

Вклад шероховатости поверхности изотропного твердого тела в низкотемпературную поверхностную теплоемкость

В. В. Косачев, В. Л. Сорокин, А. В. Брантов

*Московский государственный инженерно-физический институт,
Россия, 115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31
E-mail: kosachev@theor.mephi.msk.su*

Статья поступила в редакцию 12 ноября 1997 г.

Исследовано влияние шероховатости свободной поверхности полубесконечного изотропного твердого тела на низкотемпературную поверхностную теплоемкость. С помощью метода функции Грина, модифицированного по сравнению с работой Марадудина, Уоллиса и Икволоса (1977), в рамках теории возмущений получено аналитическое выражение для вклада слабой шероховатости в низкотемпературную поверхностную теплоемкость, являющееся поправкой к известному результату Дюпюи, Мазо и Онсагера (1960) для поверхностной теплоемкости полубесконечного изотропного твердого тела с плоской свободной границей. Показано, что для изотропных кристаллов с оптическими поверхностями учет шероховатости приводит к увеличению поверхностной теплоемкости в достаточно широком диапазоне температур (порядка нескольких градусов Кельвина).

Досліджено вплив шорсткості вільної поверхні напівнескінченного ізотропного твердого тіла на низькотемпературну поверхневу теплоємність. За допомогою методу функції Гріна, модифікованого порівняно з роботою Марадудіна, Уолліса та Ікволоса (1977), в рамках теорії збурень одержано аналітичний вираз для вкладу слабкої шорсткості в низькотемпературну поверхневу теплоємність, яка є поправкою до відомого результату Дюпюї, Мазо та Онсагера (1960) для поверхневої теплоємності напівнескінченного ізотропного твердого тіла з плоскою вільною межею. Показано, що для ізотропних кристалів з оптичними поверхнями врахування шорсткості приводить до збільшення поверхневої теплоємності в достатньо широкому діапазоні температур (порядку кількох градусів Кельвіна).

PACS: 68.35.Md, 82.65.Dp

1. Введение

Исследование влияния поверхности твердого тела на низкотемпературную теплоемкость является важной теоретической и прикладной задачей и обусловлено необходимостью получения достоверной информации о структуре поверхности и приповерхностных слоев твердого тела. Первая работа, посвященная этой проблеме, относится к 1946 году [1]. Вычислив теплоемкость упругой изотропной пластины в предположении несжимаемости среды и цикличности граничных условий для поля смещения, авторы [1] показали, что свободная поверхность увеличивает низкотемпературную теплоемкость твердого тела и дает вклад, пропорциональный площади поверхности и

квадрату температуры. Аналогичные результаты были получены для упругого изотропного прямоугольного параллелепипеда с закрепленными гранями [2] и для более реальной модели — изотропной упругой пластины с циклическими граничными условиями и свободной поверхностью [3]. Наиболее общее аналитическое выражение для низкотемпературной поверхностной теплоемкости изотропного твердого тела со свободной поверхностью было впервые получено Дюпюи, Мазо и Онсагером [4]:

$$\Delta C_V(T) = 3\pi \frac{k_B^3}{h^2} \zeta(3) \frac{2c_t^4 - 3c_t^2 c_l^2 + 3c_l^4}{c_t^2 c_l^2 (c_l^2 - c_t^2)} S T^2, \quad (1)$$

где c_l, c_t — скорости распространения продольных и поперечных волн в твердом теле; k_B — постоянная Больцмана; $\hbar = 2\pi\hbar$ — постоянная Планка; T — абсолютная температура; S — площадь поверхности; $\zeta(x)$ — дзета-функция Римана.

Автор [5] для вычисления низкотемпературной поверхностной теплоемкости полубесконечного изотропного твердого тела со свободной границей впервые использовал гриновские функции и получил результат, совпадающий с (1). В дальнейшем в ряде работ [6,7] были получены результаты, также подтверждающие (1).

Однако экспериментальная проверка [4], выполненная для порошков MgO и NaCl, показала, что вычисленные значения (1) меньше экспериментальных: для порошков MgO примерно в четыре раза и для порошка NaCl в 1,5–2 раза. В связи с этим в литературе было высказано предположение, что полученное расхождение может быть связано как с решеточной структурой кристаллов, так и с шероховатостью поверхности и анизотропией твердых тел.

Учет решеточной структуры, проведенный в теоретических работах [8–10], приводит к лучшему согласию с экспериментом [11,12].

Вклад поверхности анизотропных кристаллов в низкотемпературную поверхностную теплоемкость рассматривался для случая гексагональной среды [6], кубического [7] и сильно анизотропных кристаллов [13,14]. Было показано, что учет анизотропии приводит к увеличению вклада поверхности в низкотемпературную теплоемкость.

В работе [15] с помощью метода функции Грина была построена теория вклада шероховатости свободной поверхности изотропного твердого тела в низкотемпературную поверхностную теплоемкость. Однако в [16] метод функции Грина получил дальнейшее развитие, связанное с более корректным учетом шероховатости свободной границы. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению влияния шероховатости свободной поверхности полубесконечного изотропного твердого тела на низкотемпературную поверхностную теплоемкость с учетом поправок принципиального характера, внесенных в метод функции Грина в [16].

2. Вычисление усредненных функций Грина. Вклад шероховатости в низкотемпературную теплоемкость

Рассмотрим в приближении упругого континуума полубесконечное изотропное твердое тело, ограниченное свободной статистически шероховатой поверхностью $x_3 = \xi(x_1, x_2)$ и занимающее полупространство $x_3 \geq \xi(x_1, x_2)$. Упругая среда характеризуется плотностью ρ и тензором модулей упругости $C_{\alpha\beta\mu\nu}$. Предполагается, что функция профиля поверхности $\xi(x_1, x_2)$ описывает стационарный стохастический процесс, характеризуемый следующими свойствами:

$$\langle \xi(x_1, x_2) \rangle = 0, \quad (2)$$

$$\langle \xi(x_1, x_2) \xi(x'_1, x'_2) \rangle = \delta^2 W(|\mathbf{x}_{||} - \mathbf{x}'_{||}|),$$

где $\delta = \sqrt{\langle \xi^2 \rangle}$ — среднеквадратичная амплитуда шероховатости; $W(|\mathbf{x}_{||}|)$ — поверхностная автокорреляционная функция; $\mathbf{x}_{||} = x_1 \mathbf{i} + x_2 \mathbf{j}$; \mathbf{i}, \mathbf{j} — единичные векторы вдоль осей x_1, x_2 ; угловые скобки означают усреднение по ансамблю реализаций функции профиля поверхности $\xi(\mathbf{x}_{||})$. Предполагается, что поверхностная автокорреляционная функция имеет гауссов вид

$$W(|\mathbf{x}_{||}|) = \exp \left\{ -\frac{(\mathbf{x}_{||})^2}{a^2} \right\}, \quad (3)$$

где a — корреляционная длина шероховатости. Требуется найти вклад шероховатости в низкотемпературную поверхностную теплоемкость.

Следуя методике, разработанной в [15] для изучения вклада свободной поверхности изотропного кристалла в низкотемпературную теплоемкость, вклад поверхности можно представить в виде

$$\Delta C_V(T) = \frac{k_B(\beta\hbar)^2}{\pi i} \sum_{n=1}^{\infty} n \int_{-\infty}^{+\infty} dy y^3 \Omega(y) e^{-in\beta\hbar y}, \quad (4)$$

где $\beta = 1/(k_B T)$. Функция $\Omega(y)$ в (4) выражается через разность частотного фурье-преобразования функции Грина для полубесконечной среды со слабошероховатой поверхностью $D_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega)$ и бесконечной среды $D_{\alpha\beta}^{(\infty)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega)$:

$$\Omega(y) = - \int_{\xi(x_1, x_2)}^{+\infty} dx_1 dx_2 \int dx_3 \sum_{\alpha} [D_{\alpha\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{x}; iy) - D_{\alpha\alpha}^{(\infty)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}; iy)]. \quad (5)$$

С помощью (4), (5) можно вычислить вклад как шероховатой, так и плоской поверхности в низкотемпературную теплоемкость полубесконечного твердого тела, ограниченного свободной поверхностью. Таким образом, вклад шероховатой поверхности изотропного кристалла в теплоемкость определяется функцией Грина $D_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega)$.

Для вычисления функции Грина с учетом поправки, внесенной в метод функции Грина в [16], уравнения движения полубесконечного

твердого тела со свободной шероховатой границей запишем в виде

$$\rho(\mathbf{x}) \frac{\partial^2 u_{\alpha}}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{x}) \frac{\partial u_{\gamma}}{\partial x_{\delta}} + C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{x}) \frac{\partial^2 u_{\gamma}}{\partial x_{\beta} \partial x_{\delta}}, \quad (6)$$

где модули упругости и плотность среды являются функциями пространственных координат:

$$\begin{cases} C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{x}) = C_{\alpha\beta\gamma\delta} \theta(x_3 - \xi(x_1, x_2)) \\ \rho(\mathbf{x}) = \rho \theta(x_3 - \xi(x_1, x_2)) \end{cases} \quad (7)$$

В (7) $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ и ρ — обычные, не зависящие от координат модули упругости и плотность массы твердого тела, а $\theta(x)$ — единичная ступенчатая функция Хевисайда.

Считая шероховатость слабой, разложим $C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{x})$ и $\rho(\mathbf{x})$ в ряд Тейлора с точностью до членов порядка ξ^2 :

$$\begin{cases} C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{x}) = C_{\alpha\beta\gamma\delta} \theta(x_3) - C_{\alpha\beta\gamma\delta} \xi(x_1, x_2) \delta(x_3) + \frac{1}{2} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \xi^2(x_1, x_2) \delta'(x_3) \\ \rho(\mathbf{x}) = \rho \theta(x_3) - \rho \xi(x_1, x_2) \delta(x_3) + \frac{1}{2} \rho \xi^2(x_1, x_2) \delta'(x_3) \end{cases} \quad (8)$$

Заметим, что именно зависимость плотности среды ρ от пространственных координат наряду с $C_{\alpha\beta\mu\nu}(\mathbf{x})$ и является поправкой принципиального характера, внесенной в метод функции Грина в [16].

Подставляя разложение (8) в уравнения движения (6) и предполагая гармоническую зависимость от времени для поля смещения $u_{\alpha}(\mathbf{x}, t) = u_{\alpha}(\mathbf{x}, \omega) \exp(-i\omega t)$, получаем

$$\sum_{\beta} [L_{\alpha\beta}^{(0)}(\mathbf{x}; \omega) + \delta L_{\alpha\beta}(\mathbf{x}; \omega)] u_{\alpha}(\mathbf{x}, \omega) = 0, \quad (9)$$

$$L_{\alpha\gamma}^{(0)}(\mathbf{x}; \omega) = \omega^2 \delta_{\alpha\gamma} \theta(x_3) + \frac{\theta(x_3)}{\rho} \sum_{\beta\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial^2}{\partial x_{\beta} \partial x_{\delta}} + \frac{\delta(x_3)}{\rho} \sum_{\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial}{\partial x_{\delta}}, \quad (10)$$

$$\delta L_{\alpha\beta}(\mathbf{x}; \omega) = L_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{x}; \omega) + L_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{x}; \omega), \quad (11)$$

$$L_{\alpha\gamma}^{(1)}(\mathbf{x}; \omega) = -\omega^2 \delta_{\alpha\gamma} \xi \delta(x_3) -$$

$$-\frac{1}{\rho} \sum_{\beta\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \left[\delta(x_3) \xi \frac{\partial^2}{\partial x_{\beta} \partial x_{\delta}} + \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} (\delta(x_3) \xi) \frac{\partial}{\partial x_{\delta}} \right],$$

$$L_{\alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{x}; \omega) = \frac{1}{2} \omega^2 \delta_{\alpha\gamma} \xi^2 \delta'(x_3) +$$

$$+ \frac{1}{2\rho} \sum_{\beta\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \left[\delta'(x_3) \xi^2 \frac{\partial^2}{\partial x_{\beta} \partial x_{\delta}} + \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} (\delta'(x_3) \xi^2) \frac{\partial}{\partial x_{\delta}} \right].$$

Функцию Грина $D_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega)$ вводим как решение системы уравнений

$$\begin{aligned} \sum_{\beta} [L_{\alpha\beta}^{(0)}(\mathbf{x}; \omega) + \delta L_{\alpha\beta}(\mathbf{x}; \omega)] D_{\beta\gamma}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) = \\ = \delta_{\alpha\gamma} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \end{aligned} \quad (12)$$

удовлетворяющее условиям уходящих или экспоненциально затухающих волн при $x_3, x'_3 \rightarrow +\infty$.

Поскольку поверхность кристалла предполагается статистически шероховатой, необходима функция Грина, усредненная по шероховатости поверхности. Для ее вычисления используем

уравнение Дайсона, записанное с точностью до ξ^2 в первом борновском приближении:

$$\langle D \rangle = D^{(0)} + \langle D^{(1)} \rangle + \langle D^{(2)} \rangle, \quad (13)$$

где учтено, что $\langle L^{(1)} \rangle = 0$ и

$$\begin{aligned} \langle D^{(1)} \rangle &= -D^{(0)} \langle L^{(2)} \rangle D^{(0)}, \\ \langle D^{(2)} \rangle &= D^{(0)} \langle L^{(1)} D^{(0)} L^{(1)} \rangle D^{(0)}. \end{aligned}$$

Для вычисления $\langle D^{(1)} \rangle$, $\langle D^{(2)} \rangle$ выполняем интегрирование по частям, исключив таким образом производные δ -функции, проводим двумерное

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{k} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & 0 \\ -k_2 & k_1 & 0 \\ 0 & 0 & k \end{pmatrix}, \quad k = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}. \quad (15)$$

В результате для $\langle D^{(1)} \rangle$, $\langle D^{(2)} \rangle$ получаем

$$\begin{aligned} \langle D_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) \rangle &= \frac{\delta^2}{2\rho} \sum_{\gamma\delta} \sum_{\rho\sigma} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} e^{-ik(x_{||}-x'_{||})} S_{\gamma\alpha}(\mathbf{k}) S_{\sigma\beta}(\mathbf{k}) \int d^3x'' \delta(x_3'') \times \\ &\times \left\{ \frac{\partial}{\partial x_3''} d_{\gamma\delta}(x_3, x_3'') A_{\delta\rho}(x_3'') + d_{\gamma\delta}(x_3, x_3'') B_{\delta\rho}(x_3'') \right\} d_{\rho\sigma}(x_3'', x_3') + \frac{\delta^2 \omega^2}{2} \sum_{\delta} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} e^{-ik(x_{||}-x'_{||})} \times \\ &\times \int d^3x'' \delta(x_3'') \frac{\partial}{\partial x_3''} (d_{\alpha\delta}(x_3, x_3'') d_{\delta\beta}(x_3, x_3'')), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \langle D_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) \rangle &= \frac{\delta^2}{\rho^2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \int \frac{d^2k'}{(2\pi)^2} \sum_{\gamma\delta} \sum_{\rho\sigma} \sum_{\mu\nu} g(\mathbf{k} - \mathbf{k}') e^{-ik(x_{||}-x'_{||})} \times \\ &\times S_{\mu\alpha}(\mathbf{k}) d_{\mu\nu}(x_3, 0) Q_{\nu\rho}(\mathbf{k} | \mathbf{k}'; \omega) d_{\rho\sigma}(0, 0) Q_{\sigma\delta}(\mathbf{k} | \mathbf{k}'; \omega) d_{\delta\gamma}(0, x_3') S_{\gamma\beta}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь операторы $A_{\alpha\beta}(k | x_3)$, $B_{\alpha\beta}(k | x_3)$, $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{k} | \mathbf{k}'; \omega)$ являются функциями плотности среды и скорости распространения продольной и поперечной волн в изотропном твердом теле (см. Приложение), а $g(\mathbf{k}) = \pi a^2 \exp(-a^2 k^2/4)$ — фурье-образ поверхностной автокорреляционной функции (3).

Согласно (4), вклад шероховатости в низкотемпературную поверхностную теплоемкость определяется особенностями функции $\Omega(y)$ (5) (с усредненной функцией Грина) при $|y| \rightarrow 0$, которую можно записать в виде

$$\Omega(y) = \Omega_0(y) + \Omega_1(y) + \Omega_2(y), \quad (18)$$

фурье-преобразование функции Грина, усредняем по шероховатости поверхности, используя гауссовскую корреляционную функцию (3), и переходим от функций $D_{\alpha\beta}^{(0)}(\mathbf{k}\omega | x_3, x_3')$ к функциями $d_{\alpha\beta}(\mathbf{k}\omega | x_3, x_3')$, определяемым в базисе с $\mathbf{k} = k_1 \mathbf{i} + k_2 \mathbf{j}$, направленным вдоль оси x_1 :

$$D_{\alpha\beta}^{(0)}(\mathbf{k}\omega | x_3, x_3') = \sum_{\gamma\delta} S_{\gamma\alpha}(\mathbf{k}) d_{\gamma\delta}(\mathbf{k}\omega | x_3, x_3') S_{\delta\beta}(\mathbf{k}), \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega_0(y) &= -S \sum_{\mu} \int_0^{+\infty} dx_3 \times \\ &\times \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} [d_{\mu\mu}(k, iy | x_3, x_3) - d_{\mu\mu}^{(\infty)}(k, iy | x_3, x_3)], \\ \Omega_{1,2}(y) &= - \sum_{\mu} \int_0^{+\infty} d\mathbf{x} \langle D_{\mu\mu}^{(1,2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}; iy) \rangle. \end{aligned}$$

Здесь $\Omega_0(y)$ отвечает за вклад плоской свободной поверхности в низкотемпературную теплоемкость твердого тела, вычисленный в работе [4], в то время как особенности функций $\Omega_1(y)$ и $\Omega_2(y)$

дают вклад шероховатости в поверхностную теплоемкость.

Для определения сингулярного поведения $\Omega_1(y)$ вводим полярные координаты, и для оценки интеграла по модулю вектора \mathbf{k} обрезаем интервал интегрирования: $0 \leq k \leq k_D$, где $1/k_D$ — порядка межатомного расстояния. Если в решеточной теории величина вектора \mathbf{k} ограничена первой зоной Бриллюэна, то в пределе теории упругости необходимо использовать такое обрезание. Как будет видно из дальнейших выкладок, окончательный результат не зависит от k_D , так как $\Omega_{(1,2)}(y)$ имеет

логарифмическую особенность. Введем безразмерные переменные

$$k = \frac{u|y|}{c_t}, \quad k_\alpha = \frac{u|y|}{c_t} \hat{k}_\alpha, \quad x_3 = \frac{c_t}{u|y|} z, \\ \hat{k}_1 = \cos \theta, \quad \hat{k}_2 = \sin \theta$$

и определим также функцию Грина:

$$d_{\alpha\beta}(u\mathbf{k} | zz') = c_t u|y| d_{\alpha\beta} \left(\frac{u|y|}{c_t}, iy \left| \frac{zc_t}{u|y|}, \frac{z'c_t}{u|y|} \right. \right). \quad (19)$$

Тогда функцию $\Omega_1(y)$ можно записать в виде

$$\Omega_1(y) = -\frac{\delta^2 S}{2} \frac{y^2}{c_t^4} \int \frac{d^2 \hat{k}}{(2\pi)^2} \int_0^{\frac{c_t k_D}{|y|}} \frac{du}{u} \int_0^\infty dz d_{\mu\mu}^{(1)}(u, \hat{k} | z, z), \quad (20)$$

где

$$d_{\mu\mu}^{(1)}(u, \hat{k} | z, z) = \left[-\frac{\partial}{\partial z''} d_{\mu\alpha}(u, \hat{k} | z, z'') d_{\alpha\mu}(u, \hat{k} | z'', z) + \right. \\ \left. + u^2 \left(\frac{\partial d_{\mu\alpha}(u, \hat{k} | z, z'')}{\partial z''} A_{\alpha\beta}(z'') + d_{\mu\alpha}(u, \hat{k} | z, z'') B_{\alpha\beta}(z'') \right) d_{\beta\mu}(u, \hat{k} | z'', z) \right]_{z''=0}, \quad (21)$$

$$A(z) = \rho u^2 y^2 A \left(\frac{u|y|}{c_t}, \frac{c_t}{u|y|} z \right) = \begin{pmatrix} -\frac{c_l^2}{c_t^2} - \frac{d^2}{dz^2} & 0 & i \frac{c_l^2 - 3c_t^2}{c_t^2} \frac{d}{dz} \\ 0 & \frac{c_l^2 - c_t^2}{2c_t^2} - \frac{d^2}{dz^2} & 0 \\ -i \frac{c_l^2 - 3c_t^2}{c_t^2} \frac{d}{dz} & 0 & -1 - \frac{c_l^2}{c_t^2} \frac{d^2}{dz^2} \end{pmatrix}, \\ B(z) = \frac{\rho u^3 |y|^3}{c_t} B \left(\frac{u|y|}{c_t}, \frac{c_t}{u|y|} z \right) = \begin{pmatrix} -\frac{c_l^2}{c_t^2} \frac{d}{dz} & 0 & i \frac{c_l^2 - 2c_t^2}{c_t^2} \frac{d}{dz} \\ 0 & -\frac{c_l^2 - c_t^2}{c_t^2} \frac{d}{dz} & 0 \\ -i \frac{d^2}{dz^2} & 0 & -\frac{d}{dz} \end{pmatrix}.$$

Используя граничные условия для функции $d_{\alpha\mu}(u, \hat{k} | z'', z)$

$$\begin{pmatrix} \frac{d}{dz} & 0 & i \\ 0 & \frac{d}{dz} & 0 \\ i \frac{c_l^2 - 2c_t^2}{c_t^2} & 0 & \frac{c_l^2}{c_t^2} \frac{d}{dz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{11}(u, k | z'', z) & 0 & d_{13}(u, k | z'', z) \\ 0 & d_{22}(u, k | z'', z) & 0 \\ d_{31}(u, k | z'', z) & 0 & d_{33}(u, k | z'', z) \end{pmatrix}_{z''=0} = 0$$

и условия симметрии, получаем

$$d_{\mu\nu}^{(1)}(u, \hat{k} | z, z) = 8iu^2 \left(\frac{c_t^2 - c_l^2}{c_l^2} \right) (d_{11}(z_0)d_{13}(z_0) - d_{33}(z_0)d_{31}(z_0)). \quad (22)$$

В (20) можно проинтегрировать по угловым переменным, после чего возникает проблема взятия интегралов по u . Поскольку нас интересуют только сингулярные слагаемые в $\Omega(y)$ при $|y| \rightarrow 0$, а в этом случае верхний предел интегрирования $k_D c_t / |y| \rightarrow \infty$, разобьем интервал интегрирования на две части: $0 \leq u \leq u_0$ и $u_0 \leq u \leq k_D c_t / |y|$, где $u_0 \gg 1$ и не зависит от y .

Тогда $\int_0^{u_0} du$ представляет собой полином по y и не имеет особенностей в нуле, а сингулярность сказывается на верхнем пределе в интеграле $\int_{u_0}^{k_D c_t / |y|} du$. Такое разбиение дает возможность разложить подинтегральную функцию в ряд по степеням $1/u$. Используя явный вид функций $d_{\alpha\beta}(\mathbf{k}\omega | x_3, x_3')$, вычисленных в [15], можно сразу провести интегрирование по u , удерживая слагаемые, имеющие особенность при $|y| \rightarrow 0$. В результате получаем

$$\Omega_1(y) = \frac{\delta^2 S}{8\pi c_t^4} y^2 \ln |y| \frac{5c_l^8 - 7c_l^6 c_t^2 + 4c_l^4 c_t^4 + c_l^2 c_t^6 - c_t^8}{c_t^4 (c_l^2 - c_t^2)^2}. \quad (23)$$

Аналогичным образом вычисляется и $\Omega_2(y)$.

В результате для $\Omega^{(1)}(y)$ получаем

$$\begin{aligned} \Omega^{(1)}(y) &= \Omega_1(y) + \Omega_2(y) = \\ &= \frac{S}{4\pi} \left(\frac{\delta^2}{a^2} \ln |y| \frac{3c_l^6 - 8c_l^4 c_t^2 + 7c_l^2 c_t^4 + 2c_t^6}{c_l^2 c_t^2 (c_l^2 - c_t^2)^2} + \right. \\ &\quad \left. + \delta^2 y^2 \ln |y| \frac{c_l^4 + c_t^4}{c_l^2 c_t^2 (c_l^2 - c_t^2)^2} \right). \quad (24) \end{aligned}$$

Подставляя (24) в формулу для теплоемкости (4) и учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy y^n e^{-ixy} \ln |y| = -\pi i \frac{n!}{(ix)^{n+1}} \operatorname{sgn}(x), \quad (25)$$

окончательное выражение для вклада слабошероховатой поверхности в низкотемпературную поверхностную теплоемкость может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \Delta C_S(T) &= \\ &= -6\pi \frac{k_B^3}{h^2} \zeta(3) \frac{(3c_l^6 - 8c_l^4 c_t^2 + 7c_l^2 c_t^4 + 2c_t^6)}{c_l^2 c_t^2 (c_l^2 - c_t^2)^2} \frac{\delta^2}{a^2} ST^2 + \\ &\quad + 240\pi^3 \frac{k_B^5}{h^4} \zeta(5) \frac{c_l^4 + c_t^4}{c_l^2 c_t^2 (c_l^2 - c_t^2)^2} \delta^2 ST^4. \quad (26) \end{aligned}$$

3. Заключение

Для сравнения полученного результата для $\Delta C_S(T)$ с результатом работы [15] перепишем выражение (26) в виде, использованном в [15] и учитывающим также результат для плоской поверхности (1):

$$\begin{aligned} \Delta C_V(T) &= 3\pi \frac{k_B^3}{h^2} \zeta(3) \left\{ \frac{2c_l^4 - 3c_l^2 c_t^2 + 3c_t^4}{c_l^2 c_t^2 (c_l^2 - c_t^2)} S \left(1 + \frac{2\delta^2}{a^2} \right) T^2 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2(3c_l^4 - 7c_l^2 c_t^2 + 6c_t^4)}{c_l^2 (c_l^2 - c_t^2)^2} S \frac{2\delta^2}{a^2} T^2 \right\} + \\ &\quad + 240\pi^3 \frac{k_B^5}{h^4} \zeta(5) \frac{c_l^4 + c_t^4}{c_l^2 c_t^2 (c_l^2 - c_t^2)^2} \delta^2 S T^4. \quad (27) \end{aligned}$$

В формуле (27) первое слагаемое совпадает с соответствующим выражением формулы (5.42) в работе [15]. При этом первый член в фигурных

скобках, пропорциональный ST^2 , есть просто результат Дюпюи, Мазо и Онсагера (1) с площадью плоской поверхности S , замененной на площадь шероховатой поверхности. Авторы [15] интерпретируют этот член, как описывающий вклад фононов, адиабатически подстроившихся под изменившуюся по сравнению с плоской поверхность. Второй член в фигурных скобках, пропорциональный $(\delta^2/a^2)ST^2$, связан с рассеянием фононов на шероховатости поверхности. Что касается второго слагаемого в (27), пропорционального $S\delta^2T^4$, то оно отличается от соответствующего члена в [15] знаком, численным коэффициентом и множителем, зависящим от c_l и c_t . Это различие, как отмечалось выше, связано с более корректным учетом шероховатости в методе функции Грина [16]. Физически это слагаемое также связано с рассеянием фононов на шероховатости поверхности. В рамках локальной теории упругости, однако, нельзя найти вклад плоской поверхности в теплоемкость, пропорциональный ST^4 . Поэтому второе слагаемое в (27), пропорциональное δ^2ST^4 , есть поправка, связанная с шероховатостью, к еще не найденному вкладу в теплоемкость плоской поверхности, пропорциональному ST^4 .

Из сравнения абсолютных величин первого и второго слагаемых в выражении (26) можно получить качественную картину вклада шероховатости в низкотемпературную поверхностную теплоемкость. Так, если корреляционная длина шероховатости a мала по сравнению с тепловой длиной волны фонона λ_T , то первое слагаемое в (26), пропорциональное

$(\delta^2/a^2)ST^2$, вносит основной вклад в поверхностную теплоемкость за счет шероховатости. Поскольку оно отрицательное, вклад шероховатости в теплоемкость также будет отрицательным. В обратном предельном случае, когда a велика по сравнению с λ_T , основной вклад в теплоемкость вносит второе слагаемое, пропорциональное δ^2ST^4 . Это слагаемое входит со знаком плюс, поэтому шероховатость будет увеличивать поверхностную теплоемкость по сравнению со случаем плоской границы. Физически это можно объяснить следующим образом. В случае шероховатости с большими корреляционными длинами $a > \lambda_T$ потенциальные силы между атомами поверхности максимально ослаблены по сравнению с объемом, поэтому такая поверхность может быть названа мягкой. При этом под плоской будем понимать поверхность, которая получается в результате соответствующей обработки (шлифование и полирование) мягкой шероховатой поверхности. Такая поверхность, которую логичнее было бы назвать слабошероховатой, характеризуется корреляционными длинами $a \sim \lambda_T$ и является существенно более жесткой, поскольку разорванные потенциальные связи в процессе обработки зацепляются друг за друга. Из выражения (26) следует, что при $a \sim \lambda_T$ вклад шероховатости в поверхностную теплоемкость очень мал, т.е. такая слабошероховатая поверхность, по сути дела, очень близка к истинной плоской (нешероховатой) поверхности. При дальнейшей обработке корреляционные длины уменьшаются, $a < \lambda_T$, а сама поверхность становится существенно более жесткой, чем плоская. Такую поверхность будем называть жесткой. Если на мягкой поверхности скорость звука меньше, то на жесткой больше, чем на плоской поверхности. При этом из закона дисперсии фононов при фиксированной температуре следует, что мягкие фононы дают положительный вклад в поверхностную теплоемкость, увеличивая ее по сравнению со случаем плоской поверхности, в то время как жесткие фононы уменьшают ее. Следует отметить, что результаты работы [15], согласно которым учет шероховатости только понижает поверхностную теплоемкость, не находят подтверждения в рамках рассмотренной качественной картины.

Найденный вклад шероховатости поверхности изотропного твердого тела в низкотемпературную поверхностную теплоемкость (26) является малой поправкой к результату для случая плоской

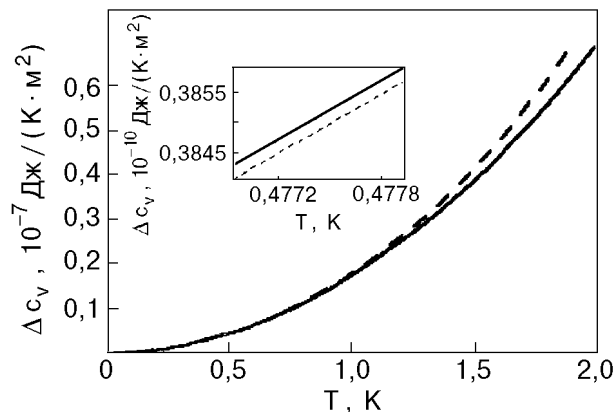


Рис. 1. Зависимость низкотемпературной поверхностной теплоемкости изотропного плавленного кварца ($\sigma = 0,17$) от температуры для параметров шероховатости $\delta = 2$ нм, $a = 10^2$ нм (пунктирная кривая). Сплошная кривая соответствует плоской поверхности (1).

границы (1). Малость полученной поправки позволяет оценить область применимости полученных результатов. Так, для случая оптических поверхностей изотропных кристаллов, получаемых в процессе полирования (типичные параметры шероховатости: $\delta = 2$ нм, $a = 10^2$ нм), области температур, при которых наши выкладки остаются корректными, составляют: $T \leq 1,9$ К для плавного кварца (коэффициент Пуассона $\sigma = 0,17$ [17]; $T \leq 2,5$ К для алюминия ($\sigma = 0,355$); $T \leq 1$ К для висмута ($\sigma = 0,33$); $T \leq 1,4$ К для серебра ($\sigma = 0,38$); $T \leq 1,4$ К для золота (холоднотянутого, $\sigma = 0,42$). В случае оптических поверхностей, получаемых на стадии тонкого алмазного шлифования ($\delta = 10$ нм, $a = 5 \cdot 10^2$ нм), диапазон достижимых температур существенно уменьшается и составляет, например для плавного кварца, всего лишь 0,4 К. На стадии же суперфинишного полирования потоком ультрадисперсных частиц ($\delta \leq 0,5$ нм, $a = 50$ нм) он существенно увеличивается и составляет для того же плавного кварца 7,5 К.

С помощью численного счета выражения (27) был исследован характер поведения найденной поправки к теплоемкости от температуры при различных параметрах шероховатости. На рис. 1 приведена температурная зависимость поверхностной теплоемкости, отнесенной к единице площади поверхности, $\Delta c_V(T) = \Delta C_V(T)/S$ для изотропного плавного кварца. Видно, что в области температур $T < 0,15$ К вклад шероховатости в поверхностную теплоемкость отрицателен. Однако в значительно более широком диапазоне температур (порядка полутора градусов Кельвина) шероховатость дает положительный вклад в теплоемкость, достигающий порядка 10% при $T = 1,9$ К. Аналогичная картина поведения поверхностной теплоемкости с учетом шероховатости имеет место для всех упомянутых выше изотропных материалов, причем не только для полированных поверхностей, но и для поверхностей, полученных на стадии тонкого алмазного шлифования и суперфинишного полирования. Это позволяет утверждать, что для оптических поверхностей изотропных кристаллов вклад слабой шероховатости в низкотемпературную поверхностную теплоемкость положителен в подавляющей части диапазона температур, достижимых по теории возмущений.

Авторы выражают благодарность А. А. Марадудину и В. Н. Собакину за обсуждение результатов работы и полезные дискуссии.

Приложение

$$A_{11}(k | x_3) = -\rho c_t^2 k^2 - \rho c_t^2 \frac{d^2}{dx_3^2};$$

$$A_{22}(k | x_3) = -\rho c_t^2 k^2 - \rho c_t^2 \frac{d^2}{dx_3^2};$$

$$A_{33}(k | x_3) = -\rho c_t^2 k^2 - \rho c_t^2 \frac{d^2}{dx_3^2};$$

$$A_{13}(k | x_3) = -i\rho(c_t^2 - 3c_l^2)k \frac{d}{dx_3} = -A_{31}(k | x_3).$$

$$B_{11}(k | x_3) = -\rho c_t^2 k^2 \frac{d}{dx_3};$$

$$B_{22}(k | x_3) = -\rho c_t^2 k^2 \frac{d}{dx_3};$$

$$B_{33}(k | x_3) = -\rho c_t^2 k^2 \frac{d}{dx_3};$$

$$B_{13}(k | x_3) = i\rho(c_t^2 - 2c_l^2)k \frac{d^2}{dx_3^2};$$

$$B_{31}(k | x_3) = i\rho c_t^2 k \frac{d^2}{dx_3^2}.$$

$$Q_{11} = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}} \frac{k_1^2 k_1'^2 + k_2^2 k_2'^2}{kk'} + \frac{c_{12}(c_{11} - c_{12})}{c_{11}} \times \\ \times \frac{k_1^2 k_2'^2 + k_2^2 k_1'^2}{kk'} + 4c_{44} \frac{k_1 k_2' k_2 k_1'}{kk'} - \frac{\rho \omega^2}{kk'} (k_1 k_1' + k_2 k_2');$$

$$Q_{12} = 2c_{44} \left[(k_2^2 - k_1^2) \frac{k_2' k_1'}{kk'} + (k_1'^2 - k_2'^2) \frac{k_2 k_1}{kk'} \right] - \\ - \frac{\rho \omega^2}{kk'} (-k_1 k_2' + k_2 k_1');$$

$$Q_{21} = 2c_{44} \left[(k_2'^2 - k_1'^2) \frac{k_2 k_1}{kk'} + (k_1^2 - k_2^2) \frac{k_2' k_1'}{kk'} \right] - \\ - \frac{\rho \omega^2}{kk'} (k_1 k_2' - k_2 k_1');$$

$$Q_{22} = 4c_{44} \frac{k_1 k_2' k_2 k_1'}{k k'} + c_{44} \frac{(k_2'^2 - k_1'^2)(k_2^2 - k_1^2)}{k k'} - \frac{\rho \omega^2}{k k'} (k_1 k_1' + k_2 k_2') .$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$c_{11} = \rho c_t^2, \quad c_{44} = \rho c_t^2, \quad c_{12} = c_{11} - 2c_{44} .$$

1. A. Kh. Brager and A. A. Schuchowitzky, *J. Chem. Phys.* **14**, 569 (1946).
2. E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.* **18**, 183 (1950).
3. R. Stratton, *J. Chem. Phys.* **37**, 2972 (1962).
4. M. Dupuis, R. Mazo, and L. Onsager, *J. Chem. Phys.* **33**, 1452 (1960).
5. M. G. Burt, *J. Phys.* **C6**, 855 (1973).
6. L. Dobrzynski and A. A. Maradudin, *Phys. Rev.* **B14**, 2200 (1976).
7. K. Portz and A. A. Maradudin, *Phys. Rev.* **B16**, 3535 (1977).
8. D. Patterson, *Can. J. Chem.* **33**, 1079 (1955).
9. A. A. Maradudin and R. E. Wallis, *Phys. Rev.* **148**, 945 (1966).
10. T. S. Chen, G. P. Alldredge, F. W. de Wette, and R. E. Allen, *J. Chem. Phys.* **55**, 3121 (1971).
11. J. H. Barkman, R. L. Anderson, and T. E. Brackett, *J. Chem. Phys.* **42**, 1112 (1965).
12. N. Steinmetz, H. Menges, J. Dutri, and H. von Lohneysen, *Phys. Rev.* **B39**, 2838 (1989).
13. И. А. Господарев, Е. С. Сыркин, *ФНТ* **7**, 1467 (1981).
14. Ю. А. Косевич, Е. С. Сыркин, *ФНТ* **9**, 624 (1983).

15. A. A. Maradudin, R. E. Wallis, and A. Equiluz, in: *Statistical Mechanics and Statistical Methods in Theory and Applications*, U. Landman (ed.), Plenum Publishing Company (1977), p. 371.
16. В. В. Косачев, Ю. Н. Лохов, В. Н. Чуков, *ЖЭТФ* **94**, 162 (1988).
17. Г. Кайно, *Акустические волны*, Мир, Москва (1990).

Contribution of surface roughness of an isotropic solid to low-temperature surface heat capacity

V. V. Kosachev, V. L. Sorokin, and A. V. Brantov

The effect of free surface roughness of a semi-infinite isotropic solid on low-temperature surface heat capacity is investigated. The perturbation theory is used to derive an analytical expression for the contribution of slight roughness to low-temperature surface heat capacity by the Green function method modified as compared to that in the paper by Maradudin, Wallis, and Equiluz (1977). The contribution is a correction to the known expression by Dupuis, Mazo, and Onsager (1960) for surface heat capacity of a semi-infinite isotropic solid with a flat free boundary. It is shown that for isotropic crystals with optical surfaces the inclusion of roughness results in an increase of the surface heat capacity in a wide temperature range (of the order of several Kelvin degrees).