

О РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЕ И КОЛЕБАНИЯХ ПОВЕРХНОСТИ КВАНТОВЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. Ф. Андреев, А. Я. Паршин

Путем учета квантовых эффектов дано объяснение наблюдаемому на опыте отсутствию огранки кристаллов гелия. Показано, что по поверхности кристалл He^4 — жидкость могут распространяться слабо затухающие волны плавления и кристаллизации. Найдена температурная зависимость поверхностного натяжения при низких температурах.

Согласно классическим представлениям (см., например, [1-2]) макроскопически однородная поверхность кристалла, находящегося в равновесии с жидкостью или паром, может быть атомно гладкой или атомно шероховатой. В первом случае кристалл имеет характерную огранку с плоскими участками поверхности, во втором — округлую форму. Количественным критерием является абсолютная величина энтропии перехода ΔS , т. е. разности энтропий двух соприкасающихся фаз в расчете на одну частицу. Случай $\Delta S \geq 1$ соответствует атомно гладкой поверхности, случай $\Delta S \leq 1$ — шероховатой. Для обычных классических кристаллов энтропия перехода неограниченно возрастает при понижении температуры, поэтому при достаточно низкой температуре кристалл должен иметь атомно гладкую поверхность.

Своеобразная ситуация возникает в кристаллах изотопов гелия, которые могут находиться в равновесии с жидкостью при сколь угодно низкой температуре. Поскольку при абсолютном нуле энтропия обеих фаз обращается в нуль, в данном случае энтропия перехода мала. Формальное применение классического критерия приводит к выводу [3] об атомно шероховатой поверхности гелия. Хотя имеющиеся экспериментальные данные [3, 4] (отсутствие огранки, отсутствие заметного переохлаждения даже при больших скоростях роста) и подтверждают этот вывод, использование классического критерия в данном случае является недопустимым. Атомно шероховатая, в обычном классическом смысле слова, поверхность при нуле температуры не может быть равновесной, поскольку ее энтропия не равна нулю. Наблюдаемые на опыте явления, точно так же, как и сам факт существования границы кристалл — жидкость при нуле температуры, можно объяснить лишь путем надлежащего учета квантовых эффектов. Ниже будет показано, что межфазная граница квантового кристалла и квантовой жидкости может находиться в особом состоянии, представляющем собой квантовый аналог атомно шероховатой поверхности.

1. Из-за делокализации частиц в квантовом кристалле, микроскопическую структуру межфазной границы нельзя представлять себе столь буквально, как это делается для классических кристаллов. Однако такие понятия как ступень на поверхности и излом на ступени (см. рис. 1) могут быть введены и в квантовом случае. Для этого достаточно использовать лишь общие свойства границы, вытекающие из симметрии соприкасающихся фаз. Например, ступень на поверхности соответствует такому

состоянию границы, при котором ее положения на бесконечности (справа и слева на рис. 1) сдвинуты на элементарный вектор трансляции кристалла и энергия системы имеет по возможности минимальное значение. В силу периодичности кристалла и однородности жидкости сдвиг на вектор трансляции переводит границу в эквивалентное положение, поэтому ступень есть некоторый линейный дефект на поверхности, и только, по существу, это ее свойство важно для дальнейшего.

Пусть β есть энергия ступени в расчете на длину, равную элементарному вектору трансляции. Если β конечно, то, как показал Ландау [5], производная $\partial\alpha/\partial\varphi$ поверхностного натяжения по углу между направлением нормали к границе и направлением $[001]$ испытывает при $\varphi=0$ ко-

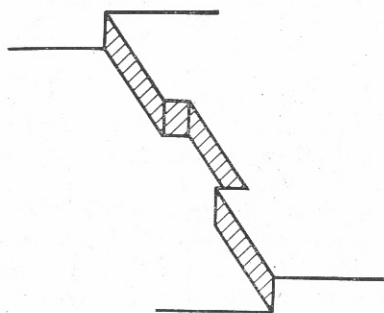


Рис. 1

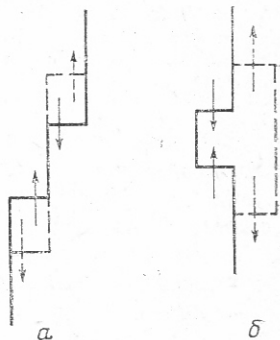


Рис. 2

нечный скачок, пропорциональный β . Разрывность же функции $\partial\alpha/\partial\varphi$ с необходимостью приводит к возникновению плоских участков в равновесной форме кристалла тем больших, чем больше величина скачка производной $\partial\alpha/\partial\varphi$. Ограниченность кристалла, таким образом, непосредственно связана с конечностью β . В классических кристаллах при нуле температуры β всегда конечно, поэтому они при низких температурах всегда ограничены. То же самое возможно, естественно, и в квантовом кристалле. Интересно, однако, что в квантовом кристалле энергия ступени может в точности равняться нулю.

Состояние ступени определяется конфигурацией изломов на ней, причем изломы могут быть двух «знаков» (см. рис. 1). Каждый излом можно рассматривать как точечный дефект на ступени. Энергия излома не изменится при его смещении на вектор трансляции, поскольку сопровождающий такое смещение переход вещества из одной фазы в другую не дает вклада в энергию в силу равенства химических потенциалов находящихся в равновесии фаз. Поэтому подобно другим точечным дефектам [6], в квантовом кристалле излом ведет себя как делокализованная квазичастица, состояние которой определяется квазиимпульсом. Здесь мы сталкиваемся со следующим основным для дальнейшего обстоятельством. Пусть p_0 — значение квазиимпульса, соответствующее дну энергетической зоны. Это состояние при нуле температуры для уединенного излома является стационарным (и основным), причем скорость излома равна нулю. Близкие по энергии стационарные состояния ($p \rightarrow p_0$) соответствуют отличной от нуля скорости излома. Таким образом, уединенный излом представляет собой пример системы, которая имеет состояния, как угодно

близкие по энергии к основному и характеризующиеся наличием непрерывного потока вещества из одной фазы в другую.

Если ширина энергетической зоны изломов Δ достаточно велика ($\Delta/2 > \epsilon_0$, где ϵ_0 — энергия локализованного излома), то энергия вблизи дна зоны станет отрицательной. В этом случае при возникновении изломов с $p=p_0$ полная энергия ступени понижается, и для выяснения структуры основного состояния ступени необходимо учесть взаимодействие между изломами.

При столкновении двух изломов любого знака они могут обмениваться своими квазиимпульсами (рис. 2, а). В случае изломов одного знака это единственно возможный упругий процесс; если же знаки изломов противоположны, то возможен еще процесс с «перебросом» в соседний ряд, при котором каждый излом сохраняет свой квазиимпульс (рис. 2, б). Далее, учитывая, что на больших расстояниях взаимодействие вандерваальсова, легко сообразить, что изломы взаимодействуют на больших расстояниях по закону $U(r) \sim \epsilon_0(a/r)^4$, a — межатомное расстояние, причем изломы противоположного знака притягиваются, а одинакового — отталкиваются. Ясно поэтому, что взаимодействие между изломами существенно лишь на расстояниях порядка атомных.

При увеличении концентрации изломов на ступени ее энергия, таким образом, будет уменьшаться вплоть до концентраций порядка атомной. Минимальная энергия равна при этом

$$\beta \approx \beta_0 + \epsilon_0 - \Delta/2,$$

где β_0 — энергия прямолинейной, «затравочной» ступени без изломов.

В обычных кристаллах величины β_0 и ϵ_0 — порядка разности энергий двух соприкасающихся фаз в пересчете на одну межатомную связь [1]. В случае гелия такая оценка дает $\beta_0 \approx \epsilon_0 \approx 0,1$ К. В то же время для величины Δ следует ожидать значений порядка градуса. Поэтому представляется весьма вероятным, что энергия основного состояния изолированной ступени отрицательна. Кроме того, из сказанного выше о движении уединенного излома и о характере возможных процессов взаимодействия изломов друг с другом ясно, что существуют состояния ступени, близкие по энергии к основному, которые соответствуют ее непрерывному движению, сопровождающемуся переходом частиц между фазами.

Если энергия уединенной ступени отрицательна, то атомно гладкая поверхность кристалла неустойчива относительно рождения ступеней. В результате равновесная поверхность должна представлять собой своеобразную двумерную жидкость, состоящую из делокализованных ступеней различных конфигураций, включая замкнутые ступени конечной длины. Существенно, что число ступеней каждого сорта в такой жидкости не фиксировано, а само определяется из условия минимальности энергии. Поэтому энергия ступени β , будучи равной производной от полной энергии по числу ступеней, в равновесии обращается в нуль.

Факт обращения в нуль энергии ступени означает, что коэффициент поверхностного натяжения α есть гладкая функция направления нормали для направлений, определяемых небольшими индексами Миллера (в этом случае, как отмечалось выше, скачок производной $\partial\alpha/\partial\phi$ пропорционален энергии ступени β). Для граней типа $(01l)$, где l — большое число, скачок $\partial\alpha/\partial\phi$ обусловлен (см. [5]) возникновением сверхструктур в расположении ступеней на гранях типа $(0, L, Ll \pm 1)$, сколь угодно близких к грани $(01l)$. Такой механизм возможен, очевидно, лишь для локализованных ступеней. В рассматриваемом случае вследствие квантовомеханической делокализации ступеней сверхструктуры невозможны и производная $\partial\alpha/\partial\phi$ непрерывна и для таких граней. Таким образом, кристаллы с поверх-

ностью рассматриваемого типа характеризуются всюду гладкой функцией $\alpha(\varphi)$ и потому не ограничены¹⁾.

Рост кристалла с такой поверхностью происходит как за счет увеличения поверхности, ограниченной каждой ступенью, так и за счет образования новых атомных слоев при столкновении двух ступеней (этот процесс аналогичен «перебросу» в соседний ряд при столкновении двух изломов). Существенно, что эти и обратные им процессы обуславливают существование стационарных состояний системы, как угодно близких к основному, в которых происходит непрерывный рост или плавление кристалла. Движение межфазной границы при нуле температуры происходит, таким образом, без нарушения фазового равновесия. Другими словами, кинетический коэффициент роста K , определяемый формулой $V = K\Delta\mu$, где V — скорость движения границы, $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов соприкасающихся фаз, для кристалла с такой поверхностью при нуле температуры обращается в бесконечность.

При конечных температурах движение межфазной границы будет сопровождаться диссипацией, обусловленной взаимодействием с тепловыми фононами. Энергия, диссипируемая в единицу времени на единице площади поверхности, по порядку величины равна $E_{ph}(V/c)V$, где c — скорость звука, $E_{ph} \sim nT^4/\Theta^3$ — энергия фононов, n — число атомов в единице объема, Θ — дебаевская температура. С другой стороны, эта же диссипируемая энергия равна $\Delta\mu\dot{N}$, где $N \sim nV$ — число атомов, переходящее в единицу времени из одной фазы в другую. Отсюда находим

$$K \sim c\Theta^3/T^4. \quad (1)$$

Таким образом, коэффициент роста обращается в бесконечность при $T \rightarrow 0$ пропорционально T^{-4} .

Следует отметить, что области применимости формулы (1) к кристаллам изотопов гелия He^3 и He^4 сильно различаются.

В случае He^4 для применимости (1) необходимо, чтобы фононы были основным типом тепловых возбуждений в жидкой фазе. Это условие выполняется, как известно, при температурах ниже примерно 0,6 К. При более высоких температурах вместо степенного закона возникает экспоненциальная зависимость $K \sim \exp(\Delta_r/T)$, где Δ_r — ротонная щель.

К кристаллам He^3 формула (1) может быть применена лишь при чрезвычайно низких температурах, много меньших температуры перехода в сверхтекучее состояние. В области более высоких температур, в которой жидкий He^3 ведет себя как ферми-жидкость, основным механизмом диссипации является взаимодействие движущейся границы с фермиевскими возбуждениями. Диссипация энергии по порядку величины равна $p_F n V \cdot V$, где p_F — импульс на поверхности Ферми, что соответствует не зависящему от температуры коэффициенту роста $K \sim 1/p_F$.

2. Покажем, что вдоль границы квантового кристалла с жидкостью могут распространяться слабо затухающие колебания, аналогичные капиллярным волнам на границе жидкость — пар. Разница между ними заключается в том, что капиллярные волны соответствуют движению вещества вблизи поверхности в отсутствие процессов испарения и конденсации. Рассматриваемые нами волны целиком обусловлены периодическими процессами плавления и кристаллизации.

Пусть плоская поверхность $z=0$ испытывает смещение $\xi(x, t) = \xi_0 e^{ikx - i\omega t}$ в направлении своей нормали. Возникающее в жидкости дви-

¹⁾ Строго говоря, такая поверхность может содержать ребра, разделяющие округлые участки, и угловые точки. Для того чтобы кристалл имел полностью округлую форму, достаточно выполнения условия $\alpha + \partial^2\alpha/\partial\varphi^2 > 0$ для всех направлений [1].

жение описывается потенциалом $v = \nabla \psi$, где $\psi = \psi_0 e^{ikx - kz - i\omega t}$. Жидкость можно считать несжимаемой, поскольку, как будет видно из результата, фазовая скорость искомых колебаний значительно меньше скорости звука. Граничные условия при $z=0$ имеют вид

$$v_z = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \dot{\xi}, \quad \mu_1 - \mu_2 = 0, \quad P_2 - P_1 = \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} \right) \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Здесь P — переменная часть давления, ρ — плотность, φ — угол между нормалью к смещенной поверхности и осью z , индексы 1 и 2 относятся соответственно к твердой и жидкой фазе. Учитывая, что

$$P_2 = -\rho_2 \dot{\psi}, \quad \mu_1 - \mu_2 = m \left(\frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2} \right),$$

где m — масса атома, находим спектр колебаний:

$$\omega^2 = \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} \right) \frac{\rho_2}{(\rho_1 - \rho_2)^2} k^3. \quad (3)$$

При учете поля тяжести g в правой части формулы (3) появляется дополнительное слагаемое $\rho_2 g k / (\rho_1 - \rho_2)$.

Как и обычные капиллярные волны, колебания (3) неустойчивы относительно распада одного кванта на два с меньшей энергией. Поэтому рассматриваемые колебания имеют конечное затухание даже при $T=0$. Порядок величины этого затухания (обратного времени жизни) γ определяется формулой $\gamma \sim \hbar k^5 / \rho$ (см. [7], где соответствующая задача решена для обычных капиллярных волн).

При конечных температурах для низкочастотных колебаний более важен другой механизм затухания, связанный с конечностью коэффициента роста K . Для вычисления этого затухания достаточно написать в правой части второго из условий (2) величину $-\dot{\xi}/K$. Считая затухание малым, получим

$$\gamma = \frac{\rho_1 \rho_2 k}{2mK(\rho_1 - \rho_2)^2}. \quad (4)$$

В случае He^3 в области применимости теории ферми-жидкости использование приведенной выше оценки величины K приводит к выводу о том, что рассматриваемые колебания сильно затухают при всех частотах. В случае He^4 при низких температурах подстановка (1) в (4) показывает, что существует широкая область волновых векторов $ka \gg (T/\Theta)^{2/3}$, в которой затухание волн мало. Экспериментальное наблюдение этих волн дало бы прямое доказательство того, что кристаллы He^4 имеют границу рассмотренного выше типа.

3. Колебания со спектром (3) являются элементарными возбуждениями поверхности кристалл He^4 — жидкость при низких температурах. Они обуславливают температурную зависимость поверхностного натяжения. Поскольку согласно (3) частота, как и в случае капиллярных волн на границе жидкость — пар, пропорциональна $k^{3/2}$, температурная зависимость поверхностных натяжений на границах кристалл — жидкость и жидкость — пар при низких температурах одинакова. Температурно зависящая часть поверхностных натяжений пропорциональна $T^{2/3}$ (см. [8]).

Аналогичная ситуация имеет место и в He^3 в области применимости к жидкой фазе теории ферми-жидкости. Температурная зависимость поверхностных натяжений на границах кристалл — жидкость и жидкость — пар обусловлена в этом случае, в основном, вкладом фермиевских возбуждений. Температурно зависящая часть поверхностных натяжений в данном

случае пропорциональна T^2 , что ясно из следующих простых соображений. Свободная энергия ферми-системы всегда изменяется пропорционально квадрату температуры и плотности уровней вблизи энергии Ферми. Наличие поверхности сказывается лишь на величине плотности уровней, которую можно представить как сумму объемной и поверхностной частей. Коэффициент поверхностного натяжения, будучи поверхностной частью свободной энергии, изменяется пропорционально поверхностной части плотности уровней и квадрату температуры.

В заключение выражаем благодарность А. И. Шальникову, который неоднократно знакомил нас с неопубликованными результатами своих наблюдений, что в значительной степени стимулировало данную работу.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 апреля 1978 г.

Литература

- [1] А. А. Чернов. УФН, 73, 277, 1961.
- [2] К. А. Jackson. In: Crystal Growth and Characterization, North-Holland, Amsterdam, 1975, p. 21-32.
- [3] B. A. Fraass, S. M. Heald, R. O. Simmons. J. Crystal Growth, 42, 370, 1977.
- [4] А. И. Шальников. ЖЭТФ, 41, 1056, 1961.
- [5] Л. Д. Ландау. Собрание трудов, т. 2, «Наука», 1969, стр. 119.
- [6] А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 56, 2057, 1969.
- [7] W. F. Saam. Phys. Rev., A8, 1918, 1973.
- [8] K. R. Atkins. Canad. J. Phys., 31, 1165, 1953.

ON THE EQUILIBRIUM SHAPE AND VIBRATIONS OF THE SURFACES OF QUANTUM CRYSTALS

A. F. Andreev, A. Ya. Parshin

The absence of facets in helium crystals is explained by taking into account quantum effects. It is shown that weakly decaying fusion and crystallization waves may propagate along the He^4 crystal-liquid interface.