

# Rough Surface の二つのモデル (Terrace-Step- Kink Model 及び Capillary Wave Model) と結晶の熱平衡形\*

群馬大学 教養部 山 本 隆 夫  
大阪大学 理学部 阿 久 津 泰 弘  
横浜国立大学 工学部 阿 久 津 典 子

(1990 年 5 月 受付)

## 1. はじめに

流体と熱平衡状態にある結晶の形 (結晶の熱平衡形 — Equilibrium Crystal Shape — 略して ECS と書く) は, 近年統計力学の対象として広く研究されている (ECS の熱力学については, Cabrera (1964), Lifshitz and Pitaevskii (1980), Andreev (1982), Rottman and Wortis (1984a), 統計力学の対象としては, 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), Yamamoto et al. (1988, 1989), 山本 他 (1989), Akutsu et al. (1988) など).

結晶面がファセットと呼ばれる平らな面と曲面によって覆われている時に, 多様な統計力学的な特質が現われる. 今, 一つのファセットに注目しよう. そのファセットを  $xy$  平面上に置き, 原点はファセット上にあるとする (図 1).  $z$  軸をファセット面に対して垂直にとる. ファセット及びファセット近くの面は, 面の傾きベクトルで同定できる. 結晶表面の自由エネルギーは, 当然傾きベクトルの関数となっている. この自由エネルギーの傾きベクトルについての解析性の観点よりながめると, ファセット面とその周りの曲面は異なった相とみなすことができる. ファセットと曲面の境界線, すなわちファセット端は, 相転移点とみなされる. 曲面からファセットへの接続を見た時, 面の傾きベクトルの変化の様子は相転移の場合の秩序パラメータの変化に相当する. 一次相

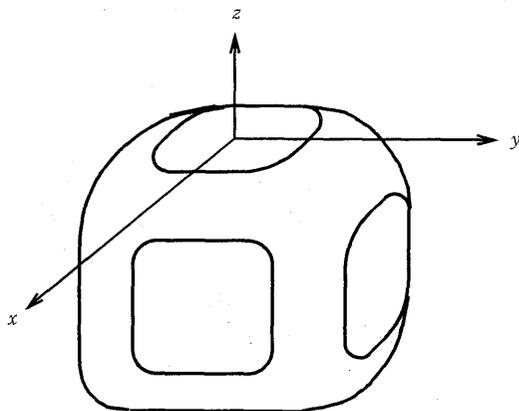


図 1.

\* 本稿は, 統計数理研究所 共同研究 (1-共会-51) における発表に基づくものである.

転移に相当する傾きベクトルが不連続的に変化する場合 (sharp facet edge) と二次相転移に相当する連続的に変化する場合 (smooth facet edge) がある。

Smooth facet edge の時、二次転移の臨界現象に相当するものが知られている。ファセット近くの結晶形は、 $z=z(x, y)$  と書ける。原点からの距離  $r=r_c$  の所がファセット端とすると、ファセット近くの曲面の形は、 $z \sim (r-r_c)^{3/2}$  ( $r > r_c$ ) と書けることが知られている。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  $-1/2$  は、smooth facet edge の臨界現象を特徴づけるユニヴァーサルな指数である。このような特異性は Gruber-Mullins-Pokrovsky-Talapov 型の特異性と呼ばれる (Gruber and Mullins (1967), Pokrovsky and Talapov (1979, 1980), Rottman et al. (1984))。もう一つの臨界現象を特徴づける振舞いが、結晶表面のガウス曲率に現われる。ファセット端近くにおいては、ガウス曲率  $K$  は  $K = (\partial^2 z / \partial x^2)(\partial^2 z / \partial y^2) - (\partial^2 z / \partial x \partial y)^2$  と書ける。ファセット上で 0 であったこの値がファセット端をまたぐと有限値  $\Delta K$  だけとぶ。適当なエネルギー及び長さの単位形をとった時のとびの値  $\Delta K = \beta^2 / \pi^2$  が smooth facet edge においてはユニヴァーサルな値となる (Yamamoto et al. (1988, 1989), Akutsu et al. (1988), 山本 他 (1989))。

こうした smooth facet edge における普遍性は、ラフな面である曲面部分の性質の普遍性の反映である。本稿は、ラフな結晶表面の二つのモデル、TSK (Terrace-Step-Kink) モデルと Capillary Wave モデルを用いてラフ界面の普遍性を調べることを目的とする。

## 2. ステップ自由エネルギー

TSK (Terrace-Step-Kink) モデル (Gruber and Mullins (1967)) は、テラスと呼ばれる平らな面を紐状の励起であるステップでつなげることによって傾いた面を描き表わそうとするものである (図 2 を見よ)。テラスという平らな面を仮定するためには、テラスの方位の面は、フラットでなければならない。すなわち、TSK モデルは、ファセットの存在する温度領域で、ファセットと平行な面をテラスとしてファセット近くの面 (vicinal surface) を表わすのに適している。

今考えているファセットを  $xy$  平面上に乗せそれに垂直に  $z$  軸をとると、ファセット近くで結晶の平衡形 (ECS) は  $z=z(x, y)$  と書ける (図 1)。面の傾きベクトルは  $\mathbf{p} = (p_x, p_y) = (\partial z / \partial x, \partial z / \partial y)$ 。その面の一点を考える。マクロに見るとそれは一点であるが、ミクロに見ると (ステップの尺度で見ると) 十分広い (熱力学極限がとれるほど広い) 面であるとする。その面を  $xy$  平

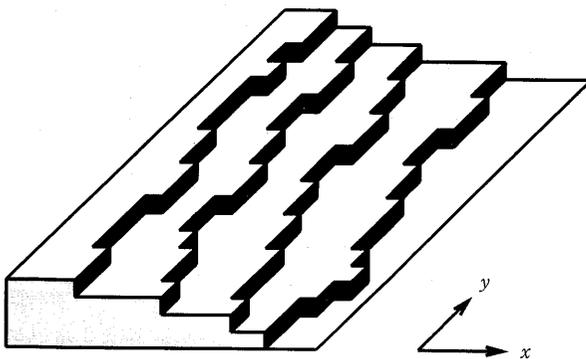


図 2.

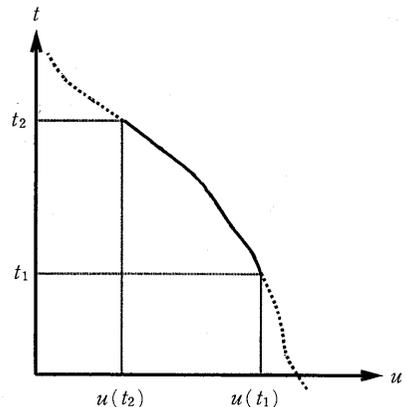


図 3.

面に射影した時,  $xy$  平面上で  $L \times L$  の面となっているとする. すなわち, 面の面積は  $L^2(1+\mathbf{p}^2)^{1/2}$  となる. 面は, その傾き  $\mathbf{p}$  で指定できる. 原子サイズよりは十分大きい,  $L$  に比べて十分小さいスケール  $l$  では, ステップはこの  $L \times L$  の面上を走る紐とみなせる. ステップの形を  $(u(t), t)$  で表わす ( $0 \leq t \leq L$ ). ステップが二点  $(u(t), t)$ ,  $(u(t'), t')$  を通る時のボルツマン因子を  $W(u(t')-u(t), t'-t)$  で表わす (図 3).

二点  $(u(L), L)$ ,  $(u(0), 0)$  を結ぶステップの  $y$  軸となす角を  $\theta$  とおくと,

$$(2.1) \quad -\tan \theta = \frac{u(L) - u(0)}{L}$$

角度  $\theta$  をもつ一本のステップに対する分配関数は

$$(2.2) \quad z_1(\theta) = \int \prod_{t=0}^L \frac{du(t)}{l} \delta\left(\tan \theta + \frac{u(L) - u(0)}{L}\right) \prod_{t'=0}^{L-l} W(u(t'+l) - u(t'))$$

のように書ける. ここで,  $W(u(t+l) - u(t)) \equiv W(u(t+l) - u(t), l)$ . 新しく “化学ポテンシャル  $\mu$ ” を導入すると,

$$(2.3) \quad \begin{aligned} z_1(\theta) &= \int \prod_{t=0}^L \frac{du(t)}{l} \delta\left(\tan \theta + \frac{u(L) - u(0)}{L}\right) \prod_{t'=0}^{L-l} W(u(t'+l) - u(t')) \\ &\quad \times \exp\left[\beta\mu L \left(\tan \theta + \frac{u(L) - u(0)}{L}\right)\right] \\ &= \int \prod_{t=0}^L \frac{du(t)}{l} \frac{1}{2\pi} \int dh \exp\left[ih \left(\tan \theta + \frac{u(L) - u(0)}{L}\right)\right] \\ &\quad \times \prod_{t'=0}^{L-l} W(u(t'+l) - u(t')) e^{\beta\mu L \tan \theta} e^{\beta\mu(u(L) - u(0))} \\ &= \frac{L\beta}{2\pi} \int dh e^{i\beta h L \tan \theta} e^{\beta\mu L \tan \theta} \int \prod_{t=0}^L \frac{du(t)}{l} \prod_{t'=0}^{L-l} [W(u(t'+l) - u(t')) \\ &\quad \times \exp[\beta(\mu + ih)(u(t'+l) - u(t'))]] \\ &= \frac{L\beta}{2\pi} \int dh \exp(\beta(\mu + ih)L \tan \theta) \omega_1(\mu + ih). \end{aligned}$$

ここで  $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$  はボルツマン定数), そして,

$$(2.4) \quad \omega_1(\mu) = \int \prod_{t=0}^L \frac{du(t)}{l} \prod_{t'=0}^{L-l} [W(u(t'+l) - u(t')) \exp(\beta\mu(u(t'+l) - u(t')))].$$

新しい熱力学的関数  $g_{\text{step}}(\mu)$  を

$$(2.5) \quad g_{\text{step}}(\mu) = -\frac{k_B T}{L} \ln \omega_1(\mu)$$

で導入すると, 分配関数は,

$$(2.6) \quad z_1(\theta) = \frac{L\beta}{2\pi} \int dh \exp\{-\beta L [g_{\text{step}}(\mu + ih) - (\mu + ih) \tan \theta]\}$$

と書き換えられる. 化学ポテンシャル  $\mu$  の値は任意でよかったのだから,

$$(2.7) \quad \tan \theta = \frac{\partial g_{\text{step}}(\mu)}{\partial \mu}$$

が成り立つように決めたとすると,

$$\begin{aligned}
 (2.8) \quad z_1(\theta) &= \frac{L\beta}{2\pi} \int dh \exp \left\{ -\beta L \left[ g_{\text{step}}(\mu) + g'_{\text{step}}(\mu) ih - \frac{1}{2} g''_{\text{step}}(\mu) h^2 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \dots - \mu \tan \theta - ih \tan \theta \right] \right\} \\
 &= \exp \{ -\beta L [g_{\text{step}}(\mu) - \mu \tan \theta] \} \frac{L\beta}{2\pi} \int dh \exp \left\{ -\beta L \left[ -\frac{1}{2} g''_{\text{step}}(\mu) h^2 + \dots \right] \right\} \\
 &\rightarrow \exp \{ -\beta L [g_{\text{step}}(\mu) - \mu \tan \theta] \} \quad (L \rightarrow \infty)
 \end{aligned}$$

となり、 $y$  軸方向への単位長さ当りの自由エネルギーは、

$$(2.9) \quad f_{\text{step}}(\theta) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \ln z_1(\theta) = g_{\text{step}}(\mu) - \mu \tan \theta.$$

これより、ステップ張力(単位長さ当りの自由エネルギー)  $\gamma(\theta)$  は、

$$(2.10) \quad \gamma(\theta) = f_{\text{step}}(\theta) \cos \theta = g_{\text{step}}(\mu) \cos \theta - \mu \sin \theta.$$

ステップ自由エネルギーを求めるには、 $g_{\text{step}}(\mu)$  または  $\omega_1(\mu)$  を求めればよい。そのために転送行列法を用いる。関数  $\psi_t(u(t))$  を次で定義する。

$$(2.11) \quad \psi_t(u(t)) = \int \prod_{t'=0}^{t-l} \frac{du(t')}{l} \prod_{t'=0}^{t-l} W(u(t'+l) - u(t')) e^{\beta \mu (u(t'+l) - u(t'))}$$

$\psi_{t+1}$  と  $\psi_t$  との間には次の関係があることが解る。

$$(2.12) \quad \psi_{t+l}(u(t+l)) = \int \frac{du(t)}{l} W(u(t+l) - u(t)) e^{\beta \mu (u(t+l) - u(t))} \psi_t(u(t))$$

ちなみに、 $\omega_1$  は

$$(2.13) \quad \omega_1(\mu) = \int \frac{du(L)}{l} \psi_L(u(L))$$

と書ける。

次のような固有値問題を考える。

$$(2.14) \quad \int \frac{du}{l} W(u' - u) e^{\beta \mu (u' - u)} \phi_\nu(u) = e_\nu \phi_\nu(u')$$

ここで、 $e_1 \geq |e_2| \geq |e_3| \geq |e_4| \geq \dots$ 。この固有値問題の最大固有値  $e_1$  を用いて  $\omega_1$  は、

$$(2.15) \quad \omega_1 \rightarrow C(e_1)^{L/l} \quad (L \rightarrow \infty)$$

と書ける。ここで、 $C$  は正の定数。 $\omega_1$  を求めるためには、最大固有値  $e_1$  を求めればよいことが解る。(2.14)は、フーリエ級数展開

$$(2.16) \quad W(u' - u) e^{\beta \mu (u' - u)} = \frac{l}{L} \sum_k \Lambda(k; \beta \mu) e^{ik(u' - u)}$$

を用いると簡単に解け、 $\Lambda(k; \beta \mu)$  が固有値で、それは、

$$(2.17) \quad \Lambda(k; \beta \mu) = \int \frac{du}{l} W(u) e^{\beta \mu u} e^{-iku} \equiv \tilde{\Lambda}(\beta \mu - ik)$$

と書ける。固有関数は、

$$(2.18) \quad \phi_k(u) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iku}$$

であることが解る。ここで、 $k=2\pi\nu/L$  ( $\nu=0, \pm 1, \pm 2, \dots, L/2l$ )。不等式

$$(2.19) \quad |\Lambda(k; \beta\mu)| = \left| \int \frac{du}{l} W(u) e^{\beta\mu u} e^{-iku} \right| \leq \int \frac{du}{l} W(u) e^{\beta\mu u} |e^{-iku}| \\ = \int \frac{du}{l} W(u) e^{\beta\mu u} = \Lambda(0; \beta\mu)$$

が成り立つことより、最大固有値  $e_1$  は、

$$(2.20) \quad e_1 = \Lambda(0; \beta\mu) = \int \frac{du}{l} W(u) e^{\beta\mu u} = \tilde{\Lambda}(\beta\mu)$$

となり、 $\omega_1$ ,  $g_{\text{step}}$  はそれぞれ、

$$(2.21) \quad \omega_1(\mu) = C[\Lambda(0; \beta\mu)]^{L/l} = C[\tilde{\Lambda}(\beta\mu)]^{L/l}$$

$$(2.22) \quad g_{\text{step}}(\mu) = -\frac{k_B T}{l} \ln \Lambda(0; \beta\mu) = -\frac{k_B T}{l} \ln \tilde{\Lambda}(\beta\mu)$$

となる。化学ポテンシャル  $\mu$  を決定する式 (2.7) は、

$$(2.23) \quad \tan \theta = -\frac{1}{l} \frac{\tilde{\Lambda}'(\beta\mu)}{\tilde{\Lambda}(\beta\mu)}$$

と書き直すことができる。y 軸方向の単位長さ当りのステップ自由エネルギー及びステップ張力は、それぞれ

$$(2.24) \quad f_{\text{step}}(\theta) = -\frac{k_B T}{l} \ln \Lambda(0; \beta\mu) - \mu \tan \theta$$

$$(2.25) \quad \gamma(\theta) = -\frac{k_B T}{l} \cos \theta \ln \Lambda(0; \beta\mu) - \mu \sin \theta$$

となる。

### 3. TSK(Terrace-Step-Kink)モデルによる表面自由エネルギーの導出

Vicinal surface は重なることのできない  $n$  本のステップによって記述されると考える。 $n$  は、面の傾きによって決定される。この章では、ファセット近くの傾き  $\mathbf{p}$  の面(vicinal surface)の表面自由エネルギーを、前章で導出したステップ張力  $\gamma(\theta)$  を用いた形で導き出す。Vicinal surface は結晶表面のうち  $p_x < 0$  の領域を調べるとする。この時  $x$  軸の正の方向に見て下がるステップ、すなわち、右下がりのステップ(図2)のみ考えればよいことが解る(Yamamoto et al. (1988))。z 軸方向の長さの単位をステップの高さが1となるよう定める。 $n$  本のステップが、 $L \times L$  平面上を走っているとす。j 番目のステップの形を  $(u_j(t), t)$  で示す。 $x$  軸方向のステップ密度は  $\rho = n/L$ 。 $n$  本のステップの  $y$  軸となす角の平均を  $\theta$  とおくと、

$$(3.1) \quad -\tan \theta = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{u_j(L) - u_j(0)}{L}$$

この  $\theta$  を用いて面の傾きベクトル  $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$  は、 $|\mathbf{p}| = \rho / \cos \theta = p$ ,  $p_x = -p \cos \theta$ ,  $p_y =$

— $p \sin \theta$  と書ける. 前章で導入したステップに対するボルツマン因子  $W$  を用いると  $n$  ステップ系の分配関数は

$$(3.2) \quad Z(p, \theta) = \int_D \prod_{t=0}^L \prod_{j=1}^n \frac{du_j(t)}{l} \delta\left(\tan \theta + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{u_j(L) - u_j(0)}{L}\right) \\ \times \prod_{t=0}^{L-l} \prod_{j=1}^n W(u_j(t'+l) - u_j(t'))$$

と書ける. ここで, 積分領域  $D$  に対する条件は,  $u_1(t) < u_2(t) < \dots < u_n(t)$  で, これはステップの非交差条件のため課せられたものである. 対称性を考慮すると分配関数は,

$$(3.2)' \quad Z(p, \theta) = \frac{1}{n!} \int_{u_1(t) \neq u_j(t)} \prod_{t=0}^L \prod_{j=1}^n \frac{du_j(t)}{l} \delta\left(\tan \theta + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{u_j(L) - u_j(0)}{L}\right) \\ \times \prod_{t=0}^{L-l} \prod_{j=1}^n W(u_j(t'+l) - u_j(t'))$$

と書き直せる.

前章と同様に “化学ポテンシャル  $\mu$ ” を導入する. 分配関数は,

$$(3.3) \quad Z(p, \theta) = \frac{1}{n!} \int_{u_1(t) \neq u_j(t)} \prod_{t=0}^L \prod_{j=1}^n \frac{du_j(t)}{l} \delta\left(\tan \theta + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{u_j(L) - u_j(0)}{L}\right) \\ \times \prod_{t=0}^{L-l} \prod_{j=1}^n W(u_j(t'+l) - u_j(t')) \\ \times \exp\left\{\beta\mu nL \left[\tan \theta + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{u_j(L) - u_j(0)}{L}\right]\right\} \\ = \frac{1}{n!} \int_{u_1(t) \neq u_j(t)} \prod_{t=0}^L \prod_{j=1}^n \frac{du_j(t)}{l} \frac{1}{2\pi} \int dh \\ \times \exp\left\{ih \left(\tan \theta + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{u_j(L) - u_j(0)}{L}\right)\right\} \prod_{t=0}^{L-l} \prod_{j=1}^n W(u_j(t'+l) - u_j(t')) \\ \times \exp\left\{\beta\mu nL \left[\tan \theta + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{u_j(L) - u_j(0)}{L}\right]\right\} \\ = \frac{\beta nL}{2\pi n!} \int dh e^{\beta nL(\mu + ih)\tan \theta} \mathcal{Q}(\mu + ih)$$

と書き換えられる. ここで,

$$(3.4) \quad \mathcal{Q}(\mu) = \int_{u_1(t) \neq u_j(t)} \prod_{t=0}^L \prod_{j=1}^n \frac{du_j(t)}{l} \prod_{t=0}^{L-l} \prod_{j=1}^n [W(u_j(t'+l) - u_j(t')) e^{\beta\mu[u_j(t'+l) - u_j(t')]}].$$

関数  $g(\mu)$  を

$$(3.5) \quad g(\mu) = -k_B T \frac{1}{L^2} \ln \mathcal{Q}(\mu)$$

で定義すると

$$(3.6) \quad Z(p, \theta) = \frac{\beta nL}{2\pi n!} \int dh e^{-\beta L^2[g(\mu + ih) - (\mu + ih)\rho \tan \theta]}$$

と書ける. 前章で用いたのと同様の鞍部点法を用いて熱力学的極限をとると

$$(3.7) \quad Z(p, \theta) \rightarrow C e^{-\beta L^2 [g(\mu) - \mu \rho \tan \theta]}$$

となる。ここで、 $C$  は正定数であり、任意に定められる  $\mu$  は、

$$(3.8) \quad g'(\mu) - \rho \tan \theta = 0$$

を満たすようにとるとする。

これより、単位射影面積当りの表面自由エネルギー  $f(p, \theta)$  は、

$$(3.9) \quad f(p, \theta) = -k_B T \lim_{L \rightarrow \infty} L^{-2} \ln Z(p, \theta) = g(\mu) - \mu \rho \tan \theta$$

となる。

$g(\mu)$  を、転送行列法を用いて求める。 $\phi_t(\{u_j(t)\})$  を次で定義する。

$$(3.10) \quad \phi_t(\{u_j(t)\}) = \int_{u_i(t) \neq u_j(t)} \prod_{\tau=0}^{t-1} \prod_{j=1}^n \frac{d u_j(\tau)}{l} \prod_{t'=0}^{t-1} \prod_{j=1}^n [W(u_j(t'+1) - u_j(t')) \times e^{\beta \mu [u_j(t'+1) - u_j(t')]}]$$

これより、 $\mathcal{Q}(\mu)$  は

$$(3.11) \quad \mathcal{Q}(\mu) = \int_{u_i(L) \neq u_j(L)} \prod_{j=1}^n \frac{d u_j(L)}{l} \phi_L(\{u_j(L)\})$$

となる。 $\phi_{t+l}$  と  $\phi_t$  との間には

$$(3.12) \quad \phi_{t+l}(\{u_j(t+l)\}) = \int_{u_i(t) \neq u_j(t)} \prod_i \frac{d u_i(t)}{l} \prod_j [W(u_j(t+l) - u_j(t)) \times e^{\beta \mu [u_j(t+l) - u_j(t)]}] \phi_t(\{u_j(t)\})$$

の関係があることより、 $\mathcal{Q}(\mu)$  を求めるためには固有値問題

$$(3.13) \quad \int_{u_i \neq u_j} \prod_i \frac{d u_i}{l} \prod_j [W(u'_j - u_j) e^{\beta \mu (u'_j - u_j)}] \Phi_\nu(\{u_j\}) = E_\nu \Phi_\nu(\{u'_j\})$$

の最大固有値  $E_1$  ( $E_1 \geq |E_2| \geq |E_3| \geq \dots$ ) が解ればよいことが解る。すなわち

$$(3.14) \quad \mathcal{Q}(\mu) = C (E_1)^{L/l}$$

と書ける。ここで、 $C$  は正定数。(3.13)中の非交差条件  $u_i \neq u_j$  は、固有関数  $\Phi_\nu$  に完全反対称のもの(すなわち、フェルミオン状態のもの)をえらべば自動的に満たされるから、固有関数の関数空間をフェルミオン状態に限る。そして、第二量子化表示で、(3.13)を書き直すと、

$$(3.13)' \quad T |E_\nu, n\rangle = E_\nu |E_\nu, n\rangle$$

となる。ここで、転送行列  $T$  は、一体の波動関数が(2.18)式で示す  $\phi_k$  のフェルミオンの生成消滅演算子  $a_k^*$ ,  $a_k$  と前章で定義した  $\Lambda$  を用いて

$$(3.15) \quad T = \prod_k [\Lambda(k; \beta \mu)]^{a_k^* a_k}$$

と書ける。また、状態  $|E_\nu, n\rangle$  はフェルミオン数が  $n$  個の状態空間に限定している。

(3.13)' の最大固有値及び固有関数は簡単に求まり、

$$(3.16) \quad E_1 = \prod_{k=-k_F}^{k_F} \Lambda(k; \beta\mu)$$

$$(3.17) \quad |E_1, n\rangle = \prod_{k=-k_F}^{k_F} a_k^* |vac\rangle.$$

ここで、 $|vac\rangle$  はフェルミオンが一つも存在しない状態を示し、

$$a_k |vac\rangle = 0$$

である。また、 $k_F = \pi\rho$ 。Vicinal surface すなわち  $\rho \neq 0$  の時、 $\rho$  の値の小さな部分のみ必要だから、 $g(\mu)$  を  $\rho$  で展開すると

$$(3.18) \quad \begin{aligned} g(\mu) &= -k_B T L^{-2} \ln Q(\mu) = -k_B T \frac{1}{Ll} \ln E_1 \\ &= -k_B T \frac{1}{2\pi l} \int_{-k_F}^{k_F} dk \ln \Lambda(k; \beta\mu) \approx a(\mu)\rho + b(\mu)\rho^3. \end{aligned}$$

ここで、

$$(3.19) \quad a(\mu) = -\frac{k_B T}{l} \ln \Lambda(0; \beta\mu) = -\frac{k_B T}{l} \ln \tilde{\Lambda}(\beta\mu)$$

$$(3.20) \quad b(\mu) = -\frac{k_B T}{l} \frac{\pi^2}{6} \left[ \frac{\partial^2 \Lambda(k; \beta\mu) / \partial k^2}{\Lambda(0; \beta\mu)} \Big|_{k=0} - \left( \frac{\partial \Lambda(k; \beta\mu) / \partial k}{\Lambda(0; \beta\mu)} \Big|_{k=0} \right)^2 \right].$$

(2.20) 式を用いると  $b(\mu)$  は、

$$(3.21) \quad b(\mu) = \frac{k_B T}{l} \frac{\pi^2}{6} \left[ \frac{\tilde{\Lambda}''(\beta\mu)}{\tilde{\Lambda}(\beta\mu)} - \left( \frac{\tilde{\Lambda}'(\beta\mu)}{\tilde{\Lambda}(\beta\mu)} \right)^2 \right] = -\frac{\pi^2}{6\beta^2} a''(\mu)$$

と書き換えられる。

次に (3.8) 式を満足するように  $\mu$  を決定する。 $\mu$  を  $\rho$  の関数と考え展開し、 $\rho$  の低次な項のみ求めればよいから

$$(3.22) \quad \mu = \mu(\rho) = \mu^{(0)} + \mu^{(1)}\rho + \mu^{(2)}\rho^2$$

とおく。 $\mu^{(0)}$ 、 $\mu^{(1)}$ 、 $\mu^{(2)}$  は (3.8) 式の両辺を  $\rho$  で展開した時、各係数が両辺で一致することより求まる。すなわち、

$$(3.23a) \quad a'(\mu^{(0)}) = \tan \theta$$

$$(3.23b) \quad \mu^{(1)} = 0$$

$$(3.23c) \quad b'(\mu^{(0)}) + a'''(\mu^{(0)})\mu^{(2)} = 0.$$

(3.21) と (3.23b) より、

$$(3.24) \quad \mu^{(2)} = -\frac{b'(\mu^{(0)})}{a'''(\mu^{(0)})} = \frac{\pi^2}{6\beta^2}.$$

よって、表面自由エネルギーは、

$$(3.25) \quad \begin{aligned} f(b, \theta) &= g(\mu) - \mu\rho \tan \theta \\ &= [a(\mu^{(0)}) - \mu^{(0)} \tan \theta]\rho + b(\mu^{(0)})\rho^3 \end{aligned}$$

と展開できる。 $\rho$  の一次、三次の係数は次のように論じることで  $\gamma(\theta)$  で書ける。まず、 $\mu^{(0)}$  を

決定する式(3.23a)を書き換えると

$$(3.26) \quad \tan \theta = -\frac{1}{l} \frac{\tilde{\Lambda}'(\beta\mu^{(0)})}{\tilde{\Lambda}(\beta\mu^{(0)})}.$$

この式と (2.24) 式より

$$(3.27) \quad a(\mu^{(0)}) - \mu^{(0)} \tan \theta = f_{\text{step}}(\theta) = \frac{\gamma(\theta)}{\cos \theta}.$$

また  $b(\mu^{(0)})$  は,

$$(3.28) \quad \begin{aligned} b(\mu^{(0)}) &= -\frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{1}{\cos \theta} \frac{d\theta}{d\mu^{(0)}} \\ &= \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{1}{\cos \theta} \frac{1}{f''_{\text{step}}(\theta) \cos \theta - 2f'_{\text{step}}(\theta) \sin \theta} \\ &= \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{1}{\cos^3 \theta} \frac{1}{\gamma''(\theta) + \gamma'(\theta)}. \end{aligned}$$

$\rho = p \cos \theta$  であることを用いて,

$$(3.29) \quad f(p, \theta) = \gamma(\theta)p + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{1}{\gamma''(\theta) + \gamma'(\theta)} p^3$$

と書ける.

#### 4. TSK モデルによる Rough Surface の解析

ファセット近くの曲面, すなわち,  $p > 0$  の面が rough surface に相当する. Rough surface の自由エネルギーが (3.18) 式のように書けることは, 結晶の熱平衡形 (ECS) に重要な影響を与える.

ECS  $z = z(x, y)$  は, 表面自由エネルギーより次のようにして導出できることが知られている.

$$(4.1) \quad z(x, y) = \tilde{f}(-\lambda x, -\lambda y) / \lambda$$

ここで,

$$(4.2) \quad \tilde{f}(\eta_x, \eta_y) = \min_p [f(p) - \eta_x p_x - \eta_y p_y] = \min_p [(a(\eta_y) + \eta_x)\rho + b(\eta_y)\rho^3].$$

また,  $\lambda$  は結晶の大きさを決める Lagrange multiplier で,  $f(p, \theta) = f(p)$  と書いた. 以下,  $\lambda = 1$  となるようなエネルギー単位をとる.

(4.1), (4.2) より,

$$(4.3) \quad z(x, y) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq x_f) \\ -\frac{2}{3[3b(-y)]^{1/2}} [x - x_f(y)]^{3/2} & (x_f \leq x). \end{cases}$$

ここで, ファセット端  $x_f$  は,

$$(4.4) \quad x_f(y) = a(-y)$$

で求まる。(4.3) のファセット端における Gruber-Mullins-Pokrovsky-Talapov 型の振舞いは、表面自由エネルギー  $f$  の展開が、 $p$  の一乗の次に三乗が現われることに起因する。ファセット近くでのガウス曲率  $K$  は、

$$(4.5) \quad K = -\frac{1}{6b(-y)} \frac{\partial^2 a(-y)}{\partial y^2} \rightarrow \pi^2/\beta^2 \quad (x \rightarrow x_f).$$

この、universal Gaussian-curvature jump の生じる理由は、ステップ張力  $\gamma(\theta)$  のみで書かれている  $p$  の一乗と三乗の係数関係の universality にある。

次に転送行列の最大固有状態が自由フェルミオン状態 (3.17) であることを用いて、 $L \times L$  の面内の高さの差の揺らぎを求めてみる。  $x$  軸方向について  $R$  だけ離れた二点について求めると、

$$(4.6) \quad G(R) \equiv \langle E_1; n | \left[ \sum_{x'=x}^{x+R} a^*(x') a(x') \right]^2 | E_1; n \rangle \\ - \left[ \langle E_1; n | \sum_{x'=x}^{x+R} a^*(x') a(x') | E_1; n \rangle \right]^2 \rightarrow 4\epsilon \ln R \quad (R \rightarrow \infty)$$

$$(4.7) \quad \epsilon = 1/4\pi^2.$$

ここで、 $a^*(x)$ 、 $a(x)$  は、点  $x$  におけるフェルミオンの生成消滅演算子。(4.6)式より、高さの差の揺らぎは、 $R \rightarrow \infty$  で、対数的に発散することが解る。係数  $\epsilon$  は、capillary wave モデルと関連づけて考えると重要な意味があることが解る。このことは、次章でふれる。

## 5. Capillary Wave モデル

ラフ界面のモデルとして、最初、液体-液体または気体-液体界面モデルとして考案された Capillary Wave (CW) モデルがある (Buff et al. (1965)). CW モデルは、平均としての界面からの揺らぎを記述するモデルである。  $L' \times L'$  の平均界面上の点  $(x_1, x_2)$  における界面の平均面から垂直な方位へのずれを  $h(x_1, x_2)$  と書く。平均面からずれることによるエネルギー増加は、長波長極限では、 $\partial h/\partial x_j$  ( $j=1, 2$ ) の二次形式になっていると考えられる。また、気体-液体界面は方位依存性がないので、平均面からのずれのハミルトニアン  $H$  は、

$$(5.1) \quad H = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \gamma' \sum_j (\partial h/\partial x_j)^2$$

と書いてよい。ここで、 $\gamma'$  は界面張力である。

流体-結晶のラフ界面に対しても同様なモデルを考える (Weeks (1977), Akutsu, N. and Akutsu, Y. (1987a)). ただし、界面の揺らぎの異方性に注意する必要がある。結晶表面の曲面部分の面で、傾きベクトル  $\mathbf{p}$  の面を考える。この面を  $xy$  平面へ射影した  $L \times L$  面上の座標  $(x_1, x_2)$  で面上の点を指定する。その点での  $xy$  平面から測った面の高さを  $h(x_1, x_2)$  と書く。CW モデルのハミルトニアンは、

$$(5.2) \quad H_{CW} = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \sum_{ij} f_{ij}(\mathbf{p}) (\partial h/\partial x_i) (\partial h/\partial x_j).$$

ここで、 $f_{ij}$  は surface stiffness と呼ばれる量で、表面自由エネルギー  $f$  より、

$$(5.3) \quad f_{ij}(\mathbf{p}) = \frac{\partial^2 f(\mathbf{p})}{\partial p_i \partial p_j}$$

で求まると考えられている。ここで、傾きを  $\mathbf{p} = (p_x, p_y) = (p_1, p_2)$  と書いた。流体-結晶界面の異方性は  $f_{ij}$  の異方性を通して考慮されている。

Surface stiffness  $f_{ij}$  は(4.2)式を用いることで  $ECS_z(x, y)$  と

$$(5.4) \quad \sum_k f_{ik} K_{kj} = -\delta_{ij}$$

と関連づけることができる。ここで、

$$(5.5) \quad K_{ij} = \partial^2 z / \partial r_i \partial r_j.$$

ただし、 $(r_1, r_2) = (x, y)$ 。ファセット端近くでは、ガウス曲率  $K$  は、 $K = \det(K_{ij})$  なので、

$$(5.6) \quad K = [\det(f_{ij})]^{-1}.$$

$H_{CW}$  から、面の高さの差の揺らぎは簡単に求まる。(4.6)式と同じ意味の高さの差の揺らぎは、

$$(5.7) \quad G(R(x_1, x_2)) = \langle (h(x_1, x_2) - h(0, 0) - \langle h(x_1, x_2) - h(0, 0) \rangle)^2 \rangle$$

と書くことができる。ここで、平均  $\langle \cdot \rangle$  は  $H_{CW}$  についての熱平均を示し、 $R(x_1, x_2)$  は原点  $(0, 0)$  と点  $(x_1, x_2)$  との距離を示す。(5.7)式は簡単に求まり (Akutsu et al. (1989)),  $R \rightarrow \infty$  で、

$$(5.8) \quad G(R) \rightarrow 4\epsilon_{CW} \ln R.$$

ここで、係数  $\epsilon_{CW}$  は、

$$(5.9) \quad \epsilon_{CW} = \frac{k_B T}{4\pi} [\det(f_{ij})]^{-1/2} = \frac{k_B T}{4\pi} K^{1/2}.$$

最右辺への変形では、(5.6)式を用いた。(5.8)、(5.9)は、CW モデルの詳細(すなわち、 $f_{ij}$  の形)によらない普遍な関係である。(4.7)式と(5.9)式が同じ値でなければならないという要請を課すと、

$$(5.10) \quad K(\mathbf{p}) = \pi^2 / \beta^2$$

となる (Saam (1989), Akutsu et al. (1989)). 右辺の値は、universal Gaussian-curvature jump(4.5)の値で一定である。左辺の曲率は一般には面の傾き  $\mathbf{p}$  によって変化する。この矛盾の原因として、① TSK モデルで記述できるラフ界面はファセットのごく近傍のみ(無限小の面の傾き:  $|\mathbf{p}| = p \rightarrow 0$ )の時であって、有限な面の傾きでは正しくない。② CW の表式(5.2)は無限小の傾きの時のみ成り立つ。 $p$  が有限の時、(5.2)のような二次形式では流体-結晶界面は表記できないか、または、係数  $f_{ij}$  は表面自由エネルギー  $f$  と(5.3)式のような関係はもたない、の二つをあげることができる。前述の矛盾の理由が①または②、もしくは、①②の両方のいずれにあるのか現在では不明であるが、ファセット端近くの面( $p \rightarrow 0$ )では、(5.10)式に矛盾はない。ラフな結晶表面の普遍的な性質として、ファセット端近くの面では面上の二点間の高さの差の揺らぎの漸近形:

$$(5.11) \quad G(R) \rightarrow \pi^{-2} \ln R$$

を入れることができる。

## 6. ま と め

流体と熱平衡状態にある結晶の表面(流体と結晶の界面)は、適当な温度領域では、ファセットと呼ばれる平らな面と曲面より形成される。ファセットをなす面は揺らぎが小さくフラットな面であるのに対して、曲面は揺らぎが大変大きいラフな界面であると考えられている。このラフである曲面部分のうちファセット近くの曲面を TSK (Terrace-Step-Kink) モデルと呼ばれるモデルで記述した。TSK モデルでは、テラスと呼ばれるファセットに平行な面をそれに垂直なステップと呼ばれる紐状励起によって接続して面を傾け、同時にステップの熱揺らぎで面のラフさを記述している。ステップは、結晶の対象性を反映した励起エネルギーの方位依存性をもつ紐とみなすことができる。TSK モデルでは、傾いた面、すなわちラフな結晶表面は、互いに重なることのできない紐状励起の集合とみなすことができる。このシステムの自由エネルギーが結晶の曲面部分の表面自由エネルギーとなる。表面自由エネルギーは結晶の熱平衡形に直接関係するので、TSK モデルで記述したラフ界面の性質は結晶の平衡形に反映される。よって、ファセット端近くの平衡形に注目して、それを TSK モデルを用いて解析した。加えて、もう一つのラフな界面のモデルである Capillary Wave (CW) モデルとの対比を行うことにより、面の揺らぎについての普遍的性質を得た。

TSK モデルの解析を、まず、一本のステップがある二点を通るボルツマン因子と、ステップ張力との関係を導くことより始めた。次に、これらのステップの集合体であるラフな面を論じた。面の傾きは、ステップの密度とその走る方向によって決定される。 $xy$  平面を、そのうえに今注目するファセットが乗るようにとり、ファセットの中心に原点をとり、ファセットに垂直に  $z$  軸をとる。 $y$  軸とステップの平均として走る方向とのなす角を  $\theta$  とすると、単位射影面積当りの表面自由エネルギーは、

$$(6.1) \quad f(p, \theta) = \gamma(\theta)p + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{1}{\gamma''(\theta) + \gamma(\theta)} p^3$$

と書くことができる。ここで、面の傾き  $\mathbf{p}$  は  $\mathbf{p} = (p_x, p_y) = (\partial z / \partial x, \partial z / \partial y) = (-p \cos \theta, -p \sin \theta)$  (ここで、ファセット近くの結晶の熱平衡形を  $z = z(x, y)$  と書いた。また、 $p = |\mathbf{p}|$ )、 $\gamma(\theta)$  は、 $\theta$  方向に走っているステップの張力。

結晶の熱平衡形は、(6.1)式より簡単に導き出すことができ、エネルギーの単位を適当にえらぶと、

$$(6.2) \quad z(x, y) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq x_f) \\ -\frac{2}{3[3b(-y)]^{1/2}} [x - x_f(y)]^{3/2} & (x_f \leq x) \end{cases}$$

と書くことができる。ただし、 $x \geq 0$  の領域のみ示した。ファセット端の形は、 $x = x_f(y)$  で示される。ここで、 $x_f(y) = a(-y)$  及び  $b(-y)$  は、ステップ張力  $\gamma(\theta)$  より得られる関数で、

$$(6.3) \quad b(-y) = -\frac{\pi^2}{6\beta^2} a''(-y)$$

の関係が成り立っている。(6.2)式で示される結晶の平衡形の特徴は、結晶表面の曲面部分から平らなファセットに近づく近づき方が  $z \sim (x - x_f)^{3/2}$  という Gruber-Mullins-Pokrovsky-Talapov (GMPT) タイプの特異性をもつことと、曲面のガウス曲率  $K$  がファセット端で

$$(6.4) \quad K = -\frac{1}{6b(-y)} \frac{\partial^2 a(-y)}{\partial y^2} \rightarrow \pi^2/\beta^2 \quad (x \rightarrow x_f)$$

という普遍的なとび(universal Gaussian-curvature jump)を示すことにあることを示した。

結晶表面自由エネルギー (6.1) は、転送行列法を用いて統計力学的に導出した。この方法では、ステップは、一次元空間中の粒子とみなせる。また、ステップが互いに重ならないことにより、この粒子はフェルミオンとみなせばよいことが解る。また、互いに重ならないことのみを考慮していることより、フェルミオン間に相互作用は存在しない。つまり、ステップ系の統計力学は一次元自由フェルミオン系の固有値問題となることを示した。ステップ系、すなわち、TSK モデルで記述したラフ界面が一次元自由フェルミオンと等価であることが、GMPT タイプの特異性及び普遍的なガウス曲率のとびの本質である。

自由フェルミオン系であるので、転送行列の最大固有値を与える固有状態はフェルミオンが波数  $k_F$  まで詰まっている状態である。ここで、波数  $k_F$  はステップ密度  $\rho$  を用いて  $k_F = \pi\rho$  と書くことができる。このことを用いて、ある傾きの結晶面の  $x$  方向に  $R$  だけ離れている二点の高さの差の揺らぎ  $G(R)$  が、

$$(6.5) \quad G(R) \rightarrow \pi^{-2} \ln R \quad (R \rightarrow \infty)$$

という漸近形をもつことを示した。

高さの差の揺らぎは CW モデルを用いても計算でき、 $R \rightarrow \infty$  で、

$$(6.6) \quad G(R) \rightarrow \frac{k_B T}{\pi} K^{1/2} \ln R$$

となる。ここで、 $K$  は CW モデルで記述している面の存在している点での結晶熱平衡形のガウス曲率である。TSK モデルと CW モデルは、ラフ界面を記述する方法として全く違う立場にありながら、揺らぎに対しては同じ漸近形をもつことが解った。(6.6)に加えてガウス曲率のとび(6.4)を考慮すると、ファセット近傍の面(面の傾き  $\rightarrow 0$ )では高さの差の揺らぎが普遍的に(6.5)となることが解った。

面の傾きが有限である時、(6.5)式と(6.6)式は両立しない。この原因を探ることは今後に残された問題であり、ラフな結晶表面についてのより深い理解につながると思われる。

この研究は科学研究費 (No. 63740203, No. 01740194) の援助を受けてなされたものである。

## 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.
- Akutsu, Y., Akutsu, N. and Yamamoto, T. (1989). Akutsu, Akutsu and Yamamoto reply, *Phys. Rev.*

- Lett.*, **62**, p. 2637.
- Andreev, A.F. (1982). Faceting phase transitions of crystals, *Soviet Phys. JETP*, **53**, 1063-1068.
- Buff, F.P., Lovett, R.A. and Stillinger, F.H., Jr. (1965). Interfacial density profile for fluids in the critical region, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 621-623.
- Cabrera, N. (1964). The equilibrium of crystal surfaces, *Surface Science*, **2**, 320-345.
- Gruber, E.E. and Mullins, W.W. (1967). On the theory of anisotropy of crystalline surface tension, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **28**, 875-887.
- Jayaprakash, C. and Saam, W.F. (1984). Thermal evolution of crystal shapes, *Phys. Rev. B*, **30**, 3916-3928.
- Jayaprakash, C., Saam, W.F. and Teitel, S. (1983). Roughening and facet formation in crystals, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 2017-2020.
- Jayaprakash, C., Rottman, C. and Saam, W.F. (1984). Simple model for crystal shapes: step-step interaction 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, U.K.
- 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.
- Saam, W.F. (1989). Comment on "Universal jump of Gaussian curvature at the facet edge of a crystal", *Phys. Rev. Lett.*, **62**, p. 2636.
- Weeks, J.W. (1977). Structure and thermodynamics of the liquid-vapor interface, *J. Chem. Phys.*, **67**, 3106-3121.
- 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. (1989). Analysis of the equilibrium crystal shape by the diagonal terrace-step-kink models with non-SOS type steps, *J. Phys. Soc. Japan*, **58**, 3531-3540.
- 山本隆夫, 阿久津泰弘, 阿久津典子 (1989). 結晶形の統計力学, 統計数理, **37**, 71-80.

Two Models for Rough Surface (Terrace-Step-Kink Model and Capillary Wave Model)  
and the Equilibrium Crystal Shapes

Takao Yamamoto

(Faculty of General Studies, Gunma University)

Yasuhiro Akutsu

(Faculty of Science, Osaka University)

Noriko Akutsu

(Faculty of Engineering, Yokohama National University)

One of the most interesting and characteristic features of the equilibrium crystal shape (ECS) appears when the crystal surface consists of flat planes (called facets) and curved portions. The facet edge has been studied. Two types of facet edges, smooth facet edge and sharp facet edge, are present. At the smooth (sharp) facet edge, the surface gradient connects continuously (discontinuously). Near the smooth facet edge, the ECS profile behaves just as the critical behavior of the second order phase transition. Theoretically, two universal properties (Gruber-Mullins-Pokrovsky-Talapov behavior and the universal Gaussian-curvature jump) are found. The two universal behaviors are derived from the properties of rough surface. The rough surface properties are investigated by means of the two characteristic rough surface model—the terrace-step-kink model and the capillary wave model.

---

Key words: Rough surface, terrace-step-kink model, capillary wave model, equilibrium crystal shape, smooth facet edge, Gruber-Mullins-Pokrovsky-Talapov behavior, universal Gaussian-curvature jump.