

## 解説

## ステップの量子的相互作用

## Quantum Interaction of Steps

上羽牧夫 東北大学金属材料研究所

Makio Uwaha IMR, Tohoku University

(received for publication August 5, 1988)

Interaction of steps determines step distribution of a crystal in growth (melting) as well as in equilibrium. Thereby it controls the growth law and the crystal shape. Among various kinds of step interactions, the molecular potential of the rigid lattice, the elastic interaction and the interaction due to statistical fluctuation of steps are common and believed to be important. They depend on the step distance  $d$  as  $\sim d^{n+3}$  ( $n$ : power of the molecular potential),  $\sim d^{-2}$  and  $\sim d^{-2}$ , respectively. In a quantum system, a step is viewed as an oscillating string accompanied by superfluid flow. When there are many parallel steps, the oscillation spectrum is modified by the interference of the flow, and as a result the zero-point energy increases, leading to a  $\sim d^{-2}$  repulsion of steps. In helium crystals, an estimation shows this quantum interaction plays a major role at low temperatures.

## §1 はじめに

結晶表面に現れるステップは、結晶の平衡形や結晶成長を支配している<sup>1,2)</sup>。ステップという概念が有効なのは個々のステップがはっきり区別できるファセットや微斜面の場合である。ステップ上には熱的にキンクがたくさん作り出されて凸凹が生じ、ステップの線張力係数(単位長さ当たりの自由エネルギー)を $\beta$ とすると、ステップは $\xi \sim kT/\beta$ くらいの幅を持つので、ステップ間隔 $d$ が $\xi$ より十分大きいことが必要である。もっともラフニング転移温度に近くなければ $\xi$ は格子間隔 $a$ 程度と考えてよいので、この場合は $d \gg a$ でよい。

ステップの相互作用は次のようにして結晶の平衡形と関係している。かまぼこ型のような、ステップが平行に走っている結晶表面を考えると、面の傾き $\theta$ と $x$ 軸単位長さ当たりのステップ密度 $n$ は( $n=1/d$ である)、ステップの高さを $a$ として

$$\tan \theta = -na \quad (1)$$

の関係にある(Fig. 1)。 $x$ 方向の単位長さ当たり

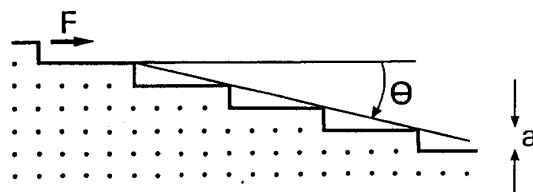


Fig. 1 Cross section of a vicinal crystal face. The step density  $n(x)$  is related to the orientation  $\theta$  as  $\tan \theta = -na$ .

東北大学金属材料研究所

〒980 仙台市片平 2-1-1

IMR (Institute for Materials Research), Tohoku University  
Katahira 2-1-1, Sendai 980, Japan

の表面自由エネルギー  $E$  は  $n$  の関数で(以下, 系全体は一定の温度と考える), 表面張力係数(自由エネルギー面密度)  $\alpha(\theta)$  とは

$$E(n) = \alpha(\theta) / \cos \theta \quad (2)$$

で関係がつく.  $E(n)$  からステップ 1 本当たりの自由エネルギー——ステップの化学ポテンシャル  $\zeta$  が得られる:

$$\zeta(n) = dE/dn = -a(\alpha \sin \theta + \alpha' \cos \theta) \quad (3)$$

微斜面 ( $na \ll 1$ ) では  $E$  は

$$E(n) = \alpha_0 + \beta n + \frac{1}{2} \lambda_1 n^2 + \frac{1}{3} \lambda_2 n^3 \dots \quad (4)$$

と展開できるだろうから,  $\zeta$  は

$$\zeta(n) = \beta + \lambda_1 n + \lambda_2 n^2 + \dots \quad (5)$$

と書ける.  $\alpha_0$  はステップのない(001)面の表面エネルギー,  $\beta$  は自由な 1 本のステップのエネルギー, 残りの項はステップの相互作用によるエネルギーと解釈できる.

固体を取り巻く環境相の圧力(溶液ならば溶質濃度)がバルクの平衡値からずれていると, ステップには結晶を成長あるいは融解させようとする(単位長さ当たりの)力  $F_{ex}$  が働く:

$$F_{ex} = a\Delta\mu/\Omega \quad (6)$$

ここで  $\Omega$  は 1 分子の体積,  $\Delta\mu$  は環境相の圧力での液体(気体)と固体の化学ポテンシャルの差  $\mu_l - \mu_s$  である(固体の本当の圧力は環境相と同じではないことに注意!). 1 本のステップにはこれ以外に他のステップからの力が働いている. あるステップの右側のステップ密度が左側より高ければ, このステップはステップ間の斥力で左へ押される. この力  $F_{in}$  は化学ポテンシャルの勾配で与えられ

$$F_{in} = -\frac{\partial \zeta}{\partial x} = -\frac{d\zeta}{dn} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (7)$$

である.

平衡状態ではステップは動かないから,  $F_{ex} + F_{in} = 0$  でなければならない<sup>2)</sup>:

$$\zeta'(n) \cdot \partial n / \partial x = a\Delta\mu / \Omega \quad (8)$$

これから位置  $x$  の関数としてのステップ密度  $n(x)$ , つまり面の傾きが得られる. (5)式を使うと, ファセットの近傍  $n \sim 0$  の所で  $E''(n) = \lambda_1$  だから(8)より

$$n(x) = a\Delta\mu x / \Omega \lambda_1 + \text{const} \quad (9)$$

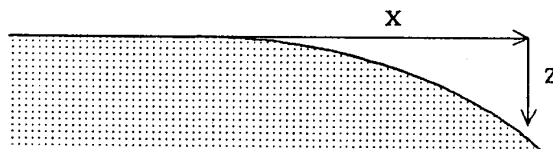


Fig. 2 Cross section of a facet edge. The step interaction determines the shape near the edge  $z(x)$ .

ファセットの縁  $n \rightarrow 0$  を  $x=0$  に選ぶと (Fig. 2)

$$z(x) = a\Delta\mu x^2 / 2\Omega \lambda_1 \quad (10)$$

と放物線状になることがわかる. あとで導かれるように  $\lambda_1 = 0, \lambda_2 \neq 0$  となることが期待されるので, この場合は(8)から, 同様にして

$$n(x) = \sqrt{a\Delta\mu x / 2\Omega \lambda_2} \quad (11)$$

が得られ,  $z'(x) = na \propto x^{1/2}$  だから  $z \propto x^{3/2}$  になることがわかる. 低密度でステップ間の斥力が弱いのでステップ間隔が(9)よりつまってくるからである. こうしてステップ間相互作用は微斜面の平衡形を決めている.

結晶表面上のステップの分布, つまり結晶の形を決める式は無論ステップという解釈なしで成立する. (8)式を(1),(3)を使って  $\theta$  と  $\alpha$  で書き, 表面の曲率半径が  $1/R = \cos \theta (d\theta/dx)$  と書けることを使うと

$$(\alpha + \alpha'') / R = \Delta\mu / \Omega \quad (12)$$

となる. これは結晶の平衡形を決める馴染みの式である<sup>3)</sup>. (8)と(12)は数学的には同等だが, ステップが独立な実体として運動する場合には(8)の方が物理的な意味が明確である.

平衡状態でないときには  $F_{ex} + F_{in}$  によってステップが駆動され結晶は成長する. ステップの移動速度  $v$  は, この力に比例し

$$v = \eta (a\Delta\mu / \Omega - \zeta'(n) \cdot \partial n / \partial x) \quad (13)$$

で与えられる. ここで  $\eta$  はステップの易動度である. これを使って結晶成長や融解での形や速度が議論できる. (13)式にステップの相互作用で決まる  $\zeta'(n)$  が現れていることからわかるように, ステップ相互作用は平衡形ばかりでなく成長則にも影響を与える<sup>2)</sup>.

以下, §2 ではステップ間相互作用としてどのようなものが知られているかを説明する. 本稿の主題は, ステップの量子相互作用だが, これが重要になるヘリウムについて §3 で紹介し §4 で具体

的な相互作用の形を導く。§5で各種相互作用の大きさの評価と実験との比較を行う。

## §2 古典的なステップの相互作用

量子効果を考えない古典的なステップ間の相互作用としてはどんなものがあるだろうか。ステップ間相互作用といっても、結晶が原子(分子)からできている以上、原子間相互作用に起源を持っている。理想化して剛体格子にできたステップを考えよう(Fig. 3)。立方格子で最近接の結合エネルギー $\phi$  ( $<0$ )だけを考えると、固体中のエネルギー、つまり化学ポテンシャルは $\mu_s=3\phi$ である。表面が(001)面になっていれば、表面原子は結合を1つずつ欠いているから、全部をバルクの固体と考えたときより $|\phi|$ の表面原子数倍だけエネルギーが高い。別の言葉でいえば、格子間隔を $a$ とすると表面のエネルギー面密度(表面張力係数)は $\alpha=|\phi|/a^2$ である。Fig. 3のように、ここに1本のステップが[010]方向に走っていれば、ステップ上の原子は結合を更に1本欠いているから、平らな面の場合と比べてステップにある原子数の $|\phi|$ 倍だけ全体のエネルギーは高い。つまりステップのエネルギー線密度(線張力係数)は $\beta=|\phi|/a$ である。2本のステップの相互作用エネルギーは、ある距離で平行に並んだときのエネルギーと、2本のステップが独立に存在するとき(ステップ間距離 $d$ が無大のとき)とのエネルギーの差として求められる。最近接結合だけならばエネルギーはステップ間距離によらないので、相互作用エネルギーはゼロである。原子間の相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ が遠くまで及べばステップ

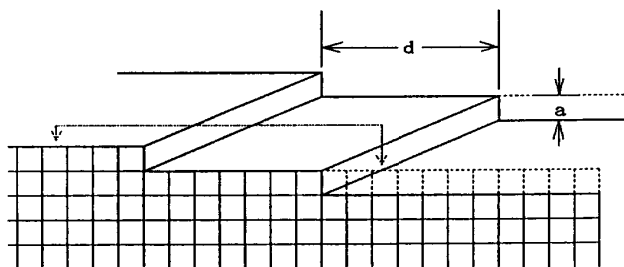


Fig. 3 Steps of a distance  $d$ . Compared with  $d \rightarrow \infty$ , the molecular interaction between the pairs as shown is missing.

の相互作用があらわれる。Fig. 3の状態とステップどうしが離れている状態( $d \rightarrow \infty$ )とを比べると矢印で結んだような対の相互作用が欠落しているので、これらのすべての総和をとったものが相互作用エネルギーとなる。たとえば原子間相互作用が $\phi(r)=A/r^n$ の形をしている場合には、ステップ間相互作用は単位長さ当たり $-A/a^4 d^{n-3}$ 程度になる。ここで $n$ が3だけ下がっているのは $x$ 方向の右側、左側、 $y$ 方向の相対座標と3回和をとる(積分をする)ためである。原子間相互作用が引力ならば( $A < 0$ )相互作用エネルギーは正で斥力を与える。

Landauは昔、このステップ間の斥力によって高指数面でステップが等間隔に並んで任意の高指数面にファセットができることを示した<sup>4)</sup>。現代風の言葉でいえば“悪魔の階段 (Devil's staircase)”の走りであろう。

上の話では結晶を剛体格子と考えたが、実際にはステップの存在によって結晶は歪む。この歪みもステップ間相互作用の原因となる。この相互作用は弾性体力学で計算され、同じ向きのステップの間では $1/d^2$ に比例する斥力をもたらし<sup>5)</sup>。同じような線状の欠陥である転位が弾性歪みによって距離の対数 $\ln d$ に比例する相互作用ポテンシャルを持つことはよく知られているが、それとは大分違っている。その理由は、転位による歪みがトポロジカルな欠陥であるため転位のまわりを回れば常にバーガース・ベクトル分だけの変位があり $1/r$ で遠くまで及んでいるのに対し、ステップによる歪みは遠方では解消されて、むしろ逆符号の転位対のものと似ていることによる。その結果、 $1/r$ のクーロン・ポテンシャルが双極子では $1/r^3$ になるように相互作用ポテンシャルの $n$ が2つ下がるのである。

以上の2つが熱的揺らぎを考えないときの相互作用としては基本的なものである。この他にもステップの存在がエネルギーに影響を与える場合はすべてステップ間相互作用の起源となりうる<sup>3)</sup>。たとえば、ステップの所には双極子モーメントが生ずる可能性があるが、双極子-双極子相互作用は $1/r^3$ のポテンシャルだからこれが並べば $1/d^2$ のポテンシャルになる。符号は双極子の向きによ

る。また金属であれば、ステップによる電子状態の変化なども考えられる。有限温度では熱的揺らぎによる相互作用も無視できない。すぐに思い浮かぶのは格子振動による自由エネルギーの変化だろうが、ステップの影響が大きいようには思われない。より重要なのは微斜面のラフニング転移をもたらすステップ位置の熱的揺らぎである。

ステップが等間隔  $d$  でまっすぐに並ぶのは  $T=0$  のときだけで、有限温度ではキンクができてステップはぐにゃぐにゃに曲がる。簡単のため、最近接結合で作られた剛体格子上のステップのように、 $T=0$  ではステップ相互作用がない場合を考えよう。ステップが折れ曲がるとキンクができてエネルギーは  $\Delta$  だけ上昇する。最近接結合格子の場合は  $\Delta = |\phi|$  である。熱平衡状態では単位長さ当たり  $N_k = \exp(-\Delta/kT)/a$  個くらいのキンクが存在するはずである。1本だけ孤立したステップがあると、このキンクのためにステップの位置は初めの場所から  $a\sqrt{N_k}$  くらいずれる。このときのエントロピーはキンク位置で右へ行くか左へ行くかの自由度があるから  $k \ln 2^{N_k} \sim kN_k$  の程度である。しかし距離  $d$  くらいの所に隣のステップがあるのでキンク  $N_d \sim (d/a)^2$  個くらいで隣のステップとぶつかり揺らぎが規制されエントロピーが減少する。揺らぎが規制される回数  $N_k/N_d$  だけエントロピーは減少するから ( $\Delta S \sim -kN_k/N_d$ )、結果としてステップ1本当当たりの自由エネルギーの変化は

$$\Delta F \approx -kT\Delta S \sim kTa \exp(-\Delta/kT)/d^2 \quad (14)$$

となる<sup>6)</sup>。ステップ間隔の2乗分の1に比例する斥力ポテンシャルである。この相互作用の強さは温度と共に増大する。今のモデルの場合、キンクの数  $\exp(-\Delta/kT)/a$  が入ってきているが、たとえばステップを線張力係数  $\beta$  の紐のように考えると

$$\Delta F \sim (kT)^2/\beta d^2 \quad (15)$$

のように変わる。これは紐の熱振動のうち、ある波数  $q_c$  より長波長の振動モードが抑制されて自由エネルギーが  $kTq_c$  ほど上昇することによる。波数  $q_c$  は、波数  $q$  の振動のエネルギーが等分配則から  $q^2\beta|x_q|^2 \sim kT$  と書けることから

$$d^2 \gtrsim (\delta x)^2 \sim \int |x_q|^2 dq \sim kTq/q^2\beta \quad (16)$$

の条件で決まり  $q_c \sim kT/\beta d^2$  となって(15)式を得る<sup>7)</sup>。

ステップ相互作用にもいろいろあることがわかった。ステップが離れたときの相互作用はファセット近傍の平衡形<sup>3)</sup>や高指数面のラフニング温度<sup>8)</sup>や融解則<sup>2)</sup>にも関係する問題なので人々の関心を集めている。これまで知られているもので最も遠くまで届くのは  $1/d^2$  で、これがあると密度  $n(=1/d)$  で平行に並んでいるステップの化学ポテンシャルの展開(5)で  $\lambda_2 \neq 0$  である。今のところ  $\lambda_1 \neq 0$  となる相互作用は知られていないので(5)の第2項はない。この結果、前に見たようにファセット近傍の丸みを帯びた部分の形が  $z \propto x^{3/2}$  となる。

### §3 ヘリウムの結晶化

ヘリウムは量子効果が結晶成長に本質的な役割を果たす唯一のよく知られた物質なのだが、低温物理屋以外には少し馴染みが薄いと思われるので、その性質を簡単にまとめておく<sup>9,10)</sup>。

$^4\text{He}$  の相図を Fig. 4 に示す。同位元素の  $^3\text{He}$  はフェルミオンなので相図は全く異なる。 $^3\text{He}$  もミリケルヴィン領域で異方性を持った超流動になるし固体では核スピンの秩序化がみられて興味深

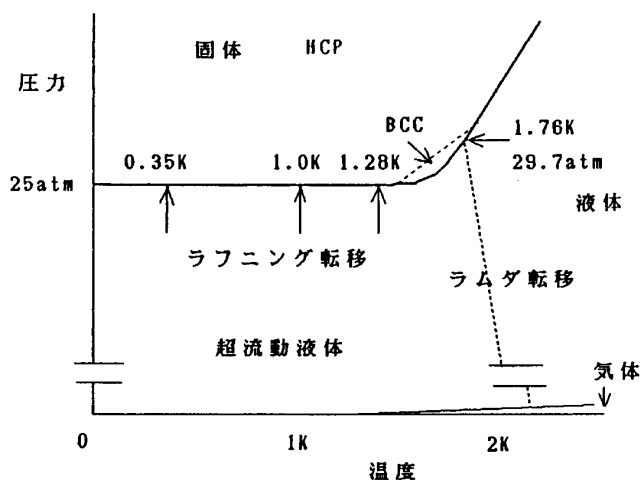


Fig. 4 Phase diagram of  $^4\text{He}$ . Crystal growth at  $T < 1\text{ K}$  is essentially quantum mechanical and proceeds with little dissipation.

いが結晶成長についてわかっていることは少ないのでここでは問題にしない。低温での  $^4\text{He}$  結晶の特徴としては、

1. 超流動液相から結晶が成長するので物質や熱の輸送がほとんど散逸なしに進行する。また、結晶成長と液体の流れが不可分である。
2.  $^3\text{He}$  以外の不純物はもっと高温で既に凍って析出してしまっているので非常に純粋な物質である。
3. 融解曲線が水平になっていることからわかるように結晶化の潜熱は皆無に近い(実は、 $dP/dT$ はわずかに負：潜熱は負！)

などがあげられる。

ヘリウムの結晶成長は一見したところかなり異常である。たとえば固液界面では界面張力や重力の作用で結晶化-融解による波(crystallization wave, melting-freezing wave)がたつとか、音波の圧力変動が結晶化-融解によって吸収されてしまっている。これらの現象は皆ヘリウムの結晶成長が異常に速いことによっている。ヘリウム結晶化の運動学的成長係数(kinetic growth coefficient)は低温になると金属の融液成長と比べて10桁以上も大きくなる。ヘリウムの結晶化が量子結晶成長と呼ばれる所以は、結晶化の活性化エネルギーが不要で散逸なしに結晶化が進行するところにある<sup>11)</sup>、そのために超流動液体の流体力学的運動と界面の運動が結合して様々な異常現象を示すのである。

この点を除けばヘリウムの結晶化はきわめてまでも、結晶成長に関するわれわれの基本的な概念が最も精密に検証される。ヘリウムでは3つの面( $\{0001\}$ ,  $\{1010\}$ ,  $\{1011\}$ )でラフニング転移が発見されており、荒れた面での付着成長からファセットでの2次元核成長への変化も見事にとらえられている。その結果、転移点でファセットの大きさ(ステップの自由エネルギー)が  $\exp(-\text{const}/\sqrt{T_c - T})$  という特異な温度依存性を示し、ラフニングが Kosterlitz-Thouless 型の無限次相転移であるという理論的予想との一致をみた<sup>12)</sup>。

さてここで、次節との関連がある結晶化波について少し説明をしておこう。ヘリウム結晶を静置

しておく(ただし25気圧,  $T < 1\text{ K}$ で) 固液の界面は水平になり、固体の方が密度が大きいから下側にくる。運悪くこの面がファセットになっていない限り界面は過飽和度の変化(圧力の変化)に極めて敏感である。もし、この界面が何らかの理由で凸凹になったとしよう。重力あるいは界面張力の作用で平面を回復しようと出張った所は融け凹んだ所では結晶化が起こる。この時どうしても質量保存のために融解している所から固化している所への液体の流れが起こる。通常物質のように固化-融解や液体の流れに伴う散逸が大きければ界面は平らに戻ってそれでおしまいたが、ヘリウムでは散逸がほとんど無いために流れの勢いが余って振動が起こる<sup>11)</sup>。この振動が伝播するのが結晶化波として観測される<sup>13)</sup>。波の振動数は界面張力波では

$$\omega^2 = k^3 \alpha \rho_l / (\rho_s - \rho_l)^2 \quad (17)$$

となり( $\rho_s, \rho_l$ は固体、液体の密度,  $\alpha = \alpha + \partial^2 \alpha / \partial \theta^2$ )、液体の表面波の  $\omega^2 = k^3 \alpha / \rho_l$  と本質的に同じものである。

このように低温のヘリウム結晶の荒れた面は物質輸送を担う超流体の流れを伴って自由に運動する。 $T \neq 0$ では界面が運動する時にフォノンなどの熱的励起を散乱するので摩擦が生じ、成長係数は有限に留まるが、それでもとてつもなく大きな値である。観測されている成長係数  $K = V/\Delta\mu$  の値は0.1 Kで<sup>14)</sup>  $2 \times 10^{25} \text{ cm/sec/erg}$  になり、金属の融液成長の  $10^{15} \text{ cm/sec/erg}$  と比べるとその大きさがわかる。

## §4 量子ステップの相互作用<sup>15)</sup>

前節で述べたようにヘリウムの固液界面は液体の流れを伴いながら自由に動く膜のようなものである。界面熱抵抗の測定などから、かなり高振動数の音波に対する応答までこのような描像が成立することが確かめられている<sup>9)</sup>。このことが成り立つのは十分に荒れた面のみでファセットは全く異なる性質を示し、他の物質の場合と同様  $\Delta\mu \rightarrow 0$  で成長係数はゼロになる。だが、ファセット上のステップはやはり荒れていてあたかも紐のように自由に運動すると思われる。有限温度で

ステップが荒れた状態にあることは必ずキンクが熱的に作られてしまうことから明らかだが、 $T \rightarrow 0$ でも量子効果が十分に大きければ自発的にキンクが作られステップは量子的に荒れた状態になる<sup>11)</sup>。(10 $\bar{1}$ 0)ファセットの成長が温度降下と共に速くなる異常な現象が見つかっていて<sup>16)</sup>量子ステップによる渦巻成長と思われる。これを説明するステップ易動度の理論<sup>17)</sup>は以下に説明するステップ相互作用の理論と共通なモデルに基づいている。

ステップの運動と共に物質輸送の流れが生じることはステップが慣性質量を持っているのと同じ効果がある<sup>18)</sup>。ステップが速度  $v_s$  で動いたとすると質量保存のため流体中にはステップを軸とした円筒対称な流れの場合

$$v(r) = (\rho_s - \rho_l) a v_s / \rho_l \pi r \quad (18)$$

ができる。この流れによる単位長さ当たりの運動エネルギーは  $\varepsilon = (\rho_s - \rho_l) / \rho_l$  として

$$\frac{1}{2} \int \pi r dr \rho_l v^2(r) = \frac{\varepsilon^2 \rho_l a^2}{2\pi} v_s^2 \int \frac{dr}{r} \quad (19)$$

と書ける。この積分の下限はステップの幅  $\xi$  で上限は問題に応じて異なる切断  $L$  が必要である。1本のステップの単位長さ当たりの有効質量は(19)を  $m_s v_s^2 / 2$  と置いて

$$m_s = \frac{\varepsilon^2 \rho_l a^2}{\pi} \ln \frac{L}{\xi} \quad (20)$$

となる。

$y$  軸に平行な1本のステップが微小振動する場合には、静電エネルギー問題との対応<sup>19)</sup>を使って(19)式を一般化できて<sup>17)</sup>ステップの線張力によるポテンシャル・エネルギーの変化分も含めてラグランジアンは次のように書ける：

$$L_1 = \frac{\varepsilon^2 \rho_l a^2}{4\pi} \int dy \int dy' \frac{\delta x_s(y) \delta x_s(y')}{|y - y'|} - \frac{\beta}{2} \int dy \left( \frac{\partial \delta x_s}{\partial y} \right)^2 \quad (21)$$

ここで  $\delta x_s(y)$  はステップの変位で、第2項はステップの長さの増加  $(\sqrt{1 - (\partial \delta x_s / \partial y)^2} - 1)$  によるポテンシャル・エネルギーの変化からきている。これをフーリエ変換すると

$$L_1 = \frac{1}{2} \sum_q (M_{1q} |\dot{x}_q|^2 - \beta q^2 |x_q|^2) \quad (22)$$

となり調和振動子の形になる。ただし

$$M_{1q} = \varepsilon^2 \rho_l a^2 / \pi \cdot K_0(|q\xi|) \quad (23)$$

( $K_0$ ：変形ベッセル関数) は波数  $q$  の運動に対するステップの有効質量で、(20)式で  $L = 1/q$  になっている。これから1本のステップは振動数

$$\omega_q^2 = \beta q^2 / M_{1q} \propto q^2 / \ln(1/q\xi) \quad (24)$$

で振動することがわかる ( $\xi$  はステップの幅で  $\xi \sim a$  なので常に  $q\xi \ll 1$  である)。この振動によって1本の量子ステップは  $E_0 = (\hbar/2) \sum \omega_q$  の零点振動エネルギーを持つことになる。

ステップの相互作用エネルギーを求めるには距離  $d$  だけ離れた2本の平行ステップのエネルギーと比べてみればよい。(21)式の第1項は1本のステップの異なる部分の流れの干渉を表わしている。2本のステップの対するラグランジアンは(21)式を2倍したもの他にステップ間の流れの干渉を表わす同様の項が付け加わる。フーリエ変換した形で書くと

$$L_2 = \sum_q \left[ \frac{1}{2} M_{1q} (|\dot{x}_{1q}|^2 + |\dot{x}_{2q}|^2) + M_{2q} \dot{x}_{1q} \dot{x}_{2q} - \frac{1}{2} \beta q^2 (|x_{1q}|^2 + |x_{2q}|^2) \right] \quad (25)$$

となる。 $M_{2q}$  が2つのステップ干渉による項で、形は(23)式と似ているがステップが間隔が  $d$  なので  $1/|y - y'|$  の積分から出てくるのは  $\xi$  の代わりに  $d$  が入った  $K_0(qd)$  である。この系の固有振動数は

$$\omega_{q\pm}^2 = \beta q^2 / (M_{1q} \pm M_{2q}) \quad (26)$$

の2つで、これは **Fig. 5** に示したように、2本のステップの同位相と逆位相の振動に対応している。同位相の振動では2本のステップに向かう流れが競合して振動の有効質量は大きく  $M_{1q} + M_{2q}$  となり、逆位相の振動では1本のステップから出た流れがすぐに隣のステップへ向かうので有効質量は減り  $M_{1q} - M_{2q}$  になる。その結果、単独のステップに比べて同位相では低振動数に、逆位相では高振動数になる。ステップの間隔  $d$  よりも短い波長 ( $qd \gg 1$ ) の振動に対してはこの効果は無視できるが、長波長 ( $qd \leq 1$ ) では重要である。相互作用エネルギーはこれらの振動による零点エネルギー  $E_{20}$  と  $E_0$  との差から得られる。ステップ1本当たり

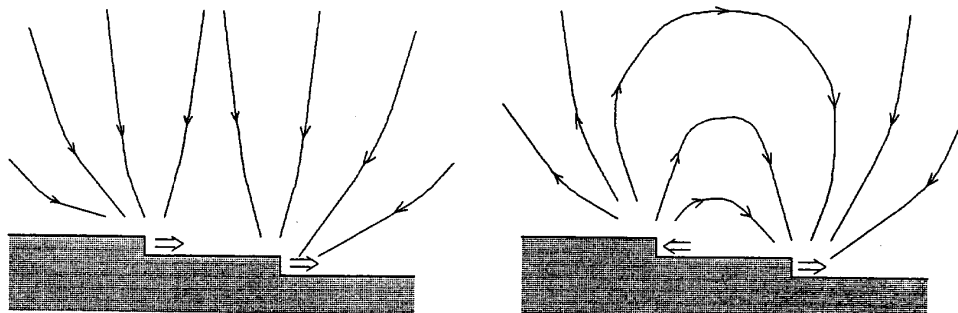


Fig. 5 Flow patterns near the oscillating steps. The antiphase oscillation (right) requires a shorter flow path and thus smaller kinetic energy compared with the inphase oscillation (left).

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} E_{20} - E_0 &= \frac{\hbar}{4} \sum_q (\omega_{q+} + \omega_{q-}) - \frac{\hbar}{2} \sum_q \omega_q \\ &\approx \frac{3\sqrt{\pi}}{16} \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{\beta}{\varepsilon^2 \rho_1 a^2}} \frac{(\pi/d)^2}{[\ln(d/\xi)]^{5/2}} \end{aligned} \quad (27)$$

弱い対数依存性を無視すればステップ間隔の2乗に反比例する斥力ポテンシャルである。

結晶の平衡形を決めるような場合にはステップがたくさん並んだときのステップ1本当たりのエネルギー(化学ポテンシャル)が問題になる。間隔 $d$ で $y$ 軸に平行に並んだステップ群——つまり微斜面だが——の運動を記述するラグランジアンは2次元のフーリエ変換をした形で

$$L = \frac{1}{2} \sum_q [M_q |\dot{x}_{sq}|^2 - \beta q_y^2 |x_{sq}|^2] \quad (28)$$

と書ける。 $M_q$ はこの界面の有効質量で

$$\begin{aligned} M_q &= \varepsilon^2 \rho_1 a^2 / \pi \cdot \sum_n e^{-iq_y n d} [K_0(|q_y \xi|) \delta_n \\ &\quad + K_0(|n q_y d|) (1 - \delta_n)] \end{aligned} \quad (29)$$

となるが、[ ]内の第1項は1本のステップでの、第2項は隣 $n$ 本目のステップとの流れの干渉による項である。今はステップどうしには他の起源による相互作用はないものと仮定しているので(28)の第2項は1本1本のステップの弯曲によるポテンシャルのみである。つまり $y$ 方向の波にはステップの弯曲からくる復元力が働くが、 $x$ 方向の波はステップ間隔を変えるだけなので復元力は働かない。(28)式からこのステップ群の振動モードが

$$\omega_q^2 = \beta q_y^2 / M_q \quad (30)$$

によって求まり、それを使って零点振動のエネル

ギーも計算できる。振動モードは短波長( $q, d \gg 1$ )では単独のステップ(24)と同じだが、長波長では $M_q$ が $q$ の方向によらず

$$\omega_q^2 = \frac{\rho_1}{(\rho_s - \rho_l)^2} \frac{\beta}{a} \frac{d}{a} q q_y^2 \left/ \left( 1 + \frac{q d}{\pi} \ln \frac{d}{\xi} \right) \right. \quad (31)$$

となる。このスペクトルは前に説明した結晶化波(17)にあたるが、微斜面の異方性を反映して界面張力が異方的で、 $\tilde{\alpha}_{||}, \tilde{\alpha}_{\perp}$ をそれぞれステップと平行、垂直な向き(つまり $y$ 方向と $x$ 方向)に面の角度を測った $\tilde{\alpha} (= \alpha + \partial^2 \alpha / \partial \theta^2)$ とすると

$$\tilde{\alpha}_{||} = \beta d / a^2, \quad \tilde{\alpha}_{\perp} = 0 \quad (32)$$

であるために、 $y$ 方向にのみ分散を持つ波が得られている。(31)式の分母にある対数を含む項は(18)式にはないが、これは界面がステップ構造を持つ場合の結晶化波スペクトルに対する補正として知られているもの<sup>18)</sup>である。(30)を使って数値積分を行い界面の零点振動エネルギーを計算しそれからステップ化学ポテンシャルへの影響を調べると(27)式が数量的にも良い近似になっている。つまり、ステップの零点振動による流れの干渉から(27)式のようなステップ間隔の2乗に反比例する相互作用エネルギーが生ずることがわかる。

## §5 各種相互作用の比較と実験の現状

いろいろな起源のステップ相互作用があることを見てきたが、ここでヘリウムの場合に(と言うのは量子的相互作用がありうる唯一の知られた例なので)それぞれの相互作用の大きさを評価してみよう。原子間相互作用はファン・デール・ワールス

引力で格子間隔  $a=3\times 10^{-8}$  cm を使って

$$\phi(r) \approx -2.4 \times 10^{-15} (a/r)^6 \text{ erg} \quad (33)$$

くらいである。ステップ間の相互作用ポテンシャルを計算すると

$$U_{vw}(d) \approx 8 \times 10^{-9} (a/r)^3 \text{ erg/cm} \quad (34)$$

が得られる。電気双極子や電子状態の変化による相互作用はない。弾性的相互作用は不明なパラメータがあって正確には求まらないが

$$U_d(d) \sim \frac{\alpha^2}{E} \left( \frac{a}{d} \right)^2 \sim 10^{-10} \left( \frac{a}{d} \right)^2 \text{ erg/cm} \quad (35)$$

の程度と思われる。ここで界面張力係数  $\alpha$  は  $\sim 10^{-1}$  erg/cm<sup>2</sup>,  $E$  は弾性定数  $\sim 10^8 \sim 10^9$  erg/cm<sup>3</sup> である。次にステップの熱揺らぎによる統計的相互作用(15)は、低温でのステップ線張力  $\beta$  の推定値<sup>12)</sup>  $\beta \approx 6 \times 10^{-10}$  erg/cm を使うと

$$U_{sf}(d) = \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{\beta} \left( \frac{kT}{d} \right)^2 \quad (36)$$

$$\sim 1.7 \times 10^{-7} T^2 (a/d)^2 \text{ erg/cm}$$

(温度  $T$  の単位は K)

である ((15) で省略した定数は一般的な形で求られている<sup>20)</sup>)。ヘリウムでは §3 で述べたように零点キックが存在して  $\Delta=0$  なので、キックの生成エネルギーを使った式(14)は使えない。これに対し(27)の量子的相互作用の大きさは  $\varepsilon = (\rho_s - \rho_l) / \rho_l = 0.12$ ,  $\rho_l = 0.17$  g/cm<sup>3</sup> を使えば

$$U_{qf}(d) \sim 10^{-8} (\ln d / \xi)^{-5/2} (a/d)^2 \text{ erg/cm} \quad (37)$$

である。(34) から (37) までの相互作用のうち  $d \rightarrow \infty$ , つまりファセット近傍の微斜面で最も有効なのは弾性, 統計, 量子の 3 種の  $1/d^2$  の斥力だが, 低温では量子揺らぎによる相互作用が最も重要になる可能性がある。どの相互作用が働くにしろステップの化学ポテンシャルは(5)式で  $n$  の 1 次の項は出てこないはずなのでファセット近傍の結晶形として  $z \propto x^{3/2}$  が予想される。

実験的にステップ間の相互作用を直接決めるのは困難だろう。最近, ヘリウム散乱を用いた銅の微斜面の観察が進み, ステップ相互作用として弾性力から期待されるのと同じものが得られている<sup>21)</sup>。ヘリウム・ビームをステップが規則正しく並んだ結晶面で反射させるとブラッグ・ピーク

が観測される。これの解析から, 1 本のステップの線張力, 隣のステップとの相互作用の強さ, ランニング転移などが調べられる<sup>8)</sup>。銅の(115)面と(111)面とでのステップ相互作用の強さの比が, 弾性力から期待されるものと一致したのである。

ファセット近傍の結晶形からステップ相互作用を確認しようとする試みはいくつかあるが<sup>3)</sup>, ヘリウムでも同様のことが行われている<sup>22)</sup>。この実験ではレーザー光の結晶表面での小角度の反射を測定して結晶面の勾配を正確に決めて(0001)面近傍の結晶形を求めている。結果は  $z \propto x^2$  で理論的に予想されるものと矛盾する。ただ, 1 つの大きな問題は実験温度 ( $T=1.193$  K) がラフニング温度 ( $T=1.28$  K) に近くファセットやステップが未発達な点である。他の実験<sup>12)</sup>からこの温度でのステップ・エネルギーは  $\beta/a \sim 5 \times 10^{-5}$  erg/cm<sup>2</sup> で低温での推定値  $\beta/a \sim 2 \times 10^{-2}$  erg/cm<sup>2</sup> よりも 3 桁も小さいので, 個々のステップをはっきりと区別するには  $10^{-3}$  rad 以下の小さな角度での測定が必要であろう。この意味で, もっと低温でファセットが発達した状態でないと実験精度の点で無理である。この実験では大きなファセットが現れているように見えるが, これは平衡での大きさとは思われない。もっと低温でも結果は変わらないという報告もあり<sup>23)</sup>, そうだとすると  $z \propto x^2$  となる原因は大きな謎である。

## 〔参考文献〕

- 1) A. A. Chernov: Usp. Fiz. Nauk. **73** (1961) 277 [Sov. Phys.-Usp **4** (1961) 116].
- 2) M. Uwaha and P. Nozières: *Morphology and Growth Unit of Crystals* (Proceedings of Oji International Seminar on Morphology and Growth Unit of Crystals, 1985, Yamagata), ed. I. Sunagawa (Terra Scientific, Tokyo, to be published). この会議録の出版は異常に遅れているが, 内容の一部は 10) および次の文献にふれられている。  
上羽牧夫: フィジクス **8** (1987) 314.  
上羽牧夫: 日本結晶成長学会誌 **14** (1987) 79 (NCCG-19 講演 SK-01).  
P. Nozières: J. Physique **48** (1987) 1605.
- 3) 結晶の平衡形の問題については研究の歴史も古く, また近年, 実験的にも理論的にも大きな進展があったので文献も多く, とてもここには挙げられない。総合報告として次のものを(この特集の阿久津<sup>2)</sup>, 大鉢による解説も) 参照。  
R. Kern: in *Morphology of Crystals* (Terra Scientific, Tokyo 1987) ed. I. Sunagawa p. 77.  
最近わが国でも阿久津<sup>2)</sup>, 伊豆山, 齋藤, 山本らによる理論

的研究や大鉢らによる実験的研究が精力的に進められている。

- 4) L. D. Landau (1950): in *Collected Papers of L. D. Landau* (Pergamon, Oxford, 1966) ed. D. Ter Haar, p. 540.
- 5) V. I. Marchenko and A. Ya. Parshin: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **79** (1980) 257 [Sov. Phys.-JETP **52** (1980) 120].
- 6) E. E. Gruber and W. W. Mullins: J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) 875.
- 7) P. Nozières and F. Gallet: J. Physique **48** (1987) 353.
- 8) J. Villain, D. R. Grempel and J. Lapujoulade: J. Phys. F **15** (1985) 809.
- 9) 総合報告として, S. Balibar and B. Castaing: Surf. Sci. Reports **5** (1985) 87.
- 10) 和文の解説として, 上羽牧夫: 固体物理 **20** (1985) 431.
- 11) A. F. Andreev and A. Ya. Parshin: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **75** (1978) 1511 [Sov. Phys.-JETP **48** (1978) 763].
- 12) F. Gallet, S. Balibar and E. Rolley: J. Physique **48** (1987) 369.
- 13) K. O. Keshishev, A. Ya. Parshin and A. V. Babkin: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **80** (1981) 716 [Sov. Phys.-JETP **53** (1981) 362].
- 14) G. Agnolet, D. D. Osheroff and W. O. Sprenger: Jpn. J. Appl. Phys. suppl. **26-3** (1987) 157.
- 15) M. Uwaha: Jpn. J. Appl. Phys. suppl. **26-3** (1987) 401.
- 16) P. E. Wolf, F. Gallet, S. Balibar, E. Rolley and P. Nozières: J. Physique **46** (1985) 1987.
- 17) P. Nozières and M. Uwaha: J. Physique **48** (1987) 389.
- 18) A. M. Kosevich, Yu. A. Kosevich: Fiz. Nizk. Temp. **7** (1981) 809 [Sov. J. Low Temp. Phys. **7** (1981) 394].
- 19) M. Uwaha: J. Low Temp. Phys. **52** (1983) 15.
- 20) Y. Akutsu, N. Akutsu and T. Yamamoto: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 424.
- 21) F. Fabre, D. Gorse, J. Lapujoulade and B. Salanon: Europhys. Lett. **3** (1987) 737.
- 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. V. Babkin, D. B. Kopeliovich and A. Ya. Parshin: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **89** (1985) 2288 [Sov. Phys.-JETP **62** (1985) 1322].