

К ТЕОРИИ РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

В. И. Марченко

Показано, что равновесная форма кристаллов не может содержать углов. Отмечена принципиальная возможность равновесного двойникования. Обсуждаются некоторые электрокапиллярные эффекты на поверхности жидкости, аналогичные стрикционному на поверхности кристаллов.

1. В литературе можно встретить утверждение, что в условиях термодинамического равновесия форма кристаллов может содержать ребра. Андреев [1] при исследовании фазовых переходов ограничения показал, что возникновение ребер путем перехода второго рода невозможно из-за стрикционных эффектов. С другой стороны, на поверхности кристаллов невозможны фазовые переходы первого рода [2]. В такой ситуации естественно возникает вопрос о самом существовании ребер.

Пусть в некотором интервале ($\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$) изменения одного из углов, определяющих ориентацию граней поверхности кристалла, не выполняются условия устойчивости

$$\alpha + \alpha_{\text{стр}}'' > 0$$

(α — поверхностная энергия). Принято считать, что это приводит к появлению ребер, в которых пересекаются устойчивые грани φ_1 и φ_2 . Однако, как мы увидим, на поверхности возможна определенная перестройка, такая, что все грани в интервале (φ_1, φ_2) становятся устойчивыми. Действительно, любую грань $\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$ можно построить из устойчивых граней φ_1 и φ_2 в виде периодической структуры (см. рисунок, случай *a*). Сумма энергии граней φ_1 и φ_2 не зависит от периода L и равна на единицу длины

$$\alpha_0(\varphi) = (\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2) L^{-1} = [\alpha_1 \sin \varphi + \alpha_2 \sin(\varphi_0 - \varphi)] \sin^{-1} \varphi_0$$

(отсчитываем все углы от грани φ_1). Эта часть энергии при изменении φ от 0 до φ_0 удовлетворяет соотношению

$$\alpha_0 + \alpha_{\text{стр}}'' = 0.$$

Поэтому устойчивость структуры определяется суммой стрикционной энергии и энергии ребер (*A, B* на рисунке, случай *a*).

Стрикция возникает благодаря наличию поверхностных натяжений. В кристаллах поверхностные натяжения определяются тензором поверхностных натяжений $\beta_{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = 1, 2$) [3]. Полная энергия деформаций равна

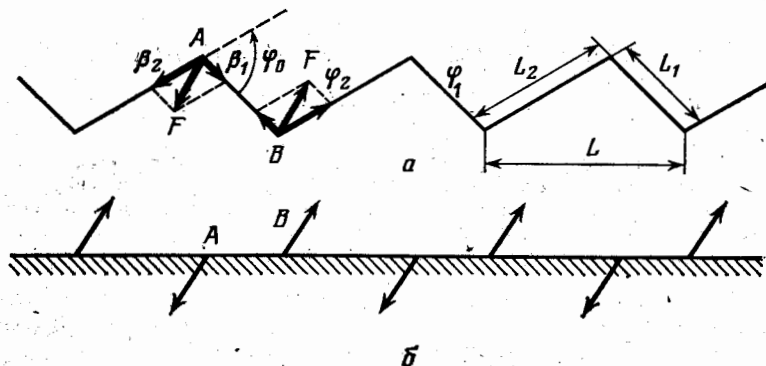
$$\frac{1}{2} \int \sigma_{ik} u_{ik} dV + \int \beta_{\mu\nu} u_{\mu\nu} dS, \quad (1)$$

u_{ik} — тензор деформаций, σ_{ik} — тензор напряжений; $i, k = 1, 2, 3$. Возникающие деформации соответствуют минимуму энергии (1), поэтому в равновесии энергия (1) должна быть отрицательна. Если воспользоваться уравнениями теории упругости и граничными условиями [3], выражение (1)

можно преобразовать к следующему виду:

$$-1/2 \int \sigma_{in} u_n dV, \quad (2)$$

что естественно, так как объемная энергия квадратична, а поверхностная линейна по тензору деформаций. Действие поверхностных натяжений в нашем случае сводится к силам F , сосредоточенным на ребрах (см. рис.,



a — предлагаемая гофрированная структура поверхности кристалла, $L_1 = L \sin \varphi / \sin \varphi_0$, $L_2 = L \sin (\varphi_0 - \varphi) / \sin \varphi_0$, $F^2 = (\beta_2 - \beta_1 \cos \varphi_0)^2 + \beta_1^2 \sin^2 \varphi_0$; b — распределение сил поверхностного натяжения при $\varphi_0 \ll 1$ (поверхность почти плоская)

случай a). Энергию (2) можно преобразовать к поверхностному интегралу

$$-1/2 \int \sigma_{in} u_i dS$$

(u_i — вектор смещения). И так как $\sigma_{in} = 0$ везде за исключением ребер, то этот интеграл сводится к сумме

$$-1/2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} F_n u_n, \quad (3)$$

индекс n нумерует ребра.

Ограничимся рассмотрением изотропного случая, тогда тензор поверхностных натяжений сводится к коэффициенту поверхностного натяжения на грани $\varphi_1 - \beta_1$, на грани $\varphi_2 - \beta_2$. Кроме того, будем считать угол φ_0 малым, тогда решение задачи теории упругости значительно упрощается, так как можно пренебречь отличием формы поверхности от плоской и, воспользовавшись результатами § 8 книги Ландау и Лифшица [4], найти деформации в кристалле под действием поверхностных сил F (см. рис., случай b). Покажем, например, как найти смещение u_z в точке B под действием z -компоненты распределения сил F .

Вычислим сначала производную $\partial u_z / \partial x$ на поверхности в интервале между точками A и B (см. [4], § 8, формулы (8.19))

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_z}{\partial x} &= \frac{1-\sigma^2}{\pi E} F_2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \int \left(\frac{nL-x}{[(nL-x)^2+y^2]^{3/2}} - \frac{nL+L_1-x}{[(nL+L_1-x)^2+y^2]^{3/2}} \right) dy = \\ &= \frac{1-\sigma^2}{\pi E} F_2 \left\{ -\frac{1}{x} - \frac{1}{L_1-x} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{x}{n^2 L^2 - x^2} + \frac{L_1-x}{n^2 L^2 - (L_1-x)^2} \right) \right\} \end{aligned}$$

E — модуль Юнга, σ — коэффициент Пуассона. Интеграл от этого выражения от $x=0$ до $x=L_1$ равен

$$u_z(B) - u_z(A) = 2u_z(B) = 2 \frac{1-\sigma^2}{\pi E} F_z \ln \frac{Lc}{a},$$

$$c = c(\varphi) = \frac{\varphi}{\varphi_0} \prod_{n=1}^{\infty} \left\{ 1 - \frac{1}{n^2} \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^2 \right\} = \frac{1}{\pi} \sin \pi \frac{\varphi}{\varphi_0},$$

где параметр обрезания a — величина порядка атомного расстояния. В результате таких вычислений получим для полной энергии (3) на один период следующее выражение:

$$- \frac{(1-\sigma^2)F^2}{\pi E} \ln \frac{Lc}{a}.$$

Добавляя сюда энергию ε ребер A и B , получим для плотности энергии

$$- \frac{(1-\sigma^2)F^2}{\pi EL} \ln \frac{cL}{a^*}, \quad (4)$$

где введено обозначение

$$a^* = a \exp \{ \pi E \varepsilon / (1-\sigma^2) F^2 \}.$$

Минимум энергии (4) достигается при $L = ea^* c^{-1}$. Поверхностная энергия при этом меньше $\alpha_0(\varphi)$ на величину

$$\frac{(1-\sigma^2)F^2 c}{\pi E a^*} \approx \sin \frac{\pi \varphi}{\varphi_0}$$

и удовлетворяет условию устойчивости.

Количественно полученные формулы применимы только, если период структуры L велик по сравнению с атомным расстоянием. Что касается качественного результата об устойчивости рассматриваемых граней, то представляется маловероятным, чтобы допущенные ограничения (изотропность и малые углы φ_0) были бы существенны.

2. Как было установлено Ошервым, Кроссом и Фишером [5], твердый He^3 в антиферромагнитном состоянии является тетрагональным кристаллом. Однако ни в одном случае не удалось наблюдать монокристаллического состояния и было убедительно доказано, что каждый отдельный кристалл разбит на три домена, так что оси C_4 этих доменов взаимно перпендикулярны. Поверхность кристаллов He^3 в этих условиях должна обладать квантовыми свойствами, предсказанными Андреевым и Паршиным [6] и обнаруженными Кешишевым, Паршиным и Бабкиным [7] в He^4 . В частности, кристаллы He^3 должны быстро приобретать равновесную форму. Поэтому наблюдавшееся [5] разбиение кристаллов He^3 на домены является скорее всего равновесным явлением. Именно, если энергия двойниковых границ меньше поверхностной, то при достаточной анизотропии поверхностной энергии в принципе возможна ситуация, когда выгодно за счет создания нескольких двойниковых границ вообще не представлять в равновесной форме часть граней с большой энергией.

3. Как было показано ранее [2], из-за стрикционных эффектов невозможны двумерные фазовые переходы первого рода на поверхности кристаллов. Оказывается, что существование поверхностной поляризации (двойного слоя [8]) приводит к такому же запрету на поверхности жидко-

R. L. Fullman, Acta Met., 5, 639, 1957

сти. В изотропной жидкости поверхностная поляризация направлена вдоль полярного вектора нормали к границе. Предположим, что на поверхности сосуществуют две фазы, отличающиеся, например, плотностью адсорбированных атомов. Тогда поверхностные энергии жидкости в обоих состояниях совпадают, но нет причины для равенства поверхностных поляризаций. Поэтому вблизи линии раздела между фазами возникает электрическое поле.

Рассмотрим для примера непроводящую жидкость и пренебрежем ее поляризуемостью. Плотность электрической энергии равна

$$-PE - E^2/8\pi. \quad (5)$$

Плотность поляризации P в нашем случае равна $pr\delta(z)$, p — единичный вектор нормали к поверхности. Выделим в электрическом поле E нерегулярную часть, представив E в виде $E = -4\pi P - e$. Выражение (5) при этом разбивается на две части: первая положительная $2\pi P^2$ просто перенормирует поверхностную энергию, вторая отрицательная $-e^2/8\pi$ отлична от нуля вблизи линии раздела между фазами. Для нахождения e заметим, что поверхностная поляризация приводит к скачку электрического потенциала на границе [8]. В нашем симметричном случае с обеих сторон границы можно выбрать потенциалы $2\pi r_1$ и $-2\pi r_1$ для первой фазы, $2\pi r_2$ и $-2\pi r_2$ для второй. Электрическое поле при таких граничных условиях известно [8]. Для нас важно только, что это поле медленно $\propto R^{-1}$ спадает на расстоянии R от линии раздела между фазами. Энергия

$$- \int \frac{e^2}{8\pi} dV$$

логарифмически расходится и поэтому выгодно неограниченное перемешивание фаз.

Любой точечный дефект (примесный атом, например) на поверхности жидкости изменяет поверхностную поляризацию. Другими словами, такой дефект обладает электрическим моментом, порядок величины которого, очевидно, равен $\epsilon a^3/e$, где e — заряд электрона, ϵ — энергия связи примеси с поверхностью. Поэтому одинаковые дефекты на больших по сравнению с атомным расстоянием отталкиваются по закону R^{-3} , т. е. так же, как и при упругом взаимодействии дефектов на поверхности кристаллов [9], причем порядок величины энергии взаимодействия примесей в обоих случаях одинаков: $\sim \epsilon^2 a^4 / e^2 R^3$.

Литература

1. Андреев А. Ф. ЖЭТФ, 1981, 80, 2042.
2. Марченко В. И. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 397.
3. Марченко В. И., Паршин А. Я. ЖЭТФ, 1980, 79, 257.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
5. Osheroff D. D., Cross M. C., Fisher D. S. Phys. Rev. Lett., 1980, 44, 792.
6. Андреев А. Ф., Паршин А. Я. ЖЭТФ, 1978, 75, 1511.
7. Кешинев К. О., Паршин А. Я., Бабкин А. В. Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 63; ЖЭТФ, 1981, 80, 716.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1957, § 22.
9. Karpus W. Z. Physik, 1978, B29, 239; 1980, B38, 263.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21.IV.1981

ON THE THEORY OF THE EQUILIBRIUM SHAPE OF CRYSTALS

V. I. Marchenko

It is demonstrated that the equilibrium shape of crystals cannot involve angles. The principle possibility of equilibrium twinning is noted. Some electrocapillary effects at the surface of a liquid similar to the striction effects at the surface of crystals are discussed.