

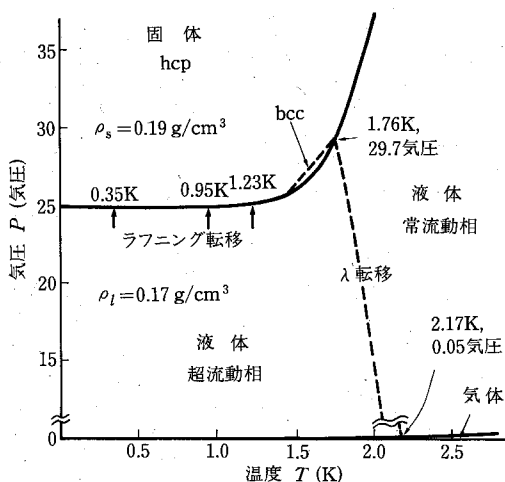
ヘリウムの結晶化と固液界面の運動

ラウエ-ランジュヴァン研究所 上羽 牧夫

§1 はじめに

ヘリウムは、量子効果が主役を演ずる極低温で、固体-液体の相転移が直接に確認される唯一の物質である。2つの同位元素のうち ^3He は、低温でも核スピンに関連した自由度が生きているため、1 mK 付近で固体の核磁性、液体の3重項超流動といった多彩な現象を示す¹⁾、これにひきかえ ^4He は内部自由度を持たないので、低温ではフォノンがわずかに生き残っているだけで1 K以下の温度での挙動は単調である。しかしこの単調さが幸いして、 ^4He が結晶化の研究の理想的な対象であること、固体と液体の界面で他の物質には見られない数々の特異な現象が起こることが明らかになってきた。第1図に、この ^4He の相図を示す。

結晶成長の様子^{2~4)}は1.76 Kの超流動転移の上



第1図 ^4He の相図.

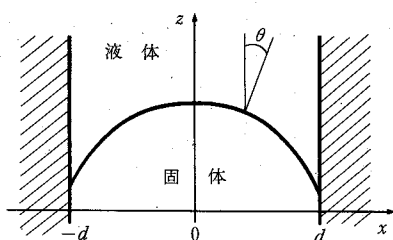
と下とでずいぶん異なる。高温側では通常の融液成長と同じで、条件によっては樹枝状成長 (dendritic growth) によって“雪”が降るのが見られる。これに対し低温側は、超流動相の液体が物質と熱の非散逸的な輸送を担うので、非常に速やかに滑らかな表面を持った単結晶が成長する。 ^4He の相図に特徴的なのは、1 K以下で融解圧 P_m がほとんど温度によらないことである。これはクラウジウス-クラペイロンの関係により固体と液体のエントロピーがほぼ等しい、言い換えれば結晶化相転移の際の潜熱がほとんどないことを意味する。このことは速やかな結晶成長の実現にとって重要である。また同一圧力下で広範囲の温度にわたる界面が実現できるので、 ^4He は結晶の平衡形や結晶成長の研究の格好の材料となる。

ここでは ^4He の超流動相からの結晶成長を、主に、結晶の平衡形と ^4He に特徴的な“荒れた”界面での動力学的挙動に重点をおいて解説する。

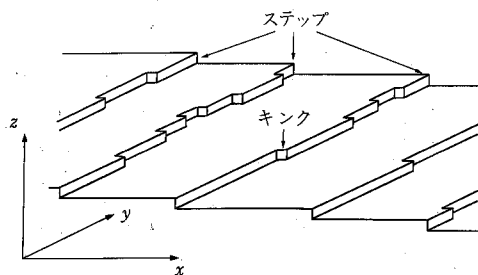
§2 ステップの熱力学と結晶の形^{5,6)}

熱平衡状態で結晶の形はどうなるだろうか*)。ここでは物理的意味がはっきりするように、第2図のような2枚の平行板の壁にはさまれた結晶表面を考える。便宜上、単純立方格子で結晶軸は座標軸と一致しているとし、y方向は十分に長く結晶表面は1次元性であるとする。この節と次の節の話は ^4He に限らないきわめて一般的なものである。

*) われわれがふだん見慣れている結晶は平衡形ではない、緩和時間の短い ^4He 以外では平衡形を観測するのはなかなか困難である。



第2図 平行板の間に形成された固体。



第3図 結晶表面のステップとキンク。

結晶の表面には第3図のようにステップ (step) と呼ばれる単原子層の階段が y 軸に平行に走っている。ステップはキンク (kink) と呼ばれる折れ曲がりをもっている。このキンクの位置では個々の原子がエネルギー障壁なしに結晶に参入できるので、その存在は結晶成長にとってきわめて重要である。過飽和度が低いときには、キンクに原子が着脱することでステップが移動し、ステップの水平移動で結晶が成長すると言ってよい (沿面成長と呼ばれる)。巨視的な固体表面の傾き θ は、 x 軸方向の単位長さあたりのステップ数密度 n と直接に結びついている：

$$\tan \theta = -\frac{dz}{dx} = na \quad (1)$$

a は格子間隔である。

結晶の平衡形は、重力を無視すれば、与えられた体積の固体の表面自由エネルギーが最小になるように決まり、表面 (界面) 張力係数 (単位面積あたりの界面自由エネルギー) α の異方性のために特定の形が実現する。 $\alpha(\theta)$ から形を決めるのは変分法の問題だが^{7,8)}、実はこの平衡形はステップ集団の熱平衡分布と見なせる⁹⁾。 xy 面の単位面積あたりの表面自由エネルギー密度を E としよう。 E は与えられた温度ではステップ数密度 n

のみの関数であり、 $\alpha(\theta)$ とは次の式でつながっている。

$$E(n) = \frac{\alpha(\theta)}{\cos \theta} \quad (2)$$

$E(n)$ から熱力学の公式に従ってステップの化学ポテンシャル ξ とステップ集団の圧力 Π が定義できる (以下すべて y 方向の単位長さあたり)：

$$\xi = \frac{\partial E}{\partial n}, \quad \Pi = n\xi - E \quad (3)$$

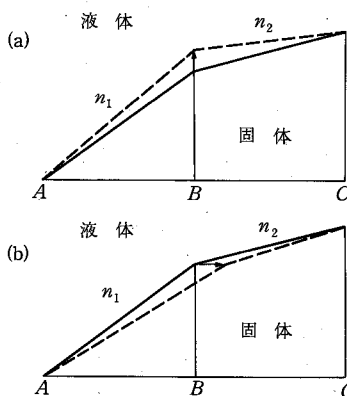
この意味を知るにはステップ数密度の異なる2つの相の共存状態での微小変化を考えるとよい (第4図)。(a)は密度 n_1 と n_2 の2相の“体積” (AB と BC の長さ) を変えずにステップをやりとりする変化を、(b)はステップ数を変えずに境界点の移動で相互の“体積”を変える変化を表わしている。平衡状態なら全エネルギーは極小値をとっているから、この両方の微小変化に対して不変である。この条件がそれぞれ両相の化学ポテンシャル ξ と圧力 Π についての条件になる：

$$\xi(n_1) = \xi(n_2), \quad \Pi(n_1) = \Pi(n_2) \quad (4)$$

明らかに、 ξ はステップ数変化に共役な鉛直方向の力、 Π は“体積”変化に共役な水平方向の力である。

ステップ数密度 n が x 方向に沿って空間的に変化しているときには、1本のステップは他のステップとの相互作用によって化学ポテンシャルの勾配にあたる力 F_{int} を受ける：

$$F_{\text{int}} = -\frac{\partial \xi}{\partial x} \quad (5)$$



第4図 傾きの異なる2つの面の交差——ステップ密度の異なる2相の共存。

液体の圧力 P_l がバルクの平衡圧 P_m からはずれて
いると、ステップにはこの他に結晶化または融解
を促す力が働く。 $P_l = P_m + \delta P_l$ と書けば、この力
 F_{ext} はほぼ固体と液体の化学ポテンシャルの差に
比例し

$$F_{ext} = a \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \delta P_l \quad (6)$$

で与えられる。 ρ は物質の密度、 s と l はそれぞ
れ固体と液体についての量であることを示す。平
衡状態ではこの2つの力がつり合っていてステッ
プは動かない：

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = a \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \delta P_l \quad (7)$$

この式がステップの局所平衡の条件である。これ
は(2)式の関係から、 $\alpha(\theta)$ と固体表面の曲率半径
 R によって

$$\frac{\alpha}{R} = \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \delta P_l \quad (8)$$

とも表わせる。ただし

$$\tilde{\alpha}(\theta) = \alpha(\theta) + \frac{d^2 \alpha}{d\theta^2} \quad (9)$$

で、(8)式は表面張力 α に異方性のある場合への
ラプラスの式の一般化である。

ステップは2つの力 F_{int} と F_{ext} の大小によって
水平方向に移動するが、勝手に生成消滅すること
はない。生成消滅が起こるのは容器の壁と接する
第1図の $x=d$ の位置である。ここでの1本のス
テップの生成に伴うエネルギー収支を調べてみる
と、ステップ系のエネルギー変化は ξ 、壁の面の
エネルギー変化は $(\alpha_s - \alpha_l)a$ だから、 $(\alpha_s, \alpha_l$ はそ
れぞれ壁と固体または液体との間の表面張力係
数)、平衡状態では

$$\xi(x=d) = (\alpha_s - \alpha_l)a \quad (10)$$

となっていることがわかる。壁の位置ではステッ
プが界面に供給または回収され、化学ポテンシャル
 ξ が一定に保たれるのである。ステップが生成
消滅できる場所がもう1つある。それは中央
 $x=0$ の点で、正負のステップ対（昇り階段を負
のステップと呼ぼう）の生成と消滅が起こる。次
節で見るようにファセット（facet：平らな結晶面）
がなくなるラフニング転移（roughening transi-
tion）以上の温度では $\xi(n=0)=0$ であり、した

がって $x=0$ では $n=0$ だから

$$\xi(x=0)=0. \quad (11)$$

結局、平衡状態の化学ポテンシャル $\xi(x)$ は微
分方程式(7)と境界条件(10)、(11)とで決まる。
解は明らかに

$$\xi(x) = a \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \delta P_l x \quad (12)$$

$$\delta P_l = \frac{\rho_l}{\rho_s - \rho_l} \frac{\alpha_s - \alpha_l}{d} \quad (13)$$

である。(13)式は平衡状態では液体の圧力がバル
クの融解圧より高く ($\alpha_s < \alpha_l$ なら低く) なってい
なければならないことを示す。これはいわゆる毛
管圧である。こうして座標の関数としての化学ポ
テンシャル $\xi(x)$ がわかったから、もしステップ
集団の状態方程式——ステップ数密度の関数とし
ての化学ポテンシャル $\xi(n)$ ——がわかっていれ
ば、これを逆に解いて $n(x)$ つまり結晶の形がわ
かったことになる。(2)、(3)式から、 $\xi(n)$ を知る
ことは $\alpha(\theta)$ を知ることに同等である。

§3 ラフニング転移

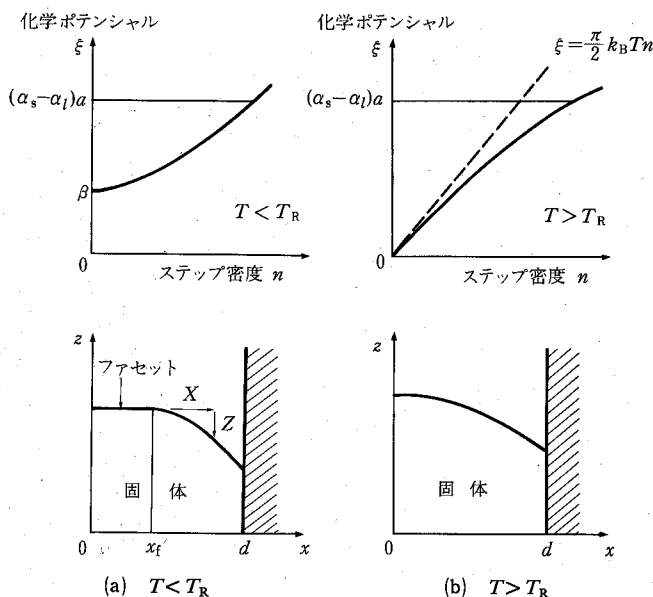
前節のように、結晶の形をステップの言葉で表
現しておくと、物理を考える上で役に立つことが
多い。具体例を見てみよう。ステップ系の自由エ
ネルギー密度 E をステップ数密度 n の幕で展開
しておく：

$$E(n) = E_0 + \beta |n| + \frac{1}{2} \gamma_1 n^2 + \frac{1}{3} \gamma_2 |n|^3 + \dots \quad (14)$$

ここで $n < 0$ は負のステップと解釈する。 $E(n)$ は
もちろん n の符号によらない。これから

$$\xi(n) = \beta + \gamma_1 n + \gamma_2 n^2 + \dots \quad (n > 0) \quad (15)$$

と書ける。 β は $n=0$ の面での化学ポテンシャル、
つまり巨視的に全く水平な面にステップを作るの
に必要なエネルギーを表わす（実際には正負の対
を作らねばならないが）。ステップを全く平らな
面に作るのはエネルギー的に不利だから低温では
もちろん $\beta > 0$ である。第5図の(a)にこの場合の
 $\xi(n)$ と結晶の形 $z(x)$ を示す。(12)式から $\xi \propto x$
だから $\xi(n)$ のグラフの ξ と n をとりかえたもの
を $n(x)$ のグラフと思ってよく、それを積分して



第5図 ステップの化学ポテンシャルと平衡形。

$z(x)$ を得る。 $\beta \neq 0$ であることに対応して、ファセットと呼ばれる平らな面が現れる。ファセットは小さな凸凹はあっても全体として z 軸に垂直な1つの結晶原子面に局在している。ファセットの大きさ x_f は β に比例する。

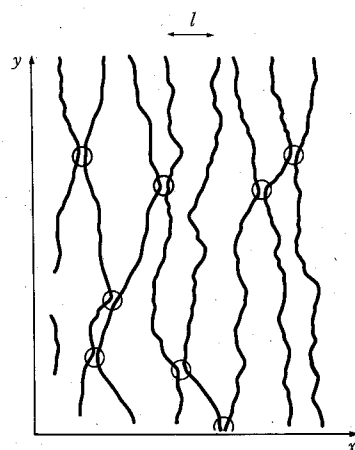
ファセット近傍の形を見てみよう。 $n \neq 0$ の所ではステップ間の相互作用のため $\xi(n)$ は β からはずれる。このとき、系が熱力学的に安定であるためには

$$\frac{\partial \xi}{\partial n} > 0 \quad (16)$$

が満たされねばならない。(16)が満たされない面は結晶表面には現れず、この場合には有限の角度をもって接する2つの面が出現する(第4図がこれにあたる)。 $\gamma_1 > 0$ ならばファセットの縁 x_f の近傍で

$$n = \frac{\xi - \beta}{\gamma_1} \propto x - x_f \quad (17)$$

だから $Z \propto X^2$ になる⁹⁾。しかし実は、同種ステップ間の相互作用は弾性的なもので、ポテンシャルはステップ間隔の2乗に反比例した斥力になるので、 $\gamma_1 = 0, \gamma_2 > 0$ となることが予想される。有限温度では、この他に第6図に示したようなステップの揺らぎによって統計的相互作用が現れる。



第6図 衝突(○印)による並んだステップの揺らぎの制約。

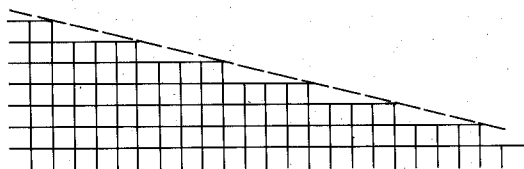
この揺らぎを乱歩と考えると、孤立したステップと比べて、隣のステップとの衝突で揺らぎが制限され、1格子間隔あたり $(a/l)^2$ ほどエントロピーの損が生じ、自由エネルギー ξ は $(a/l^2)k_B T$ ほど上昇する。つまり $\gamma_2 \sim ak_B T$ である^{*}。したがっていずれにしろ第5図のように $\gamma_1 = 0, \gamma_2 > 0$ で

$$n = \left(\frac{\xi - \beta}{\gamma_2} \right)^{1/2} \propto (x - x_f)^{1/2} \quad (18)$$

結局 $Z \propto X^{3/2}$ が期待される^{6,10,11)}。この3/2乗の冪は整合・不整合転移の際に普遍指数として知られているもので、背景になっている物理は全く共通している。実験的にこの冪を検証しようという試みもあり、 $2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の鉛の微結晶の顕微鏡観察からは 1.60 ± 0.15 という値が得られている¹²⁾。ただこの測定はかなり角度の大きいところまで見ているという弱点がある。

温度を上げていくと、熱的揺らぎのためにステップの自由エネルギー β はだんだんと小さくなる。ファセットの上にはステップに囲まれた“台地”や“盆地”がたふさふとできて、表面はだんだんと凸凹になっていき、ファセットも小さくなる。ある温度 T_R に達すると β は遂に零になりフ

^{*} この議論ではステップの折れ曲がり(キンク生成)によるエネルギー上昇を無視した。これを考えると $\exp[-E_{\text{kin}}/(k_B T)]$ の因子が加わる(E_{kin} はキンク生成のエネルギー)。



第7図 傾いた面のファセット。

アセットは完全に消失する。このとき、 $n=0$ の面には“台地”や“盆地”が自由にできたり消えたりして、原子の尺度で完全に“荒れた”面が出現する*)。界面はもはや1つの原子面に局在してはいない。この転移をラフニング転移、あるいは逆から見てファセット形成転移 (faceting transition) と呼ぶ。 T_R より高温では $\zeta(n)$ は

$$\zeta(n) = \gamma_1 n + \gamma_2 n^2 + \dots \quad (n > 0) \quad (19)$$

となり、常に $\gamma_1 \neq 0$ で、第5図の(b)のように、 $x=0$ の点での曲率は有限である。

今までは結晶軸に垂直な $n=0$ の面のファセット形成に着目してきたが、それ以外の傾いた面にもファセットは現れる。絶対零度でもステップの揺らぎがなければ、相互作用エネルギーを最小にするようにステップは規則正しく整列し、第7図のような傾いた平面ができる。この表面も1つの原子面に局在したファセットであり、昔 Landau が示したように¹³⁾、ステップの相互作用によって、すべての有理指数面 (na が有理数の面) にファセットが現れる^{14~16)}。これはいわゆる“悪魔の階段 (Devil's staircase)”の最も古い例の1つだろう。もちろん、簡単な整数比以外は現実的にはあまり意味がない。

ラフニング転移は秩序相の界面の相転移という統計力学の基本的な問題なので、ここで解説する余裕はないが、近年たくさんの研究がされている⁶⁾。いくつかの簡単なモデルについての理論的研究によると、この転移は2次元XYモデルの相転移と対応が付き、次のことが予想されている。高温側で温度を下げていくと、 T_R の直上で α は急に増大し、転移点では

$$\frac{a^2 \alpha}{k_B T_R} \left(= \frac{\gamma_1}{k_B T_R} \right) = \frac{\pi}{2} \quad (20)$$

が普遍的に成り立つ¹⁰⁾。また $T \leq T_R$ でのステップの自由エネルギーは

$$\beta \propto \exp \left(- \frac{\text{const.}}{\sqrt{T_R - T}} \right) \quad (21)$$

のようにきわめてゆっくり大きくなる*)。

§4 ^4He のファセット形成と量子効果

さてここで ^4He での実験を見てみよう¹⁷⁾。1.3 K以上の温度ではすべての面は荒れており、平衡形に平面は現れない。温度を下げていくと、第1図にも示したように、既に確認されているだけで3種の面にファセットが形成される^{18~20,3)}：1.23 K $\leq T_{R1} \leq 1.30$ K で c 軸に垂直な (0001) 面、0.95 K $\leq T_{R2} \leq 1.07$ K で c 軸に平行な6つの (10 $\bar{1}$ 0) 面、0.35 K $\leq T_{R3}$ で両者の間の12の (10 $\bar{1}$ 1) 面**)。ただ最後のものは平衡形ではまだ直接の観察はなく、結晶成長機構の変化²¹⁾からの判定である。ファセットは既成のステップの水平移動の機構だけでは成長できず、自由エネルギー障壁を越える何らかの“核生成”が成長に必要である。このためファセットの成長は他の面に比べてずっと遅くなるので、成長中の結晶ではファセットを比較的容易に見ることができる。逆に融解中の結晶では特別な場合を除いてファセットは消失する。

(0001)面の転移について(20)式の左辺の値を、表面の曲率の測定からパリ¹⁷⁾とモスクワ²²⁾のグループが決定している。前者は約15%、後者は約30%理論値より小さい。この原因は、曲率の測定では(0001)面の近傍の平均値を観測しているので T_R 直上での α の急上昇の特異性が見逃されてしまっているのだらうと解釈されている²¹⁾。また、モスクワのグループはファセット近傍の形を詳しく測定して(18)ではなく(17)が成り立つという意外な結

*) 個々のステップがはっきりと意味を持つのは β が有限で n が小さい ($na \ll \beta / (a\alpha)$) のときだけで、それ以外の場合は個々のステップは区別できないので、平均的、便宜的な意味である。

*) (20), (21)は $n=0$ 以外の面でも、対応する量を適当に定義すれば、成立する。

**) この転移温度は最近の Balibar らの推定による。(21)式から想像されるように転移温度を正確に決めるのは非常に困難である。

論を出している²²⁾。だがこの測定では T_R にあまりに近いので β が小さく、(18)が成立する領域が狭すぎて見えないという可能性が大きい*。

ヘリウムのように零点運動の大きな物質だと、量子効果がどうなるかという疑問がわく。キンクやステップの振舞いは古典的なものとはかなり違っているはずである。1本のステップの上のキンクは、原子の零点運動のために局在化せずにあるバンド幅を持った1次元準粒子になるだろう。このバンド幅が充分大きければ、バンドの底のエネルギーは負になり、基底状態でも有限濃度の“零点キンク”がステップの上に存在しうる²³⁾。こうなるとステップの位置が1つの原子列に限られなくなる。これは見方をかえれば量子効果によるステップのラフニングである。零点キンクがなくても有限温度では $\exp[-E_{\text{kink}}/(k_B T)]$ 程度の濃度のキンクはステップ上に現れるから、ステップは常に荒れた状態にある。このことはステップが自由に動くために不可欠である。量子効果が充分に大きければ $T \rightarrow 0$ でもステップを荒れた状態に保てるという性質は結晶成長にとって重要である。

同じようにして量子効果で $T=0$ の界面を荒れた状態にできるかということが問題になるが²³⁾、これはそうはいかない²⁴⁻²⁷⁾。ラフニング転移は本来の結晶格子の周期を揺らぎの発散がもみ消してしまい、界面が非局在化することによっている。この発散が起こるかどうかは体系の次元数に関係している。零点振動が1次元の結晶を壊しても2次元の結晶は壊せないのと似かよった事情で、2次元の界面を荒れた状態にするには、量子的揺らぎだけでは足りず熱的揺らぎが必要なのである。ただこの問題は、ラフニングの定義ともからんで、まだ明確な結着がついているとは言えない。

平衡形の次の問題は、結晶の成長中あるいは融解中の形や結晶の成長速度がどうなるかである。一般にはこの問題は拡散や熱伝導とからみあった非常に複雑な過程だが⁵⁾、 ^4He ではバルクな

系の輸送の問題よりも界面の機構が支配的と考えられ、界面の物理と結晶の形や成長速度との対応が理想的な形でつけられる。すでにたくさんの興味深い観察があり、また系統的な理解も進みつつあるが、ここではこの問題を一切省略して、 ^4He の特徴が最も顕著に見られる荒れた界面の挙動の問題に移ろう。

§5 荒れた面での波の伝播

荒れた面では液体から原子が次々と結晶に付着参入してゆき、自由エネルギー障壁はないので、結晶の成長速度は駆動力に比例する。液体から固体への転換を駆動する力は、両相の温度が等しければ、両相の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu = \mu_l - \mu_s$ である：

$$j = K\Delta\mu \quad (22)$$

ここで j は界面を透過して固体になる物質の質量流束密度で、 μ は以下の便宜のため単位質量あたりで定義しておく。比例係数 K は運動論的(結晶)成長係数(kinetic growth coefficient)と呼ばれ、界面の易動度に相当する量である。Andreev と Parshin²³⁾ は、 ^4He では絶対零度でもすべての結晶面は量子的に荒れた状態にとどまり結晶成長は散逸なしに進む、つまり K が発散すると予想した。有限温度では、運動する界面で散乱された、熱的励起の緩和が起こり、大きい有限の易動度を与える。この予想はその後のファセットの発見²⁾によって完全には正しくないことが明らかになったが、異常に大きな K の値とそれに関連して予想された特異な現象が実験的に確認された。低温での結晶成長係数の実測値³⁾は通常の金属の融液成長の場合と比べて何と10桁ほど大きくなる！

界面での両相の温度は、界面熱抵抗(カピッツァ抵抗)があるため必ずしも等しくない。温度差 $\Delta T = T_l - T_s$ は界面を通過する熱流束密度 j_Q に比例する：

$$j_Q = \frac{1}{R_K} \Delta T \quad (23)$$

電気伝導と熱伝導の関係がよく知られているように、実は(22)と(23)は独立ではなく、 $\Delta\mu$ が j_Q を

* 1 ページの註を参照。

ΔT が j をもたらす熱電流効果に相当する項がある²⁸⁾。この交差項の係数も巧妙な手段で測定されているが²⁹⁾ここでは簡単のためにこれを無視することにしよう。

さて、この界面での微小振動を考える。通常の固体と液体の界面では、両相の物質の速度 v と圧力 P は次の関係を満たす。

$$v_{sz} = v_{lz} = V \quad (24)$$

$$\delta P_s = \delta P_l + \frac{\alpha}{R} \quad (25)$$

ただし V は界面の速度、 δP はバルクの融解圧 P_m からのはずれで、第8図のように界面は xy 面にとり x 方向にのみわずかに彎曲しているとする($1/R = -d^2z/dx^2$)。(25)式は力学平衡を表わしている。ところが ^4He では結晶化と融解が充分速く(24)の代わりに次の条件が成り立つ。

$$\rho_s(v_{sz} - V) = \rho_l(v_{lz} - V) = -j \quad (26)$$

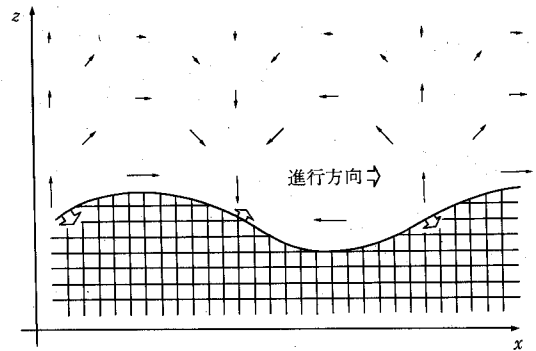
$$\frac{1}{\rho_s} \delta P_s = \frac{1}{\rho_l} \delta P_l \quad (27)$$

前者は質量保存則である。後者は結晶化と融解が速くて圧力変動に追いつくために達成される両相の“化学平衡” $\mu_s = \mu_l$ を表わす。ただし $\Delta s \approx 0$ なので温度変化は無視した。(27)式は(22)式で $K \rightarrow \infty$ としたときのものである。これから界面での異常現象をいくつか紹介するが、その異常性は結局のところこの境界条件の差に帰因する。

最初に界面に沿って伝わる振動を見よう。長波長では2種類の波がある。1つは液体自由表面の表面張力波に対応するもので、超流体の流れを慣性、界面張力を復元力として発生する²³⁾。この波は低振動数なので固体は歪まず、液体の流れは非圧縮性のものである。第8図にこの様子を示したが、界面の移動が固体の凝固・融解によって起こっていることに注意してほしい。普通の表面波での真空の役割を結晶が果たしている！ この波は結晶化波(crystallization wave, または melting-freezing wave)と呼ばれ、分散式は

$$\omega^2 = \alpha \frac{\rho_l}{(\rho_s - \rho_l)^2} k^3 \quad (28)$$

で与えられる。これは自由表面波の分散 $\omega^2 = \alpha k^3 / \rho_l$ に $\rho_l^2 / (\rho_s - \rho_l)^2 \approx 10^2$ をかけたものである。この違いは(25)と(27)から流体を駆動する圧力が



第8図 結晶化波での流体の流れと界面の運動。

$$\delta P_l = \frac{\rho_l}{\rho_s - \rho_l} \frac{\alpha}{R} \quad (29)$$

と書いて、実効的な界面張力係数が $\rho_l / (\rho_s - \rho_l)$ 倍になっており、また界面の速度は $V = -v_l \rho_l / (\rho_s - \rho_l)$ で流体の振幅より界面の振幅が大きくなっていることによる。結晶化波は光学的観測によってその存在と分散(28)が確認された³⁾。

もう1つの波は固体表面の音波、レーリー波だが^{30,31)}、今の場合この波は液体の流れをひき起こさず、あたかも固体が自由表面を持っているかのような音速を示す。これは結晶化と融解によって界面が移動し、界面の位置では常に応力が零になっているので液体が駆動されないからである。このように長波長では、液体の運動による波と固体の運動による波がはっきり区別される。

結晶成長係数が有限のときには波の減衰が起こるが、これを調べるには(27)式の代わりに元の(22)式を使えばよい。界面で散逸するエネルギーは一般に質量流束と“力” $\Delta\mu$ の積で与えられる：

$$\dot{E} = j \Delta\mu = \frac{1}{K} j^2 = K (\Delta\mu)^2 \quad (30)$$

K が非常に大きい場合には、 $\Delta\mu \approx 0$ で j が波の振幅に比例するから、散逸は K に反比例する。こうして減衰定数の測定から K の値を決定できる³⁾。

次に界面に垂直に入射してくる音波を見てみよう。進行音波中での圧力変動と物質の振動する速度は、各々の相で、

$$\delta P = \pm \rho c \delta v \quad (31)$$

の関係で結びついている。ただし c は音速で、符号は波の進行方向で決まる。力学平衡(25)から

$\delta P_s = \delta P_l$ だから温度変化を無視すれば(21)は

$$j = K \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_s \rho_l} \delta P_l \quad (32)$$

と書ける。これと(26), (31)を使うと音波の透過係数が容易に計算できる²⁸⁾：

$$\tau = \frac{\delta P_2(\text{透過波})}{\delta P_1(\text{入射波})} = \frac{2z_2}{z_1 + z_2 + z_1 z_2 / Z} \quad (33)$$

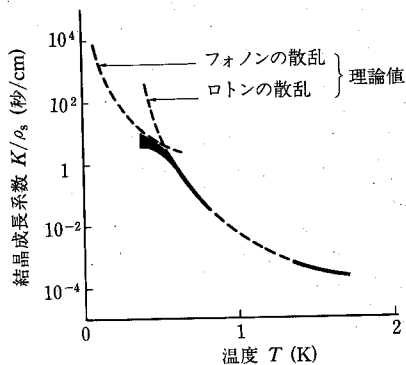
ここで、1が音波の入射する側の相で、音響インピーダンス z と Z は

$$z = \rho c, \quad Z = \frac{1}{K} \left(\frac{\rho_s \rho_l}{\rho_s - \rho_l} \right)^2 \quad (34)$$

で定義される。融解が無視できる通常の界面では $Z \rightarrow \infty$ で $\tau = 2z_2 / (z_1 + z_2)$ である。逆に K が大きい極限では $Z \rightarrow 0$ で $\tau \rightarrow 0$ となり、音波は全く透過しない！これは音波による圧力変動が結晶成長によって吸収されて、界面が圧力変動の節になり、応力が反対側の相に伝わらないからである。界面でのエネルギー散逸は、結晶化が速いときには前と同じく $1/K$ に比例する。逆の場合は $j \approx 0$ で $\Delta \mu$ が音波の振幅に比例するから、(30)式から散逸は K に比例する。この転換は $Z \sim z$ で起こり、このとき、散逸は最大になる。したがって透過係数の測定からも結晶成長係数が決められる^{28,32)}。

こうして実験的に測られた K の温度変化を、理論値^{33,34)}とともに、第9図に模式的に示した。1.5 K 付近の測定値は、界面に捕捉されたイオンを使って界面を変形させ、その緩和時間から決められたものである³⁵⁾。これからわかるように $Z \sim z$ となるのは 1.1 K 付近である。測定された最も低温での値では、結晶を、たとえば、1 cm/sec の大きな速さで成長させるのに必要な過飽和度 ($\delta P_l / P_m$) がたったの 10^{-8} である。いかに容易に結晶が成長するかわかる。

この他にも非常に速い結晶成長はいろいろ特異な現象をもたらす：音波の界面透過の際には第2音波への部分的転換が起こる^{28,36)}、フォノンの入射による界面の振幅が大きい液体 ^4He 中の ^3He への熱輸送が100倍ほど増幅される³⁷⁾、スーパーレーク中の ^4He 固体の成長で液体の見掛け上の圧縮率が増し第4音波に異常が生じる^{38~40)}、などの効果が知られている。



第9図 結晶成長係数の温度変化。

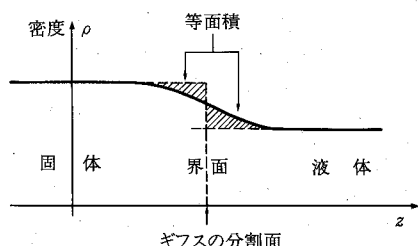
§6 物質の流れと界面固有の質量

結晶化波や音波透過の異常の実験的検証によって、低温で K が非常に大きくなり(27)が成り立つことが確かめられたと言える。しかし $K \rightarrow \infty$ の場合に、この条件は本当に満足なものとは思われない。散逸が無視できるとき、 $\delta P_s = \delta P_l$, $\delta P_s / \rho_s = \delta P_l / \rho_l$ の関係は、界面を物質が通過する際の運動量とエネルギーの保存則に対応するものであり、流れの速度の2乗に比例する項がつけ加わるはずである。また、境界条件を考えるとこれは、本来は構造を持った広がった界面を仮想的な鋭い面で置きかえることであり、この近似の結果、界面は固有の物理量をもって保存則に寄与する。つまり界面は固有の質量やエネルギーを持ちうる^{41,42)}。これら界面についての諸量は、物理量の体系全体の値から、両相のバルクな性質を仮想的な鋭い界面まで延長した場合の値を差し引いたものである。ここで仮想的界面の位置の指定が問題になるが、普通は第10図のように、界面の質量が零になる Gibbs の分割面と呼ばれる位置にとる。静止した界面の自由エネルギーは界面張力係数を与える。これらを含めて保存則を書かねばならない。

結晶成長に伴う運動している界面での境界条件は、加速がゆるやかで界面の構造が時間的に不変と見なせるときには、次のように書ける⁴³⁾。

$$\rho_l \bar{v}_l - \rho_s \bar{v}_s = 0 \quad (35)$$

$$P_l + \rho_l \bar{v}_l^2 - P_s - \rho_s \bar{v}_s^2 = 0 \quad (36)$$



第10図 界面の位置の定義——界面の質量を零にする Gibbs の界面.

$$\mu_l + \frac{1}{2} \bar{v}_l^2 - \mu_s - \frac{1}{2} \bar{v}_s^2 = \frac{\sigma}{\rho_s \rho_l} j \quad (37)$$

ここでは界面に垂直な運動のみ考え、 $\bar{v} = v - V$ である。(35), (36)は、質量流束密度と運動量流束密度が界面の両側で等しいことを表わす。(37)式に j をかけたものは、エネルギー流束の差額が界面の運動エネルギー $\sigma j^2 / (2\rho_s \rho_l)$ の時間変化になっていることを示す。 σ は運動エネルギーの係数として定義される単位面積あたりの界面質量である。通常の意味での質量が零になるように界面の位置を定めたのだが、こうすると運動エネルギーにおつりがでることが避けられない。逆に $\sigma = 0$ となるように界面の位置を定めることも可能だが、そうすると今度は(36)式に界面の質量が現れる。したがってこの項は見掛け上のものではなく実在の効果である。

境界条件の修正は、たとえば音波の透過係数として観測にかかる。第1に $\bar{v}^2$ に比例した項の影響だが、ふつうは高次の微小量だから無視してよい。だが結晶が定常的に成長または融解している状態では $\bar{v}$ がはじめから微小量でないで $\bar{v} \delta \bar{v}$ が残る。この結果、 $K \rightarrow \infty$ の場合でも透過係数 τ は零ではなく $\bar{v}/c$ の程度になる⁴³⁾。普通の結晶と違って ^4He では成長速度が音速に比べて無視できないくらい大きくなるから、この効果は観測可能なはずだが、まだ実験は行なわれていない。この他にも、ドップラー効果の異常⁴⁰⁾など興味深い流れの効果が期待できる。

第2に界面質量の効果だが、 $\bar{v}^2$ と温度変化を無視すると(36), (37)から

$$\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_s \rho_l} \delta P_l = \frac{\sigma}{\rho_s \rho_l} j \quad (38)$$

が得られるが、これは(32)で $K \rightarrow -i\omega\sigma/(\rho_s \rho_l)$ としたものだから(34)の Z に虚数部分が現れることになる：

$$Z = \frac{\rho_s \rho_l}{(\rho_s - \rho_l)^2} \left(\frac{\rho_s \rho_l}{K} - i\omega\sigma \right) \quad (39)$$

これから $K \rightarrow \infty$ のときでも

$$\tau \sim \left(\frac{\rho_l}{\rho_s - \rho_l} \right)^2 \frac{\omega\sigma}{\rho c} \quad (40)$$

程度の透過係数を得る。界面質量 σ は ρa くらいの量だから、長波長の音波に対しては全く問題にならないが、短波長の熱フォノンはこの機構によって界面を透過しうる⁴²⁾。なおこの場合には j と $\Delta\mu$ の位相は $\pi/2$ ずれているから、音波透過に伴うエネルギーの散逸はない。界面質量は短波長の結晶化波の分散にも影響し振動数を下げる^{41,42)}。

短波長の音波の透過はカピッツァ抵抗(23)に反映する。これはフォノン比熱を C_{ph} と書くと

$$R_K^{-1} \sim C_{ph} c |\tau|^2 \quad (41)$$

程度の量である。普通の界面では、 τ は密度 ρ と音速 c で決まり、 ^4He のように両相の ρ, c の値が近いと $\tau \sim 1$ で、デバイ温度を Θ と書けば、

$$R_K^{-1} \sim \frac{\rho}{m} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 c \quad (42)$$

になる。もし $K \rightarrow \infty$ で界面質量がなければ、斜めに入射する波だけが表面波を励起してわずかに透過することができる。このため R_K^{-1} はずっと小さくなり、また $\tau \propto \omega$ になって、この結果、温度依存性が $R_K^{-1} \propto T^5$ にかわる³⁰⁾。実験的にもこの異常は確認された^{44,45,29)}。同じ温度域でもファセットについては(42)が成り立ち、 $K \approx 0$ の正常な振舞いをする⁴⁵⁾。しかし荒れた面での T^5 の係数の実測値は、界面を波立てる効果にもとづく理論値⁴⁶⁾よりも1桁近く大きい。 $\sigma \approx \rho a / 10$ くらいの界面質量を導入すると、 $\tau \propto \omega\sigma$ だから同じく $R_K^{-1} \propto T^5$ を与え、実験値を説明することができる⁴²⁾。界面質量には異方性がありファセットの近傍で大きな値をとると思われるが⁴¹⁾、まだ定量的な測定は行なわれていない。

§ おわりに

最初に ^4He の結晶化を観測したのは Keesom

で、熱力学測定から融解曲線を確認したが、透明な固体と液体を見分けることもできなかった(1926年)⁴⁾。やっと70年代になって⁴Heの結晶成長がずいぶんと速いことは気づかれ出してはいたが、まだ超流動相からの成長の異常さは認識されていなかった。だからAndreevとParshin²³⁾による投機的とも思える結晶化波の予言がKeshishev, Parshin, Babkin³⁾による実験で検証されたのは大きな驚きであった(1979年)。同じ頃, Balibar, Edwards, Laroche⁴⁷⁾は、液体の表面張力と全く同様にして、毛管圧による界面の高さの差の測定で界面張力が測れることを示した。このときに見つかった異常な温度依存性はラフニング転移の発見^{18,19)}につながった(1980年)。⁴Heの超流動と固体の長い研究の歴史にもかかわらず、この分野の本格的な発展はごく最近のことである⁴⁸⁾。

すでに見てきたように、⁴Heはラフニング転移と結晶の平衡形の研究に決定的な寄与をしている。また最も基本的な相転移であるにもかかわらず、その複雑さが研究の障害となっている結晶化と融解の機構の解明にも、⁴Heは最も簡単な物質として重要な貢献をしつつある。散逸のほとんどない結晶成長が実現される低温での荒れた界面は、固液界面についての従来の常識をくつがえした。界面の動的挙動とその微視的機構を明らかにすることは今後の課題である。

本稿の執筆にあたり、とても有益な議論をしていただいたP. Nozières教授に深く感謝いたします。

〔参 考 文 献〕

- 1) 固体物理 19, No.10 超低温特集号(1984).
- 2) J. Landau, S. G. Lipson, L. M. Määtänen, L. S. Balfour and D. O. Edwards: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 31.
- 3) K. O. Keshishev, A. Ya. Parshin and A. V. Babkin: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **30** (1979) 63 [JETP Lett. **31** (1980) 724], Zh. Eksp. Teor. Fiz. **80** (1981) 716 [Sov. Phys.-JETP **53** (1981) 362].
- 4) K. O. Keshishev, A. Ya. Parshin and A. I. Shal'nikov: Physics Reviews, ed. I. M. Khalatnikov (Harwood Academic, 1982) Vol. 4, p. 155.
- 5) 結晶成長一般についての解説として、黒田登志雄：結晶は生きている(サイエンス社, 1984). 大川章哉：結晶成長(裳華房, 1977).
- 6) 結晶の平衡形についての最近の総合報告, C. Rottman and M. Wortis: Phys. Rep. **103** (1984) 59.
- 7) ランダウ, リフシッツ：統計物理学(岩波書店, 1967) §143.
- 8) A. F. Andreev: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **80** (1981) 2042 [Sov. Phys.-JETP **53** (1981) 1063].
- 9) P. Nozières and M. Uwaha: 発表予定.
- 10) C. Jayaprakash, W. F. Saam and S. Teitel: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 2017.
- 11) C. Jayaprakash, C. Rottman and W. F. Saam: Phys. Rev. B **30** (1984) 6549.
- 12) C. Rottman, M. Wortis, J. C. Heyraud and J. J. McTois: Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1009.
- 13) L. D. Landau: Collected Papers of L. D. Landau, ed. D. Ter Haar (Pergamon Press, 1965) p. 540.
- 14) L. A. Bol'shov, V. L. Pokrovskii and G. V. Uimin: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **39** (1984) 145 [JETP Lett. **39** (1984) 173], J. Stat. Phys. **38** (1985) 191.
- 15) H. J. Schultz: J. Physique **46** (1985) 257.
- 16) S. E. Burkov: J. Physique **46** (1985) 317.
- 17) S. Balibar, F. Gallet and P. E. Wolf: Physica **126B** (1984) 138.
- 18) J. E. Avron, L. S. Balfour, C. G. Kuper, J. Landau, S. G. Lipson and L. S. Schulman: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 814.
- 19) S. Balibar and B. Castaing: J. Physique Lett. **41** (1980) L329.
- 20) P. E. Wolf, S. Balibar and F. Gallet: Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 1366.
- 21) P. E. Wolf, F. Gallet, S. Balibar, P. Nozières and E. Rolly: 発表予定.
- 22) A. V. Babkin, K. O. Keshishev, D. B. Kopeliovich and A. Ya. Parshin: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **39** (1984) 519 [JETP Lett. **39** (1984) 633].
- 23) A. F. Andreev and A. Ya. Parshin: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **75** (1978) 1511 [Sov. Phys.-JETP **48** (1978) 763].
- 24) D. S. Fisher and J. D. Weeks: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1077.
- 25) E. Fradkin: Phys. Rev. B **28** (1983) 5338.
- 26) S. V. Iordanskii and S. E. Korshunov: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **38** (1983) 542 [JETP Lett. **38** (1983) 655].
- 27) S. V. Iordanskii and S. E. Korshunov: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **39** (1984) 466 [JETP Lett. **39** (1984) 567], J. Low Temp. Phys. **58** (1985) 425.
- 28) B. Castaing and P. Nozières: J. Physique **41** (1980) 701.
- 29) P. E. Wolf, D. O. Edwards and S. Balibar: J. Low Temp. Phys. **51** (1983) 489.
- 30) V. I. Marchenko and A. Ya. Parshin: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **31** (1980) 767 [JETP Lett. **31** (1980) 724].
- 31) M. Uwaha and G. Baym: Phys. Rev. B **26** (1982) 4928.
- 32) B. Castaing, S. Balibar and C. Laroche: J. Physique **41** (1980) 987.
- 33) A. F. Andreev and V. G. Knizhnik: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **83** (1982) 416 [Sov. Phys.-JETP **56** (1982) 226].
- 34) R. M. Bowley and D. O. Edwards: J. Physique **44** (1983) 723.
- 35) P. Leiderer: Physica **126B** (1984) 92.

- 36) V. N. Grigor'ev, N. E. Dyumin and S. V. Svatko: *Fiz. Nizk. Temp.* **9** (1983) 649 [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **9** (1983) 331].
N. E. Dyumin, V. N. Grigor'ev and S. V. Svatko: *Proc. 17th Int. Conf. Low Temp. Phys. Part 1* (North-Holland, 1984) p. 517.
- 37) M. J. Graf, R. M. Bowley and H. J. Maris: *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1176, *J. Low Temp. Phys.* **58** (1985) 209.
- 38) S. Ramesh and J. D. Maynard: *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 47.
- 39) J. Adler, C. G. Kuper and L. S. Schulman: *J. Low Temp. Phys.* **52** (1983) 73.
- 40) M. Uwaha: *J. Physique* **45** (1984) 1559.
- 41) A. M. Kosevich and Yu. A. Kosevich: *Fiz. Nizk. Temp.* **7** (1981) 809 [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **7** (1981) 394].
- 42) L. Puech and B. Castaing: *J. Physique-Lett.* **43** (1982) L601.
- 43) M. Uwaha and P. Nozières: *J. Physique* **46** (1985) 109.
- 44) T. E. Huber and H. J. Maris: *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1907, *J. Low Temp. Phys.* **48** (1982) 463.
- 45) L. Puech, B. Hebral, D. Thoulouze and B. Castaing: *J. Physique-Lett.* **43** (1982) L-809.
- 46) H. J. Maris and T. E. Huber: *J. Low Temp. Phys.* **48** (1982) 99.
- 47) S. Balibar, D. O. Edwards and C. Laroche: *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 782.
- 48) 筆者の知る限りで次の総合報告の出版が予定されている。
S. Balibar and B. Castaing: *Surface Science Reports* (North-Holland).
S. Lipson and E. Polturak: *Progress in Low Temp. Phys. Vol. XI* (North-Holland).

休/憩/室 実験家スピリット

実験的研究が先行し、後に理論付けが行なわれた例は、超伝導の発見に代表されるような歴史的な実験がある。このような革命的実験とは言わないまでも、自分の身近かで、全く理論なしの状況で自信をもって実験データを公表した例は、理論先導型実験に比し圧倒的に少ない。ちょうど、アイススケートの初心者が、つかまる手摺りのないリンクに放り出されたようなもので、立ち上がろうとしてひっくり返るか、見事に立ち上がって滑り出すことができるかの比率と同程度であろう。

そのような数少ない実験として心に焼き付けているものの一つに、院生時代の研究テーマに関連した分野でのブルックヘブン国立研究所(米国)の実験が

ある。まず図1を見ていただこう。これは Skalyo, Frazer, Shirane が *Phys. Rev. B* **1** (1970) 278 に発表した強誘電体 KD_2PO_4 の(510)反射のまわりの中性子臨界散慢散乱の等強度曲線である。まことに妙ちきりんな恰好で、特に右上の小さいコブを見て、当時院性だった小生は、結晶が悪いのではなかろうかと疑ってみたものである。それから6年後の *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 744 に、この妙ちきりんなパターンが取り上げられ、目を吸い寄せられた。著者の Cowley によって、これは電気分極と音響フォノンのピエゾ結合による本質的なものとして解明され、図2の如くあの右上のコブも見事に理論計算により示された。まことに人知れず赤面の思いであった。

手摺りのないリンクで一人立ちする勇気と、それを支える確固たる自分の実験データに対する信頼を見せつけられた例である。その後、本誌特集号「超微粒子」(初版, 1975) 中に、上田良二先生が『昔の研究はしっかりしていたから、10年後に掘り出されて見たら、輝いていた』と書かれておられるのを読み、「これぞ実験家スピリット」と手を打った。

(阪大基礎工 藤井保彦)

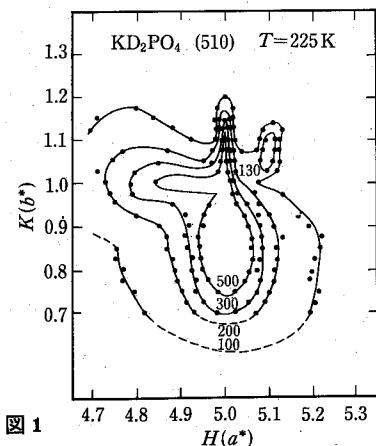


図 1

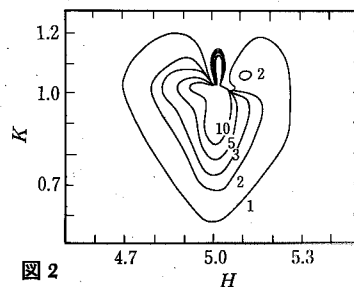


図 2