傾きの揺らぎ Δp を用いて, $\Delta h = L \Delta p \cos \theta$ と書ける. ここで揺らぎの二乗平均 $\langle (\Delta p)^2 \rangle$ は, 通常の熱力学の揺らぎの議論より,

$$(3.3) \quad \langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{1}{L} (\partial^2 f / \partial p^2)^{-1}, \quad \beta = (k_B T)^{-1}$$

と書ける. これより, いま考えている面の平均長 $L' = L / \cos \theta$ でスケールした揺らぎ $\sigma(\theta)$ の二乗は,

$$(3.4) \quad \sigma^2 = \frac{\langle (\Delta h)^2 \rangle}{L'} = L \cos^3 \theta \langle (\Delta p)^2 \rangle$$

と書ける. θ の関数として γ_s を考え, $\gamma_s(\theta)$ と書くと $\sigma^2(\theta)$ は,

$$(3.5) \quad \sigma^2(\theta) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\gamma_s(\theta) + \gamma_s'(\theta)}$$

と, きれいな形で書ける (Akutsu, Y. and Akutsu, N. (1986)). ステップ自由エネルギー (二次元結晶の表面自由エネルギー) が方位異方性を持つとき, 揺らぎも方位異方性を持ち, それは $\gamma_s(\theta)$ を用いて (3.5) 式のようにまとまる. 励起エネルギー $\gamma_s(\theta)$, 揺らぎ $\sigma(\theta)$ を持つガウスチェーンを, 粗視化したステップと呼ぶ (Akutsu, Y. and Akutsu, N. (1986)).

ステップが平均として進む方向を時間軸 t と取り, それと垂直な方向の座標 $u(t)$ でステップの形を示すとすると, ガウスチェーンであるということは, ステップは, 揺らぎ $\sigma(\theta)$ の一次元の酔歩の軌跡と見做せるということである. 故に, $t = t_0$ で u_0 にいたとき, $t = t_1$ で u_1 にいる確率は,

$$(3.6) \quad P(u_1 - u_0, t_1 - t_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 |t_1 - t_0|}} e^{-\frac{(u_1 - u_0)^2}{2\sigma^2 |t_1 - t_0|}}$$

と書ける. ただし, この描像が成り立つのは, 粗視化のスケール l , 原子サイズ a に対して

$$(3.7) \quad a \ll l \lesssim |t_1 - t_0|$$

であるときである. 言い換えるとこのようなスケールでステップを眺めているといってもよい.

粗視化された TSK モデルでは, ある傾き $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$ の面は, この粗視化されたステップ n 本が平均として結晶軸 (y 軸とする) と θ の角度を成して並んでいるものであると考える. 面の大きさを $L \times L$ とすると,

$$|\mathbf{p}| = p \equiv \frac{n}{L}$$

ここで,

$$(3.8) \quad p_x = -|\mathbf{p}| \cos \theta, \quad p_y = -|\mathbf{p}| \sin \theta$$

このステップ系の単位面積当たりの自由エネルギーが, この傾き \mathbf{p} の面の単位射影面積当たりの自由エネルギー $f(\mathbf{p})$ である. f を計算するとき重要となるのは, 二つのステップが互いに通り抜けることができないという条件である. ここでは, ステップの高さが一番低いもの (こ

の高さを1とする)としたので, この条件は, ステップは互いに重ならないというハードコア条件となる. ハードコア条件と, それぞれのチェーンは $\gamma_s(\theta)$ のエネルギーと $\sigma(\theta)$ の揺らぎを持つことより分配関数は,

$$(3.9) \quad z_n = \int \prod_t \prod_{i=1}^n \frac{du_i(t)}{l} P e^{-nL\gamma_s(\theta)} (2\pi\sigma^2 l)^{-\frac{n}{2}} l^{-\frac{n}{2}} e^{-1/2\sigma^2} \sum_{i=1}^n \int \left(\frac{du_i}{dt} \right)^2 dt \\ \equiv e^{-nL\gamma_s(\theta)} w_n$$

と書ける. ここで, $u_i(t)$ は, i 番目のチェーンの t での座標, P は二つ以上のステップが重ならないようにする projection operator. これより,

$$(3.10) \quad f(\mathbf{p}) = -k_B T \frac{1}{L^2} \ln z_n = \gamma_s(\theta) \rho - k_B T s$$

となる. ここで,

$$s = \frac{1}{L^2} \ln w_n$$

はステップ間のハードコア条件のためのエントロピー損失. w_n の計算を transfer matrix 法で行なう.

$$(3.11) \quad w_n = T_r(T)^{L/l}, \quad T = P e^{-H} P$$

ここで,

$$(3.12) \quad H = \sum_{j=1}^n h_j, \quad h_j = -\frac{1}{2} \sigma^2(\theta) l \frac{\partial^2}{\partial u_j^2}$$

fermion state を取ることにより, ハードコア演算子 P を除去できて, 第二量子化表示で transfer matrix は,

$$(3.13) \quad T = e^{-\hat{H}}, \quad \hat{H} = \frac{1}{2} \sigma^2(\theta) l \sum_k k^2 a_k^\dagger a_k$$

ここで,

$$k = \frac{2\pi}{L} \nu, \quad \nu = 0, \pm 1, \dots, \frac{L}{2l}$$

a_k : 1次元 fermion operator

"ハミルトニアン" \hat{H} の基底固有値 $E_0(\rho)$ より, 損失エントロピー s は

$$(3.14) \quad s = \frac{1}{L^2} \ln w_n = -\frac{1}{lL} E_0(\rho)$$

と書ける. $E_0(\rho)$ は簡単に求まり, s は,

$$(3.15) \quad s = -\sigma^2(\theta) \frac{1}{2\pi} \int_0^{k_F} k^2 dk = -\frac{\pi^2}{6} \sigma^2(\theta) \rho^3$$

となる. ここで, $k_F = \pi\rho$. これより, 自由エネルギー $f(\mathbf{p})$ は,

$$(3.16) \quad f(\mathbf{p}) = \gamma_s(\theta) \rho + k_B T \frac{\pi^2}{6} \sigma^2(\theta) \rho^3 \\ = \gamma_s(\theta) |\mathbf{p}| + \frac{\pi^2}{6\beta^2} (\gamma_s(\theta) + \gamma_s''(\theta))^{-1} |\mathbf{p}|^3$$

と一般に書けることがわかる。

結晶の平衡形 $z(x, y)$ と自由エネルギー $f(\mathbf{p})$ が, Legendre 変換でつながることより, スチフネステンソル f_{ij} と曲率テンソル K_{ij} との間に

$$(3.17) \quad \sum_j f_{ij} K_{jl} = \delta_{il}$$

の関係があることがわかっているから (Akutsu, N. and Akutsu, Y. (1987b)), これと $\det K_{ij} = K = \text{ガウス曲率}$ を用いると,

$$(3.18) \quad K = \begin{cases} \beta^2/\pi^2 & : \text{曲面上のファセット端近傍} \\ 0 & : \text{ファセット上} \end{cases}$$

となる。(3.18) 式には, 結晶の対称性を反映している $\gamma_s(\theta)$ 及びファセット端上での位置に関する θ がでてこない。すなわち, 結晶格子の形及びファセット端上の位置にかかわらず, ファセティング温度以下の全ての温度でこの一定の曲率のとびが現れる。

微視的な TSK モデルは, 具体的な結晶格子形を考え, その上でのテラス, ステップ, キンクの配位に対してボルツマン因子を与えていくモデルである。結晶格子形に基づく方位異方性は, 粗視的モデルと違って, モデルの構成そのものに入っている。詳細な解析は, 文献 Yamamoto et al. (1988 と submitted) に譲るとして, 文献 Yamamoto et al. (submitted) のモデルの結果のみ書くと, 平衡形 $z(x, y)$ は,

$$(3.19) \quad z(x, y) = \min_{\rho} \frac{1}{2\pi} \int_{-k_F}^{k_F} [\delta - x - S(\omega(k))] dk$$

となる。ここで, $k_F = \pi\rho$, $\omega(k) = \beta(y-x) + ik$, δ は絶対零度における単位長当たりのステップ励起エネルギー。 S はモデルに依存する関数である。無秩序パラメータ ρ で展開して,

$$(3.20) \quad z = \min_{\rho} (A\rho + B\rho^3)$$

ここで,

$$A = \delta - x - S(\beta(y-x)) \\ B = \frac{\pi^2}{6} S''(\beta(y-x))$$

これより,

$$(3.21) \quad z = \begin{cases} -\frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{B}} (-A)^{3/2} & : \text{曲面上} \\ 0 & : \text{ファセット上} \end{cases}$$

ファセットの形は,

$$A(x, y) = 0$$

つまり

$$(3.22) \quad \delta - x - S(\beta(y-x)) = 0$$

と, 関数 S を用いて記述される。この時, (3.18) 式が成り立つ。

このように, 微視的 TSK モデルにおいても特徴的なことは, GMPT タイプの振舞い以外に, 熱平衡形が一つの関数 S のみで決まり, S の関数形はファセットの形に直接関係していること

である。このことは、粗視的モデルにおいて、 $f(\mathbf{p})$ が $|\mathbf{p}|$ の一乗項、三乗項となっていて、係数が $\gamma_s(\theta)$ のみで書けることに対応する。

最後に、ファセット端でGMPTタイプの振舞いをし、且つ、ガウス曲率のとび(3.18)式が現れる結晶表面においては、表面自由エネルギーは、(3.16)式とならなければならないことを述べておく (Yamamoto et al. (submitted)).

参 考 文 献

- Akutsu, N. and Akutsu, Y. (1987a). Roughening, faceting and equilibrium shape of two-dimensional anisotropic interface, I: Thermodynamics of interface fluctuations and geometry of equilibrium crystal shape, *J. Phys. Soc. Japan*, **56**, 1443-1453.
- Akutsu, N. and Akutsu, Y. (1987b). Equilibrium crystal shape: Two dimensions and three dimensions, *J. Phys. Soc. Japan*, **56**, 2248-2251.
- Akutsu, Y. and Akutsu, N. (1986). Relationship between the anisotropic interface tension, the scaled interface width and the equilibrium shape in two dimensions, *J. Phys. A*, **19**, 2813-2820.
- Akutsu, Y. and Akutsu, N. (1987). Novel numerical method for studying the equilibrium crystal shape, *J. Phys. Soc. Japan*, **56**, 9-12.
- Akutsu, Y., Akutsu, N. and Yamamoto, T. (1988). Universal jump of Gaussian curvature of the facet edge of a crystal, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 424-427.
- Andreev, A.F. (1982). Faceting phase transitions of crystals, *Soviet Phys. JETP*, **53**, 1063-1068.
- Cabrera, N. (1964). The equilibrium of crystal surfaces, *Surf. Sci.*, **2**, 320-345.
- Gruber, E.E. and Mullins, W.W. (1967). On the theory of anisotropy of crystalline surface tension, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 875-887.
- Jayaprakash, C., Saam, W.F. and Teitel, S. (1983). Roughening and facet formation in crystals, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 2017-2020.
- Jayaprakash, C. and Saam, W.F. (1984). Thermal evolution of crystal shapes, *Phys. Rev. B*, **30**, 3916-3928.
- Jayaprakash, C., Rottman, C. and Saam, W.F. (1984). Simple model for crystal shapes: Step-step interactions and facet edges, *Phys. Rev. B*, **30**, 6549-6554.
- Lifshitz, E.M. and Pitaevskii, L.P. (1980). *Statistical Physics*, Part I, p. 517, Pergamon, Oxford.
- Nozières, P. and Gallet, F. (1987). The roughening transition of crystal surfaces, I: Static and dynamic renormalization theory, crystal shape and facet growth, *J. Physique*, **48**, 353-367.
- Pokrovsky, V.L. and Talapov, A.L. (1979). Ground state spectrum, and phase diagram of two-dimensional incommensurate crystals, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 65-67.
- Pokrovsky, V.L. and Talapov, A.L. (1980). The theory of two-dimensional incommensurate crystals, *Soviet Phys. JETP*, **51**, 134-148.
- Rottman, C. and Wortis, M. (1984a). Statistical mechanics of equilibrium crystal shapes, *Phys. Rep.*, **103**, 59-79.
- Rottman, C. and Wortis, M. (1984b). Equilibrium crystal shapes for lattice models with nearest- and next-nearest-neighbor interactions, *Phys. Rev. B*, **29**, 328-339.
- Rottman, C., Wortis, M., Heyraud, J.C. and Metois, J. (1984). Equilibrium shapes of small lead crystals: Observation of Pokrovsky-Talapov critical behavior, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1009-1012.
- Yamamoto, T. and Izuyama, T. (1987). Statistical mechanical theory of the facet edge of a crystal, *J. Phys. Soc. Japan*, **56**, 632-640.
- Yamamoto, T., Akutsu, Y. and Akutsu, N. (1988). Universal behavior of the equilibrium crystal shape near the facet edge, I: A generalized terrace-step-kink model, *J. Phys. Soc. Japan*, **57**, 453-460.
- Yamamoto, T., Akutsu, Y. and Akutsu, N. Analysis of the equilibrium crystal shape by the diagonal terrace-step-kink models with non-SOS type steps (submitted to *J. Phys. Soc. Japan*).

Statistical Mechanical Approach to the Equilibrium Crystal Shapes

Takao Yamamoto

(College of Technology, Gunma University)

Yasuhiro Akutsu

(Department of Technology, Kanagawa University)

Noriko Akutsu

(Faculty of Engineering, Yokohama National University)

The equilibrium crystal shape (ECS) depends on the temperature T . At high temperatures above the roughening temperature T_R , there is no facet (flat plane) and we have a rounded ECS. On the contrary, at $T=0$, the ECS is enclosed only by facets (flat planes). In the intermediate range of temperature ($0 < T < T_R$), the ECS is composed of both facets and curved areas. In the development of the statistical mechanical approach to the ECS, the central issues have been the “critical behavior” of ECS: (1) the faceting transition at T_R accompanying a finite curvature jump and (2) the Gruber–Mullins–Pokrovsky–Talapov (GMPT) type behavior of the ECS profile near the facet edge at $T < T_R$. Important point is that the above behaviors (1) and (2) are universal. Recently, below T_R , we have found another novel universal behavior of the ECS theoretically. The purpose of this report is that the statistical mechanical approach to the ECS is explained and the novel universal behavior — universal Gaussian-curvature jump at the facet edge — is introduced.

Let the facet sit on the x - y plane and z axis be perpendicular to the facet. Near the facet, the ECS profile is described by $z=z(x, y)$. By $f(\mathbf{p})$ we denote the orientation-dependent surface free energy per projected area, where $\mathbf{p}=(p_x, p_y)=(\partial z/\partial x, \partial z/\partial y)$ is the surface gradient vector. The ECS is determined “thermodynamically”. Then, adopting a suitable energy unit, we obtain the ECS as $z(x, y)=p_x x + p_y y - f(\mathbf{p})$, where $x = \partial f/\partial p_x$, $y = \partial f/\partial p_y$. The orientational anisotropy of the free energy $f(\mathbf{p})$ dominates the essential properties of the ECS below T_R . The free energy $f(\mathbf{p})$ is discussed by means of the “statistical mechanical” method. We mainly explain the derivation of the free energy $f(\mathbf{p})$ on the basis of the coarse-grained TSK (terrace-step-kink) picture of the surface. In this model, the step is the “Gaussian chain” with the anisotropic step excitation energy $\gamma_s(\theta)$ and the anisotropic scaled fluctuation $\sigma(\theta)$, where θ is the angle between the y axis and the direction along which, on average, step lines are running. In order to take account of the non-crossing nature of the steps, we use the fermion method. The free energy near the facet is obtained as $f(\mathbf{p})=\gamma_s(\theta)|\mathbf{p}|+\sigma(\theta)|\mathbf{p}|^3+O(|\mathbf{p}|^4)$. The scaled fluctuation $\sigma(\theta)$ has been found to be generally related to the step energy $\gamma_s(\theta)$ as $\sigma(\theta)^{-2}=\beta[\gamma_s(\theta)+\gamma_s''(\theta)]$, where $\beta=(k_B T)^{-1}$. Using this relation and the ECS expression in terms of $f(\mathbf{p})$,

it is found that the value of the Gaussian-curvature K jumps from β^2/π^2 (on the curved surface) to 0 (on the facet) at the facet contour. This relation is universal in the sense that it is to be observed for any system with short range interactions, at any position on the facet contour, and at any temperature below T_R .