

## Влияние сверхтекучего перехода на адсорбцию тонких гелиевых пленок

В.Е. Сивоконь

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: sivokon@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 7 июля 2005 г., после переработки 16 августа 2005 г.

Предложен подход для расчета химического потенциала тонкой гелиевой пленки, находящейся в равновесии с паром. При расчете химического потенциала поверхностный слой атомов гелия, контактирующий с паром, рассматривается как двумерная система. Химический потенциал сверхтекучего гелия аппроксимируется химическим потенциалом идеального двумерного бозе-газа, а химический потенциал нормального гелия содержит дополнительную по сравнению со сверхтекучим гелием величину, зависящую от температуры. В рамках подхода предсказано увеличение толщины пленки при ее переходе в сверхтекучее состояние. Предсказано также, что при некоторых условиях возможно сосуществование нормальной и сверхтекучей пленок с различными толщинами.

Запропоновано підхід для розрахунку хімічного потенціалу тонкої гелієвої плівки, яка знаходиться у рівновазі з паром. При розрахунку хімічного потенціалу поверхневий шар атомів гелію, що контактує з паром, розглядається як двовимірна система. Хімічний потенціал надплинного гелію апроксимується хімічним потенціалом ідеального двовимірного бозе-газу, а хімічний потенціал нормального гелію має у порівнянні з надплинним гелієм додаткову величину, що залежить від температури. У рамках підходу передбачено збільшення товщини плівки при її переході у надплинний стан. Передбачено також, що за деяких умов нормальна та надплинна плівки з різними товщинами можуть співіснувати.

PACS: 67.90.+z

**Ключевые слова:** сверхтекучий гелий, гелиевая пленка, фазовый переход

### Введение

До 1991 года считалось, что гелий способен смачивать все поверхности, т.е. всегда при равновесии с паром энергетически выгодным оказывается образовывать однородную пленку на поверхности (подложке), а не неоднородную систему, состоящую из тонкой пленки и капель жидкости либо сосуществующих пленок различной толщины. Основанием для этой точки зрения являлось то, что ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов гелия с атомами подложки, как правило, больше, чем взаимодействие атомов гелия между собой. Образованная на подложке пленка находится в равновесии с паром, т.е. ее химический потенциал и химический потенциал пара равны. При увеличении давления пара

при фиксированной температуре толщина гелиевой пленки возрастает, а по мере приближения давления к равновесному для массивной жидкости значению адсорбционные ограничения толщины пленки исчезают.

В 1991 году предсказано [1] и обнаружено [2–6], что такая картина справедлива для гелия не на всех подложках. На подложке из Cs пленка  $^4\text{He}$  при температурах ниже температуры смачивания  $T_W \approx 2$  К не обнаруживает неограниченного роста при достижении давления, соответствующего равновесию жидкости с паром, что говорит о несмачиваемости цезия гелием в этой области температур. Выше температуры  $T_W$  смачивание наблюдается. Если изменять температуру, находясь вблизи кривой термодинамического равновесия, то при темпе-

ратуре  $T_W$  в системе происходит фазовый переход 1-го рода, называемый переходом смачивания. В области температур выше  $T_W$  и ниже некоторой критической температуры  $T_{pW} \approx 2,5$  К при давлениях, меньших термодинамически равновесного, могут происходить фазовые переходы предсмачивания, которые так же, как и переход смачивания, являются переходами 1-го рода. При переходе предсмачивания скачком изменяется толщина пленки. Переходы предсмачивания были предсказаны в 1977 году [7,8] и впервые наблюдались в пленках гелия на цезии [3,4], а полная диаграмма состояний с линией переходов предсмачивания экспериментально исследована в работе [4]. Впоследствии эффекты предсмачивания изучались в пленках гелия на Rb [9–11]. Следует отметить сильный гистерезис, характерный для переходов предсмачивания в гелиевых пленках как на Cs, так и на Rb. Причина того, что цезий не смачивается гелием, связана с особенностями электронной структуры щелочных металлов [1], приводящих к тому, что взаимодействие атомов гелия с цезиевой подложкой оказывается меньше, чем их взаимодействие с гелиевой поверхностью, так что образование массивного гелия энергетически предпочтительней образования пленки. Существует ряд подложек, с которыми гелий взаимодействует довольно слабо; изучение адсорбции гелия на них представляет особый интерес. К ним относятся щелочные металлы K, Na, Cs, Rb, а также водород.

Характеризуя адсорбцию гелия, подложки можно довольно условно разделить на «сильные», с характерной энергией взаимодействия  $\epsilon > 30$  К, «слабые», с  $\epsilon < 30$  К, и «сверхслабые», с энергией, меньшей энергии взаимодействия атома гелия с гелиевой поверхностью ( $\epsilon < 7,17$  К). Поведение системы адсорбированных атомов определяется, разумеется, не только потенциалом их взаимодействия с подложкой. Детали адсорбции, в частности условия смачивания или несмачивания, зависят от термодинамических свойств возможных фаз и границ раздела между ними. В ряде случаев могут играть существенную роль двумерные фазовые переходы и процессы, связанные с образованием атомных слоев при увеличении количества адсорбированного вещества. В этой связи следует отметить различие в смачивании «сверхслабых» подложек изотопами гелия  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ . Парный потенциал ван-дер-ваальсова взаимодействия для  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  один и тот же, но в то время как  $^4\text{He}$  не смачивает цезиевую подложку при  $T < T_W$ ,  $^3\text{He}$  смачивает цезий при аналогичных условиях. Сообщалось только о возможном наблюдении перехода предсмачивания с критической температурой предсмачивания  $T_{pW} = 0,6$  К [12].

Интересен вопрос о том, как соотносятся между собой адсорбционные свойства гелия со сверхтекучестью. Как известно, пленки  $^4\text{He}$  испытывают фазовый переход в сверхтекучее состояние при температуре, зависящей от толщины пленки. Поскольку в процессах смачивания и предсмачивания толщина гелиевой пленки изменяется, то вполне естественно, что при определенном значении экспериментальных параметров изменение толщины пленки может приводить к изменению ее состояния. Кроме того, в двумерной системе могут происходить процессы фазового расслоения, что приводит к разнообразию возможных диаграмм состояния [13]. В результате исследования смачивания и сверхтекучести в пленках гелия на Cs была построена соответствующая диаграмма [14], в которой переходы предсмачивания и сверхтекучие переходы хорошо различимы. Наблюдается сильный гистерезис при переходах предсмачивания, который, как полагают, связан с неоднородностями поверхности щелочного металла [15] и может быть обусловлен как достаточно общими причинами влияния беспорядка на фазовые переходы 1-го рода [16], так и особенностями распределения гелия на неоднородной поверхности подложки [17]. В пленках гелия на Rb наблюдается более сложная картина [9,10,18], отражающая, по-видимому, более глубокую взаимосвязь между этими переходами. В частности, гистерезис на изотермах адсорбции имеет место как для переходов предсмачивания, так и для связанных с ними сверхтекучих переходов. Если гистерезис для перехода смачивания, перехода 1-го рода, не удивителен и может сильно зависеть от шероховатости поверхности, то для сверхтекучего перехода, который должен быть нечувствителен к неоднородностям поверхности [19], причины гистерезиса не ясны. Отмечается также необычное поведение пленок гелия на водороде [20], который является довольно слабой подложкой.

Изучая взаимосвязь процессов адсорбции гелия со сверхтекучестью, кроме вопроса о влиянии особенностей процессов адсорбции на состояние гелиевой пленки (сверхтекучее или нормальное), можно поставить и обратный вопрос, как изменение состояния пленки при сверхтекучем переходе может повлиять на ее адсорбционные свойства? Условие термодинамического равновесия между системой атомов, адсорбированных на некоторой подложке, и трехмерным паром этих атомов выражается в виде равенства их химических потенциалов:  $\mu_{\text{ads}} = \mu_{3D}$ . Химический потенциал системы адсорбированных атомов зависит от термодинамического состояния этой системы. Нормальное и сверхтекучее состояния — термодинамически различные состояния, так

что, в принципе, можно ожидать, что условия равновесия с паром сверхтекучей и нормальной пленок могут оказаться несколько различными. На то, что поверхностные свойства жидкого гелия в нормальном и сверхтекучем состояниях различны, указывает температурная зависимость коэффициента accommodations, который резко понижается от 1 до примерно 0,8 при уменьшении температуры вблизи температуры сверхтекучего перехода  $T_\lambda$  [21]. Несмотря на то что давление насыщенного пара  $P(T)$  над массивным гелием не имеет особенностей при  $T_\lambda$  (особенности хорошо видны на зависимости  $\partial^2 P(T)/\partial T^2$  [22]) и, на первый взгляд, изменение термодинамического состояния гелия при  $T_\lambda$  не влияет на условия равновесия с паром, для ответа на поставленный вопрос нужно проанализировать условия равновесия в достаточно широкой области температур. Такой анализ, т.е. выяснение влияния сверхтекучести на условия равновесия тонких пленок гелия с паром, является целью настоящей работы. Для решения поставленной задачи нужна термодинамическая модель, которая позволила бы рассчитать химический потенциал гелиевой пленки. Построение такой модели — достаточно сложная задача, поэтому попытаемся найти какой-либо простой подход к расчету химического потенциала жидкого гелия, анализируя его экспериментальные значения в нормальном и сверхтекучем состояниях.

### Результаты и обсуждение

Экспериментальные значения химического потенциала могут быть определены на основе температурных зависимостей давления насыщенного пара  $P(T)$ , которые используются для термометрических целей и являются точными и подробными термодинамическими данными [23]. Давление насыщенного пара над гелием аппроксимируется для термометрических целей разными полиномами в зависимости от того, в нормальном или сверхтекучем состоянии находится гелий [24], что лишним раз указывает на то, что термодинамическое различие между состояниями проявляется на зависимости  $P(T)$ , несмотря на отсутствие особенности при  $T_\lambda$ . Химический потенциал  $\mu(T)$  газа, находящегося при температуре  $T$  и давлении  $P$ , можно представить в виде вириального разложения [29]:

$$\frac{\mu}{k_B T} = \frac{\mu_0}{k_B T} + \sum_{l=1}^{\infty} B_{l+1}(T) \left[ \frac{l+1}{l} \right] \frac{1}{V_G^l}, \quad (1)$$

где  $V_G$  — молярный объем,  $B_l$  —  $l$ -й вириальный коэффициент,  $\mu_0$  — химический потенциал идеального газа, который для 3D-газа бесспиновых час-

тиц, подчиняющихся бoльцмановской статистике, имеет вид

$$\mu_0 = k_B T \ln \left[ \frac{V_G}{\lambda^3 N_A} \right], \quad (2)$$

где  $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$  — длина волны Де Бройля,  $h$  и  $k_B$  — постоянные Планка и Больцмана,  $m$  — масса атома гелия,  $N_A$  — число Авогадро. Связь между давлением  $P(T)$  и молярным объемом  $V_G$  определяется уравнением состояния:

$$P(T)V_G = RT \left( 1 + \sum_{l=1}^{\infty} B_{l+1}(T) \frac{1}{V_G^l} \right). \quad (3)$$

Ограничиваясь вторым вириальным коэффициентом и решая уравнение (3) относительно  $V_G$ , имеем

$$V_G = \frac{RT}{2P} \left\{ 1 + \left( 1 + \frac{4B_2 P}{RT} \right)^{1/2} \right\}, \quad (4)$$

что дает возможность рассчитать значения  $\mu(T)$ . При расчете использованы данные для  $B_2(T)$  [25], используемые при построении температурных шкал. Таким образом, получаем значения химического потенциала жидкого гелия при давлениях насыщенного пара, которые из-за высокой точности термометрической зависимости  $P(T)$ , по-видимому, довольно точны, по крайней мере в той области температур, где для определения молярного объема можно ограничиться вторым вириальным коэффициентом. Следует отметить, что решение (4) удается получить при температурах  $T < 4,32$  К, при более высоких температурах нужно, по всей видимости, использовать следующие вириальные коэффициенты. Результаты расчета приведены на рис. 1. Они находятся в хорошем согласии со значениями  $\mu(T)$ , приведенными в работе [26], в которой эти значения получены при анализе существующих экспериментальных данных и экстраполяции зависимости на температурные области, для которых такие данные отсутствуют.

Для анализа  $P(T)$  (или  $\mu(T)$ ) рассмотрим поверхность жидкости как двумерную систему атомов гелия, адсорбированных на жидкой гелиевой подложке. Естественно, предполагается, что эта система находится в термодинамическом равновесии как с паром, так и с массивной жидкостью. Конечно, а priori не ясно, при каких условиях и до какой степени можно рассматривать атомы, находящиеся на границе раздела фаз, как изолированную систему, но, по-видимому, в некоторых случаях такой подход может оказаться полезным. В экспериментах по исследованию концентрированной взвеси модель-

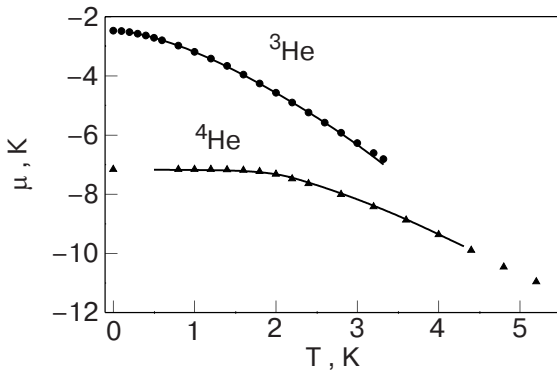


Рис. 1. Температурная зависимость химического потенциала жидких  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ . Точки соответствуют данным из работы [26], линии — результат расчета из данных по давлению насыщенного пара.

ных коллоидных твердых сфер вблизи стенки [27] обнаружено, что структура и динамика таких систем качественно отличны от поведения массивного аналога, т.е. коллоидной взвеси этих же частиц вдали от стенки. Отмечается, что первый слой 3D-системы проявляет свойства, характерные для 2D-системы, в частности в нем наблюдаются гексагональное упорядочение при отсутствии упорядочения в 3D-системе и 2D-структурные переходы. Вполне возможно, что такое поведение имеет фундаментальную природу, которая будет проявляться и на границах раздела фаз.

Для расчета химического потенциала будем рассматривать подложку, на которой адсорбирован поверхностный слой атомов гелия, как плоскость, пренебрегая влиянием возможных искривлений и размытия поверхности жидкости. Пренебрежем также вкладом обмена атомов гелия между поверхностным и нижележащими слоями. Таким образом, в случае  $^4\text{He}$  имеется двумерная система бозе-частиц, адсорбированных на гелиевой «подложке». Энергию взаимодействия атомов гелия с этой подложкой  $\varepsilon_4$  можно, в принципе, рассчитать, исходя из парного потенциала и той или иной модели жидкости. Можно в качестве этой энергии использовать химический потенциал гелия при  $T = 0$ ,  $\varepsilon_4 = \mu_4(0)$ , определяя его, например, из  $P(T)$ :

$$\varepsilon_4 = \mu_4(T = 0) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d(\ln P(T))}{d(1/T)}. \quad (5)$$

Полученное значение  $\varepsilon_{\text{He}} = 7,17$  К хорошо согласуется с данными о молярной теплоте испарения  $L_0$  при абсолютном нуле  $L_0/R = 7,17$  К и довольно близко к значению  $L_0/R = 7,23$  К, которое используется в температурной шкале ЕРТ-76 [28]. Двумерную плотность атомов в поверхностном слое можно определить, исходя из условия, что среднее

расстояние между атомами на поверхности остается таким же, как и в объеме жидкости:

$$n_s = (\rho_0 N_A / M)^{2/3} = 7,74 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}, \quad (6)$$

где  $\rho_0 = 0,146$  г/см<sup>3</sup> — плотность жидкого  $^4\text{He}$  при  $T = 0$ ,  $M$  — атомная масса. Ясно, что более или менее строгий расчет термодинамических свойств, в частности химического потенциала, рассматриваемой двумерной системы требует как учета взаимодействия атомов в двумерном слое, так и анализа того, в какой мере и при каких условиях влияние нижележащих слоев жидкости на поверхностный слой может быть сведено к заданию двух величин: энергии «адсорбции» и 2D-плотности. Строгий расчет является сложной задачей, но можно оценить насколько экспериментальные значения химического потенциала жидкого гелия отличаются от значений, которые могут быть вычислены в какой-нибудь простейшей модели поверхностного слоя, например модели 2D-идеального бозе-газа [29]:

$$\mu_{2D}^{\text{Bose}} = -\varepsilon_4 + k_B T \ln [1 - \exp(-n_s \lambda^2)]. \quad (7)$$

Сравнение химического потенциала 2D-идеального бозе-газа, рассчитанного по (7), с химическим потенциалом жидкого гелия  $\mu_{\text{exp}}$ , определенного на основе зависимости  $P(T)$ , можно провести, анализируя приведенную на рис. 2 разность  $\Delta\mu = \mu_{\text{exp}} - \mu_{2D}^{\text{Bose}}$ . Оказывается, что при  $T < 1,5$  К расчет по (7) приводит к значениям химического потенциала, отличающимся от экспериментальных менее чем на 0,1%. При  $T > 2,5$  К существует заметная разность между расчетным и экспериментальными значениями химического потенциала, причем эта разность увеличивается почти линейно с ростом температуры. Переход от  $\Delta\mu \approx 0$  к зависимости  $\Delta\mu \propto T$  происходит вблизи температуры сверхтекучего перехода (при  $T_\lambda$  имеем  $\Delta\mu \approx 2\%$ ), поэтому

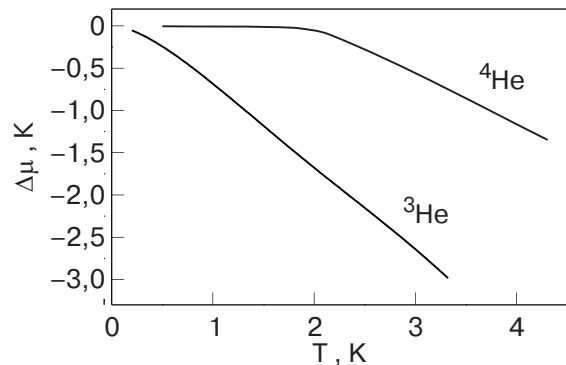


Рис. 2. Разность между экспериментальными значениями химических потенциалов жидких  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  и химическими потенциалами, рассчитанными для модели поверхности жидкости как идеального двумерного квантового газа, Бозе — для  $^4\text{He}$  и Ферми — для  $^3\text{He}$ .

можно предположить, что изменение характера температурной зависимости химического потенциала связано со сверхтекучим фазовым переходом. Тот факт, что расчет химического потенциала жидкого гелия при рассмотрении его поверхностного слоя как идеального  $2D$  бозе-газа приводит к значениям, близким к значению химического потенциала сверхтекучего гелия, кажется удивительным, поскольку поверхностный слой — это система взаимодействующих частиц. Не ясно, есть ли для подобной корреляции какие-либо принципиальные физические причины, или это всего лишь результат случайного совпадения. В любом случае отмеченное обстоятельство можно использовать в дальнейшем анализе поставленной проблемы. Используя столь простое выражение для химического потенциала сверхтекучей жидкости (7), легко рассчитать давление пара над ней, рассматривая пар как идеальный бoльцмановский газ:

$$P = [1 - \exp(-n_s \lambda^2)] \exp(-\varepsilon_4 / k_B T) k_B T / \lambda^3. \quad (8)$$

В работе [30], посвященной проблеме квантового испарения, проведен расчет давления пара над сверхтекучим гелием при учете всех отдельных актов испарения и конденсации с участием квазичастиц массивного гелия и получена формула, отличающаяся от выражения (8) отсутствием множителя  $[(1 - \exp(-n_s \lambda^2))]$ , влияние которого при  $T < 1,5$  К пренебрежимо мало.

Интересно выяснить, к каким результатам приведет расчет химического потенциала жидкого  $^3\text{He}$ , если рассматривать его поверхность как идеальный двумерный ферми-газ. Известно, что химические потенциалы при  $T = 0$  для  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  значительно отличаются и составляют соответственно 2,49 К и 7,17 К (для  $^3\text{He}$  молярная теплота испарения при нулевой температуре равна  $L_0/R = 2,473$  К и  $L_0/R = 2,492$  К в шкале ЕРТ-76 [28]), что, по-видимому, связано с разной величиной нулевых колебаний для разных изотопов гелия. Парный потенциал взаимодействия для разных изотопов гелия один и тот же, но энергия «адсорбции» атома  $^3\text{He}$  на поверхности жидкого  $^3\text{He}$   $\varepsilon_3$ , обусловленная ван-дер-ваальсовым взаимодействием, должна быть несколько иной, чем энергия атома  $^4\text{He}$  на поверхности  $^4\text{He}$  из-за различной плотности жидких  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ .

Зависимость экспериментальных значений химического потенциала жидкого  $^3\text{He}$  от температуры можно рассчитать аналогично  $^4\text{He}$  по зависимостям давления насыщенного пара (шкала ЕРТ-62 [31]). Единственное различие с расчетом для  $^4\text{He}$  — необходимость учета дополнительной энтропии из-за сверхтонкого расщепления основного электронного

терма, которое обусловлено ядерным спином  $^3\text{He}$  [48]. В случае  $^3\text{He}$  удастся также, ограничиваясь только вторым вириальным коэффициентом [25], приблизительно рассчитать молярный объем во всей области существования насыщенного пара. Полученные в результате расчета экспериментальные значения химического потенциала  $^3\text{He}$  приведены на рис. 1 в сравнении с данными из работы [26]. Согласие достаточно хорошее, некоторое различие наблюдается вблизи критической температуры и связано оно, скорее всего, с необходимостью учета при расчетах других вириальных коэффициентов, кроме  $B_2$ .

Из сравнения химического потенциала жидкого  $^3\text{He}$  с химическим потенциалом идеального  $2D$ -ферми-газа, адсорбированного на подложке с энергией адсорбции  $\varepsilon_3$ , следует, что при  $\varepsilon_3 = 5,8$  К эти химические потенциалы при нуле температуры совпадают. Поверхностная плотность определялась, как и в случае  $^4\text{He}$ , из плотности жидкого  $^3\text{He}$ . На рис. 2 изображена разность  $\Delta\mu = \mu_{\text{exp}} - \mu_{2D}^{\text{Fermi}}$ , рассчитанная для  $\varepsilon_3 = 5,8$  К. Видно, что во всей области температур, за исключением  $T = 0$ , существует ненулевая разность между экспериментальным и расчетным значениями химического потенциала, причем эта разность увеличивается с ростом температуры, что качественно напоминает поведение  $\Delta\mu = \mu_{\text{exp}} - \mu_{2D}^{\text{Bose}}$  для  $^4\text{He}$  в нормальном состоянии. Косвенную оценку величины  $\varepsilon_3$  можно получить, сравнивая диэлектрические проницаемости жидких  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ , поскольку и диэлектрическая проницаемость, и ван-дер-ваальсово взаимодействие связаны с поляризуемостью атомов гелия, и можно ожидать, что между  $\varepsilon_4$  и  $\varepsilon_3$  существует такая же пропорция, как и между величинами диэлектрической проницаемости, т.е.

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_4 \left( \frac{e_3 - 1}{e_4 - 1} \right) = 5,76 \text{ К}, \quad (9)$$

где  $e_3$  и  $e_4$  — диэлектрические проницаемости соответственно  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ . Строгих обоснований для такой оценки нет, но она, как видно, приводит к значению, близкому к величине  $\varepsilon_3$ , полученной как подгоночный параметр.

Таким образом, для вычисления химического потенциала поверхность  $^4\text{He}$  в сверхтекучем состоянии можно представить как  $2D$ -идеальный квантовый газ. Для гелия в нормальном состоянии нужно дополнительно учесть возрастающее с ростом температуры отклонение экспериментального значения химического потенциала от расчетного для идеального газа. Это отклонение может быть представлено в виде

$$\Delta\mu = (1,2 - 0,59T) \text{ К} . \quad (10)$$

При  $T = 0 \text{ К}$  оно составляет 1,2 К. В теоретической работе [32] изучался двумерный слой  $^4\text{He}$  при 0 К с использованием вариационного метода и метода Монте-Карло. По приведенным в работе результатам можно оценить общую энергию, приходящуюся на одну частицу при плотности, соответствующей поверхностной плотности жидкого гелия. Она составляет 3,5 К и 1,8 К в зависимости от метода расчета. По-видимому, при  $T = 0 \text{ К}$  сумма кинетической и потенциальной энергий в расчете на одну частицу близка к значению химического потенциала, так что эмпирическое значение находится в разумном соответствии с теоретическими оценками, если иметь в виду различие между теоретическими моделями и резкую зависимость энергии от плотности при больших плотностях. То есть, возможно, что основные механизмы, определяющие величину  $\Delta\mu$ , связаны с взаимодействием атомов в поверхностном слое, а сама  $\Delta\mu$ , тем самым, зависит от поверхностной плотности атомов.

Возникает вопрос, в какой мере аналогичный подход применим к пленкам гелия, адсорбированным на твердых поверхностях. Температура сверхтекучего перехода в тонких гелиевых пленках, адсорбированных на различных подложках, зависит от толщины пленки и при учете только жидкой части пленки имеет универсальный характер [33]. Похоже, эта зависимость связана, скорее, с размерными эффектами, нежели с величиной взаимодействия подложки с пленкой. Можно предположить, что если пленка достаточно толстая, т.е. содержит, по крайней мере, несколько жидких слоев, так что слой, контактирующий с паром, имеет поверхностную плотность, близкую к поверхностной плотности массивного гелия, то основное различие между пленкой и массивной жидкостью при расчете химического потенциала будет заключаться в величине потенциальной энергии, характерной для граничащего с паром слоя атомов. При расчете химического потенциала сверхтекучей пленки можно для ее поверхностного слоя использовать модель идеального 2D-газа, а для нормальной учесть поправки в виде (10). Поскольку плотность поверхностного слоя предполагается почти такой же, как и массивного гелия, то и поправки должны быть такими же. Такой подход справедлив для подложек с  $\varepsilon_s > \varepsilon_{\text{He}}$ , для которых первый слой имеет плотность не ниже  $n_s$  жидкого гелия, а при увеличении толщины пленки величина поверхностной плотности уменьшается, приближаясь к плотности атомов на поверхности массивного жидкого гелия. При  $\varepsilon_s < \varepsilon_{\text{He}}$  механизм образования первого слоя не ясен и не ясно также, как зависит его плотность от величины  $\varepsilon_s$ ,

поэтому для «сверхслабых» подложек рассматриваемая модель, по-видимому, непригодна. Возможно, что для анализа адсорбции первого слоя на сверхслабых подложках более пригодна модель неидеального 2D-бозе-газа с низкой плотностью [34].

Эффективный потенциал для граничащего с паром слоя гелиевой пленки толщиной  $d$  можно оценить, используя соотношение Френкеля—Хэлси—Хилла [35–37] в предположении аддитивности ван-дер-ваальсова взаимодействия:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{He}} + \frac{\Delta\varepsilon}{d^3}, \quad \Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\text{He}}, \quad (11)$$

где  $\varepsilon_{\text{He}}$  и  $\varepsilon_s$  — энергии взаимодействия атома гелия с поверхностью жидкого гелия и подложки соответственно,  $d$  выражается в атомных слоях;  $\varepsilon_{\text{He}} = 7,17 \text{ К}$ . Если гелиевая пленка находится в равновесии с 3D-паром при давлении  $P$ , то из условия равенства химических потенциалов:

$$-k_B T \ln \left[ \frac{k_B T}{P \lambda^3} \right] = -\varepsilon_{\text{eff}} + k_B T \ln [1 - \exp(-n_s \lambda^2)] + \Delta\mu(T) \quad (12)$$

и соотношения (11) можно определить толщину пленки:

$$d = \left\{ \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T \ln \left[ \frac{k_B T}{P \lambda^3} (1 - \exp(-n_s \lambda^2)) \right] + \Delta\mu(T) - \varepsilon_{\text{He}}} \right\}^{1/3}. \quad (13)$$

Для нормальной гелиевой пленки  $\Delta\mu(T)$  определяется согласно выражению (10), а для сверхтекучей  $\Delta\mu(T) = 0$ . В выражении (13)  $\Delta\varepsilon > 0$ . Для того чтобы установить при каких условиях пленка гелия является сверхтекучей и  $\Delta\mu(T) = 0$ , а при каких нормальной, необходимо найти зависимость температуры сверхтекучего перехода от толщины пленки  $T_c(d)$ . Зависимость  $T_c(d)$  экспериментально определяли при изучении теплопередачи в тонких пленках гелия, адсорбированных на стекле [33]. При анализе экспериментальных данных отмечалось, что изменение характеристик теплового потока при изменении температуры и толщины пленки может быть описано единым образом с использованием параметра

$$x = \frac{\delta - \delta_s}{\xi_{\perp}(T)} \equiv \frac{\delta_f}{\xi_{\perp}(T)}, \quad (14)$$

где  $\delta_s$  и  $\delta_f$  — толщины соответственно «твердого» или «инертного» слоя и «жидкого» слоя в составе

гелиевой пленки,  $\xi_{\perp}(T)$  — корреляционная длина в массивном гелии [38]:

$$\xi_{\perp}(T) = \frac{mk_B T}{h\rho_s}, \quad (15)$$

где  $\rho_s$  — плотность сверхтекучей компоненты. Таким образом, при учете только жидкого слоя зависимость  $T_c(d)$  является универсальной. Относительно величины и свойств «инертного» слоя полной ясности нет. Есть тенденция к увеличению его толщины с увеличением силы притяжения гелия к подложке. В экспериментах с гелиевыми пленками на различных подложках толщина «инертного» слоя обычно составляет 1,3–2 атомных слоя [39–41]. Малые значения монослоя (0,3–0,5) наблюдаются на водороде [42–44] и цезии [45], в то время как в экспериментах по смачиванию рубидия [9] инертный слой составляет примерно 2 атомных слоя несмотря на то, что величины взаимодействия гелия с цезиевой и рубидиевой подложкой довольно близки. Вполне вероятно, что на формирование «инертного» слоя, кроме энергии взаимодействия, оказывают существенное влияние и другие факторы, такие, например, как структура и качество поверхности. В рамках используемого в настоящей работе простого подхода достаточно считать, что на поверхности подложки существует некоторый «инертный» слой с характерной для такой подложки толщиной, роль которого сводится к модификации взаимодействия с подложкой жидкого поверхностного монослоя по сравнению с монослоем, непосредственно адсорбированным на подложке.

В экспериментах по изучению смачиваемости поверхностей методом торсионного осциллятора или кварцевых микровесов измеряют сдвиг частоты, пропорциональный массе той части пленки, которая движется вместе с движущейся поверхностью в экспериментальной ячейке. Измерения могут быть проведены, в частности, при фиксированной температуре при изменении давления пара, находящегося в равновесии с пленкой. По поведению  $d(P)$  можно сделать выводы о смачивании или несмачивании поверхности, а также о наличии сверхтекучих переходов и переходов предсмачивания. Используя выражение (13) для толщины гелиевой пленки, рассчитаем, как будет изменяться толщина гелиевой пленки в условиях, аналогичных условиям этого эксперимента.

В качестве подложек рассмотрим стекло, на поверхности которого энергия связи гелия составляет 27 К [3,40], «сильную» подложку, для которой  $\varepsilon_s = 55$  К (например, для меди  $\varepsilon_s = (30,9–59,2)$  К [46,47], для серебра и золота соответственно 41 К и 68,6 К [46]) и «слабую» подложку с  $\varepsilon_s = 10$  К (на-

пример, для водорода  $\varepsilon_s = (7,7–21,3)$  К по разным оценкам [47]). На рис. 3 приведены рассчитанные по (13) зависимости толщины гелиевой пленки от давления пара при фиксированной температуре  $T = 1,7$  К. Величина  $P_0$  соответствует равновесному давлению пара над массивным гелием. На рисунке приведены результаты расчетов для нормальной и сверхтекучей пленок. Горизонтальная пунктирная линия соответствует толщине пленки (включающей «твердый» слой гелия), в которой сверхтекучий переход происходит при температуре  $T_c = 1,7$  К. Это значение взято из работы [33], где изучалась теплопередача в гелиевых пленках, адсорбированных на стекле. Для пленок, адсорбированных на стекле, меди или водороде, величина «твердого» слоя, по всей видимости, отличается от характерной для стекла, но при сравнении результатов расчета этим различием пренебрегаем, так как оно качественно не влияет на результат. На рисунке видно, что на подложке с  $\varepsilon_s = 55$  К при  $P/P_0 < 0,7$  может существовать только нормальная пленка (при условии, что пленка содержит жидкие слои, как и предполагалось при выводе (13)), а при  $P/P_0 > 0,77$  только сверхтекучая. Изменение толщины пленки при переходе из нормального в сверхтекучее состояние невелико и составляет, например при  $P/P_0 = 0,7$ , всего 0,3 атомных слоя. В интервале  $0,77 < P/P_0 < 0,7$  возможно сосуществование нормальной и сверхтекучей пленок с различными толщинами.

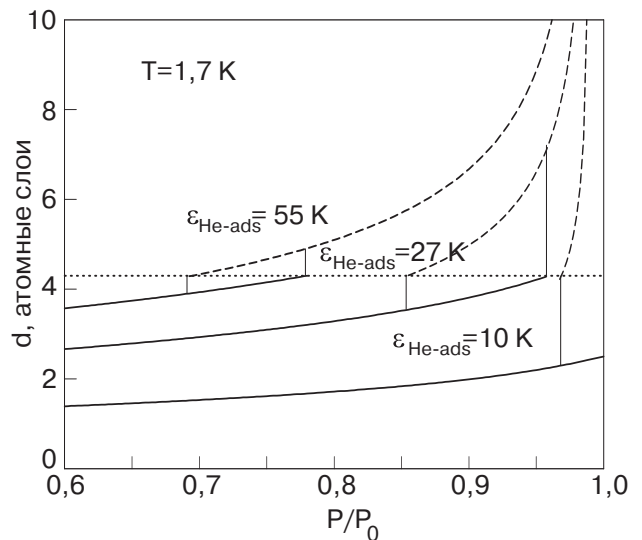


Рис. 3. Зависимость расчетной толщины гелиевых пленок, адсорбированных на подложках с энергиями адсорбции 55, 27 и 10 К, от давления пара  $P/P_0$  при температуре 1,7 К.  $P_0$  соответствует давлению пара над массивной жидкостью. Сплошная и штриховая линии относятся соответственно к сверхтекучей и нормальной пленкам. Горизонтальная пунктирная линия соответствует толщине гелиевой пленки, которая, по данным [33], переходит в сверхтекучее состояние при  $T = 1,7$  К.

При  $\varepsilon = 27$  К интервал сосуществования пленок составляет  $P/P_0 = 0,85-0,95$ , причем различие в толщинах сосуществующих пленок больше, чем в случае серебра и лежит в интервале от 0,7 атомного слоя при  $P/P_0 = 0,85$  до 2 атомных слоев при  $P/P_0 = 0,95$ . Чем слабее взаимодействие гелия с подложкой, тем больше различие в толщине между сверхтекучей и нормальной пленками, и для подложки с  $\varepsilon_s = 10$  К возможный переход пленки в сверхтекучее состояние при  $P/P_0 = 0,94$  должен сопровождаться изменением толщины на 2 атомных слоя. Экспериментальному наблюдению перехода от относительно тонкой нормальной пленки к более толстой сверхтекучей методом торсионного осциллятора или кварцевых микровесов препятствует то, что сверхтекучая компонента пленки (или, по крайней мере, ее часть) не участвует в движении.

Недавно был развит эллипсометрический метод [49], который дает возможность измерять с высоким разрешением общую толщину тонких гелиевых пленок, независимо от того, в каком состоянии, нормальном или сверхтекучем, они находятся. Часть из приведенных в работе [49] результатов можно проанализировать в рамках предложенного подхода для расчета химического потенциала пленки и, тем самым, проверить, в какой мере этот подход и следующие из него выводы согласуются с экспериментальными данными. Результаты такого анализа представлены на рис. 4, где приведены зависимости толщины  $d$  гелиевой пленки, адсорбированной на золоте, от относительного давления пара  $P/P_0$ , находящегося в термодинамическом равновесии с пленкой при температуре  $T = 1,52$  К. Давление  $P_0$  соответствует давлению пара над массивной жидкостью. Данные, отмеченные точками, взяты из работы [49] и являются результатом измерений методом кварцевых микровесов (светлые кружки) и эллипсометрическим методом (темные кружки). При измерении толщины пленки методом кварцевых микровесов хорошо виден переход в сверхтекучее состояние, при котором измеряемая толщина пленки резко уменьшается из-за того, что часть сверхтекучей компоненты перестает вовлекаться поверхностью кварца в движение. Общая толщина пленки, которая измеряется эллипсометрическим методом, на первый взгляд, кажется нечувствительной к сверхтекучему переходу. Зависимости  $d_{\text{superfluid}}(P/P_0)$  и  $d_{\text{normal}}(P/P_0)$ , рассчитанные для нормальной и сверхтекучей пленок в этих условиях, представлены сплошной (нормальная пленка) и штриховой (сверхтекучая пленка) линиями. Величиной, необходимой для расчета, но недостаточно точно известной, является энергия взаимодействия атома гелия с поверхностью золота  $\varepsilon_{\text{He-Au}}$ . По дан-

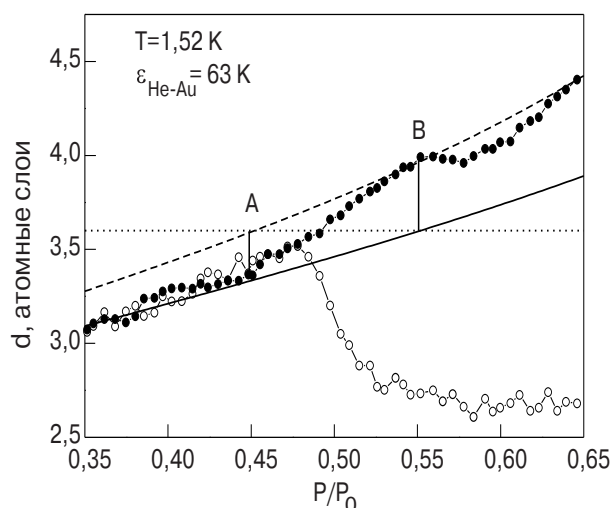


Рис. 4. Сравнение расчетных значений толщины сверхтекучей и нормальной гелиевых пленок, адсорбированных на золоте с энергией адсорбции 63 К, с экспериментальными значениями [49]. Темные кружки — результат измерений эллипсометрическим методом, светлые — методом кварцевых микровесов. Горизонтальная пунктирная линия соответствует предполагаемой толщине пленки, которая переходит в сверхтекучее состояние при  $T = 1,52$  К.

ным [39], эта величина составляет 68,6 К, однако в работе [50] приводится довольно широкий интервал потенциалов адсорбции гелия на золоте. В расчете, результат которого приведен на рис. 4, использовано значение  $\varepsilon_{\text{He-Au}} = 63$  К, которое приводит к наилучшему согласию с экспериментальными данными. На рисунке видно, что экспериментальные точки укладываются на различные кривые, соответствующие нормальной при  $P/P_0 < 0,45$ , а при  $P/P_0 > 0,55$  сверхтекучей пленке. Существует переходная область между этими двумя кривыми, примерно совпадающая с областью сверхтекучего перехода, наблюдаемого при измерениях методом кварцевых микровесов. Выше обсуждалась зависимость температуры сверхтекучего перехода гелиевой пленки от ее толщины, которая при учете только жидкой части, без «инертного» слоя, возможно, имеет универсальный характер. Из зависимости  $d(T_c)$  для стекла [33] следует, что температуре перехода в сверхтекучее состояние  $T_c = 1,52$  К соответствует общая, с учетом «инертного» слоя, критическая толщина пленки  $d = 3,3$  атомных слоя. Величина «инертного» слоя для стекла составляет  $d_{\text{inert}} = 1,35-1,7$  атомных слоя, Для золота, с которым гелий взаимодействует сильнее, чем со стеклом, эта величина, по-видимому, больше. В качестве оценки можно взять значение  $d_{\text{inert}} = 2$  атомный слоя, которое наблюдается, например, на графите, подложке, с которой гелий взаимодействует достаточно сильно. Тогда общую



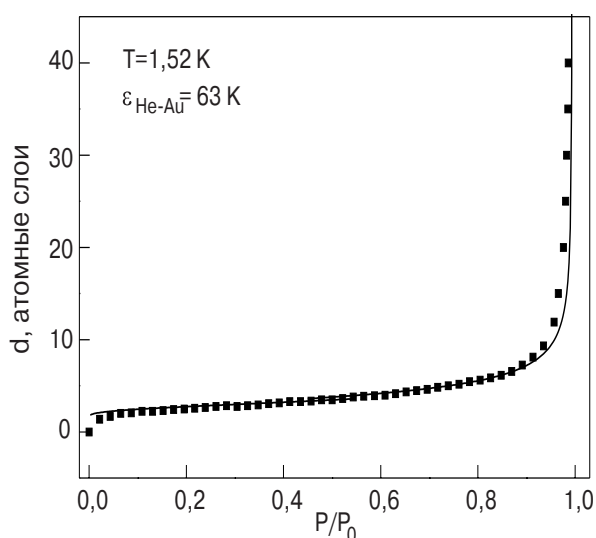


Рис. 5. Зависимость толщины гелиевой пленки, адсорбированной на золоте, от давления во всем интервале  $P/P_0$ . Точки взяты из графика, приведенного в работе [49], линии — расчет для нормальной пленки в интервале  $0 < P/P_0 < 0,55$  и для сверхтекучей в интервале  $0,45 < P/P_0 < 1$ .

толщину пленки, адсорбированной на золоте и имеющей температуру перехода в сверхтекучее состояние  $T_c = 1,52$  К, можно оценить как  $d = 3,6$  атомных слоев. На рис. 4 это значение отмечено горизонтальной пунктирной линией. Пересечение этой линии с кривой зависимости  $d_{\text{superfluid}}(P/P_0)$  для сверхтекучей пленки обозначено буквой  $A$ , а с  $d_{\text{normal}}(P/P_0)$  буквой  $B$ . Как видно, левее точки  $A$  пленка может быть только нормальной, поскольку в этой области ее толщина меньше необходимой для сверхтекучего перехода, а правее точки  $B$  только сверхтекучей. Промежуточной между точками  $A$  и  $B$  области соответствует «смешанное» состояние, в котором сверхтекучая и нормальная пленки с различными толщинами находятся в термодинамическом равновесии. Эллипсометрические измерения в этой области отражают усредненную величину. На рис. 5 измеренная эллипсометрическим методом толщина пленки (использована часть данных из графика, приведенного в [49]) сравнивается с результатами расчета в области  $0 < P/P_0 < 1$ . Разница между нормальной и сверхтекучей пленками в области, где они сосуществуют, в этом масштабе почти незаметна. Как видно на рис. 4 и 5, результаты расчетов находятся в разумном согласии с экспериментальными данными.

### Заключение

В работе предложен простой полуэмпирический подход для расчета химического потенциала гелиевой пленки, находящейся в равновесии с паром.

Проведенный с использованием этого подхода анализ показал, что толщины нормальной и сверхтекучей пленок различны. Переход гелиевой пленки в сверхтекучее состояние приводит к увеличению ее толщины и может напоминать переход предсмачивания, наблюдаемый в гелии на подложках щелочных металлов. При некоторых условиях возможно сосуществование нормальной и сверхтекучей пленок, отличающихся толщиной. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание при интерпретации экспериментальных данных при исследовании пленок гелия, особенно на относительно «слабых» подложках.

Мне приятно выразить свою признательность В.Н. Григорьеву, Ю.З. Ковдре, С.С. Соколову и С.И. Шевченко за обсуждение результатов работы

Я признателен также Japan Society for the Promotion of Science за предоставленную возможность проведения исследований в Японии.

1. E. Cheng, Milton W. Cole, W.F. Saam, and J. Treiner, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1007 (1991).
2. P.J. Nacher and J. Dupont-Roc, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2966 (1991).
3. K.S. Ketola, S. Wang, and R.B. Hallock, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 201 (1992).
4. J.E. Rutledge and P. Taborek, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 937 (1992).
5. P. Taborek and J.E. Rutledge, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2184 (1992).
6. P. Taborek and J.E. Rutledge, *Physica* **B197**, 283 (1994).
7. C. Ebner and W.F. Saam, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1486 (1977).
8. John W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **66**, 3667 (1977).
9. J.A. Phillips, D. Ross, P. Taborek, and J.E. Rutledge, *Phys. Rev.* **B58**, 3361 (1998).
10. J.A. Phillips, P. Taborek, and J.E. Rutledge, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 829 (1998).
11. G. Mistura and M.H.W. Chan, *Physica* **B284–288**, 135 (2000).
12. D. Ross, J.A. Phillips, J.E. Rutledge, and P. Taborek, *J. Low Temp. Phys.* **106**, 81 (1997).
13. M. Shick and O.E. Vilches, *Phys. Rev.* **B48**, 9910 (1993).
14. E. Cheng, M.W. Cole, J. Dupont-Roc, W.F. Saam, and J. Trejner, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 557 (1993).
15. Jacques Dupont-Roc and Xavier Muller, *Physica* **B284–288**, 143 (2000).
16. Alexis Falikov and A. Nihat Berker, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4380 (1996).
17. Adrian F.G. Wyatt and Jurgen Klier, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2769 (2000).
18. A.F.G. Wyatt, J. Klier, and P. Stefanyi, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1151 (1995).
19. Jorge V. Jose, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1591 (1981).

20. M.-T. Chen, J.M. Roesler, and J.M. Mochel, *J. Low Temp. Phys.* **89**, 125 (1992); М.И. Багацкий, В.Г. Манжелей, И.Я. Минчина, *ФНТ* **1**, 1461 (1975); М.И. Багацкий, В.Г. Манжелей, И.Я. Минчина, *ФНТ* **3**, 536 (1977).
21. T.G. Wang, D.D. Elleman, E.E. Olli, and M.M. Saffren, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 485 (1973).
22. R.L. Rusby and S.A. Swenson, *Metrologia* **16**, 73 (1980).
23. F.G. Brickwedde, H. van Dijk, M. Durieux, J.R. Clement, and J.K. Logan, *J. Res. NBS, A Physics and Chemistry* **64**, 1 (1960).
24. R.L. Rusby and M. Durieux, *Cryogenics* **24**, 363 (1984).
25. A.L. Reesink and M. Durieux, *Metrologia* **33**, 401 (1996).
26. M.S. Pettersen and W.F. Saam, *Phys. Rev.* **B51**, 15369 (1995).
27. Roel P.A. Dullens and Willem K. Kegel, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 195702 (2004).
28. R. De Bruyn Ouboter and Chen Ning Yang, *Physica* **B144**, 144 (1987).
29. J.G. Dash, in: *Films on Solid Surfaces*, Academic Press, N.Y., San Francisco, London (1975).
30. A.F.G. Wyatt, *Physica* **B126**, 392 (1984).
31. R.H. Sherman, S.G. Sydorjak, and T.R. Roberts, *J. Res. NBS A Physics and Chemistry* **68**, 579 (1964).
32. P.A. Whitlock, G.V. Chester, and M.H. Kalos, *Phys. Rev.* **B38**, 2418 (1988).
33. R.W.A. van de Laar, A. van der Hoek, H. van Beelen, *Physica* **B216**, 24 (1995).
34. J. Dupont-Roc and B. Demolder, *J. Low Temp. Phys.* **101**, 205 (1995).
35. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, изд-во АН СССР, Москва-Ленинград (1945).
36. George Halsey, *J. Chem. Phys.* **16**, 931 (1948).
37. Terrell L. Hill, *J. Chem. Phys.* **17**, 520 (1949).
38. B.D. Josephson, *Phys. Lett.* **21**, 608 (1966).
39. E.S. Sabisky and C.H. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1122 (1973).
40. J.H. Scholtz, E.O. McLean, and I. Rudnick, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 147 (1974).
41. D.J. Bishop, J.E. Berthold, J.M. Parpia, and J.D. Reppy, *Phys. Rev.* **B24**, 5047 (1981).
42. P.J. Shirron and J.M. Mochel, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1118 (1991).
43. Daryl Tulimiere, Norbert Mulders, and Moses H.W. Chan, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 609 (1998).
44. P.W. Adams and V. Pant, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2350 (1992).
45. J.E. Rutledge, J.A. Phillips, and P. Taborek, *Physica* **B280**, 78 (2000).
46. E. Zaremba and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B15**, 1769 (1997).
47. J.G. Brisson, J.C. Mester, and I.E. Silvera, *Phys. Rev.* **B44**, 12453 (1991).
48. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976).
49. T. McMillan, J.E. Rutledge, and P. Taborek, *J. Low Temp. Phys.* **138**, 995 (2005).
50. Gianfranco Vidali, G. Ihm, Hye-Young Kim, and Milton W. Cole, *Surf. Sci. Reports* **12**, 133 (1991).

### The effect of superfluid transition on adsorption of thin helium films

V.E. Syvokon

An approach for calculations of the chemical potential of a helium film in equilibrium with vapor is proposed. For the calculations the surface layer of helium atoms, contacting with vapor is considered as a two-dimensional system. The superfluid helium chemical potential is approximated with the chemical potential of the ideal two-dimensional Bose-gas. The chemical potential of normal helium contains an additional (compared to the superfluid one) quantity, which depends on temperature. Within the framework of the approach it is predicted that the film thickness increases with its transition to a superfluid state. It is also predicted that under certain conditions normal and superfluid films of different thicknesses may coexist.

**Keywords:** superfluid helium, helium film, phase transition