15. Anharmoniska effekter i kristaller

Även om den harmoniska approximationen för jonernas dynamik i kristaller är tillräckligt realistisk för att ge en beskrivning av jämviktsegenskaper som det specifika värmet, kan den inte förklara den termiska expansionskoefficienten och den termiska konduktiviteten eller värmeledningsförmågan. Både dessa parametrar är 0 för en perfekt kristall i den harmoniska approximationen.

De anharmoniska termerna i jonernas potentialenergi är de som beror av utslagen från jämviktslägena i kristallen $\vec{u}(\vec{R})$ med högre potens än två. Formellt kan det anharmoniska bidraget till potentialenergin skrivas som en serieutvecklig av formen

$$U^{anh} = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\vec{R}_1 ... \vec{R}_n} D^{(n)}_{\mu_1 ... \mu_n}(\vec{R}_1, ... \vec{R}_n) u_{\mu_1}(\vec{R}_1) ... u_{\mu_n}(\vec{R}_n).$$

Tensorn $D^{(n)}$ definieras som

$$D^{(n)}_{\mu_1 ... \mu_n}(\vec{R}_1, ... \vec{R}_n) \equiv \left(\frac{\partial^n}{\partial u_{\mu_1}(\vec{R}_1) ... \partial u_{\mu_n}(\vec{R}_n)} U\right)_{\vec{u}=0}.$$

Då de anharmoniska korrektionerna medtas i beskrivningen bör de kubiska och kvartiska termerna behandlas tillsammans. Orsaken är att de kubiska termerna leder till en matematisk instabilitet i systemet så att grundtillståndets energi blir $-\infty$. Därigenom kan de inte behandlas som en liten störning.

I den harmoniska approximationen är den inre energin i en kristall

$$u = u^0 + \frac{1}{2} \sum_{s\vec{k}} \hbar\omega_s(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}.$$

Tillståndsekvationen för kristallen är uttrycket för tryckets beroende av V och T. Denna fås som

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

där $F = F(T, V)$ är den fria energin:

$$F = U - TS$$

Då

$$T(\frac{\partial S}{\partial T})_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$$

blir

$$S = \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V),$$

så att

$$F = U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V)$$

$$= U^0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}s} \hbar\omega_s(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}$$

$$-T \sum_{\vec{k}s} \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}$$

Med byte av integrationsvariabel till

$$x \equiv \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{T'}$$

blir den fria energin

$$F = U^0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}s} \hbar\omega_s(\vec{k})$$

$$-T \int_{\hbar\omega_s(\vec{k})/T}^{\infty} dx \frac{1}{e^x - 1}$$

efter en partiell integration.

Tillståndsekvationen blir då

$$P = -\frac{\partial}{\partial V}[U^0 + \frac{1}{2} \sum_{s\vec{k}} \hbar\omega_s(\vec{k})]$$

$$-\sum_{\vec{k}s} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1} \frac{\partial}{\partial V}(\hbar\omega_s(\vec{k})).$$

Detta uttryck anger att trycket beror av temperaturen i kristallen enbart genom normalmodernas frekvensers temperaturberoende. I den harmoniska approximationen är uttrycket för potentialenergin

$$U = U^0 + \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\vec{R}'}\sum_{mn} u_m(\vec{R})D_{mn}(\vec{R}-\vec{R}')u_n(\vec{R}').$$

Kraftkonstanterna D_{mn} är partialderivator av växelverkingspotentialen mellan jonerna och därigenom oberoende av storleken på utslagen $\vec{u}$.

För en termiskt utvidgad kristall är alla avstånd något större än de ursprungliga. Detta kan beskrivas med att alla positioner i Bravaisgittret ersättes med

$$\vec{S} \equiv (1+\epsilon)\vec{R},$$

där är ϵ en konstant som beskriver förstoringen.

Om avvikelserna från jämviktspositionerna i det utvidgade gittret betecknas $\vec{v}$ blir

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{S} + \vec{v}(\vec{R}') = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$$

ifall

$$\vec{u}(\vec{R}) = \epsilon\vec{R} + \vec{v}(\vec{R}).$$

Den harmoniska potentialenergin i det utvidgade gittret blir då

$$u = u^0 + \frac{1}{2}\epsilon^2\sum_{\vec{R}\vec{R}'}\sum_{mn} R_m D_{mn}(\vec{R}-\vec{R}')R'_n$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\vec{R}'}\sum_{mn} v_m(\vec{R})D_{mn}(\vec{R}-\vec{R}')v_n(\vec{R}').$$

De första två termerna är oberoende av utslagen $\vec{v}$ och representerar potentialenergin i jämvikt för det utvidgade gittret.

I den bilineära termen i $\vec{v}$ är kraftkonstanterna de samma som i motsvarande term i det ursprungliga gittret. Detta innebär att normalmodernas frekvenser är de samma i det ursprungliga och i det utvidgade gittret. Av detta följer att frekvenserna är oberoende av gittrets volym, och därigenom att trycket i kristallen blir oberoende av dess temperatur i den harmoniska approximationen.

Detta innebär att volymutvidgningskoefficienten

$$\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P = -\frac{(\frac{\partial P}{\partial T})_V}{(\frac{\partial P}{\partial V})_T}$$

blir 0 i den harmoniska approximationen. Av detta följer bland annat att $c_p = c_v$ i den harmoniska approximationen för en kristall då

$$c_p = c_v - \frac{T(\partial P/\partial T)_V^2}{V(\partial P/\partial V)_T}.$$

Den termiska utvidgningskoefficienten i en kristall härrör sig därigenom direkt från anharmoniciteterna i den joniska växelverkningspotentialen.

Ifall anharmoniciteten tas i beaktande fenomenologiskt i kraftkonstanterna D_{mn} blir normalmodernas frekvens volymberoende. Den lineära volymutvidgningskoefficienten

$$\alpha = \frac{1}{3V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{1}{3B}(\frac{\partial P}{\partial T})_V,$$

där B är bulkmodulen blir då

$$\alpha = \frac{1}{3B}\sum_{\vec{k}s}(-\frac{\partial}{\partial V}\hbar\omega_{\vec{k}s})\frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}.$$

Detta kan jämföras med motsvarande uttryck för det specifika värmet c_v:

$$c_v = \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}s}\frac{\partial}{\partial T}\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1}.$$

Detta uttryck kan skrivas som en summa bidrag från de enskilda moderna:

$$c_{vs}(\vec{k}) \equiv \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{V}\frac{\partial}{\partial T}n_s(\vec{k}),$$

så att

$$c_v = \sum_{\vec{k}s} c_{vs}(\vec{k}).$$

Den s.k. Grüneisen-parametern för en mod $\vec{k}s$ definieras som

$$\gamma_{\vec{k}s} = -\frac{V}{\omega_s(\vec{k})}\frac{\partial\omega_s(\vec{k})}{\partial V}.$$

Kristallens Grüneisen-parameter γ definieras som

$$\gamma = \frac{\sum_{\vec{k}s}\gamma_{\vec{k}s}c_{vs}(\vec{k})}{\sum_{\vec{k},s}c_{vs}(\vec{k})}$$

Den lineära termiska utvidgningskoefficienten α kan då uttryckas med hjälp av γ och c_v som

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{3B}.$$

Ifall modfrekvenserna alla har samma volymberoende blir $\gamma = \gamma_{\vec{k}s}$ =konstant. I såfall har den termiska utvidgningskoefficienten samma temperaturberoende som det specifika värmet. Detta innebär att $\alpha \to$ konstant då T är stort och att $\alpha \sim T^3$ för låga temperaturer.

För metaller bör elektrongasen också tas i beaktande i beräkningen av den termiska utvidgningskoefficienten. Elektrongasens tillståndekvation är

$$P^{el} = \frac{2}{3}\frac{U}{V},$$

så att

$$\frac{\partial P^{el}}{\partial T} = \frac{2}{3}c_v^{el}.$$

Om detta bidrag tas i beaktande i uttrycket för α:

$$\alpha = \frac{1}{3B}(\frac{\partial P}{\partial T})_V$$

blir det totala uttrycket för α

$$\alpha = \frac{1}{3B}(\gamma c_v^{jon} + \frac{2}{3}c_v^{el}).$$

Då $c_v^{el} << c_v^{jon}$ bortsett från regionen närmast den absoluta nollpunkten är det elektroniska bidraget insignificant bortsett från grannskapet till $T = 0$.

15.2 Kristallens värmeledningsförmåga

Den elastiska vibrationsvågrörelsen i kristallen, som kvantmekaniskt beskrives med kvantiserade foner, möjligör transport av värmeenergi genom kristallen. En värmepuls som rör sig genom en kristall kan beskrivas som ett lokaliserat vågpaket av fononer. I den harmoniska approximationen representerar fononerna stationära tillstånd. Detta innebär att grupphastigheten för ett vågpaket av fononer är konstant, och därigenom att värmeledningsförmågan är oändlig (där finns ingen mekanism för dissipation av den termiska energin i vågpaketet.

Anharmoniciteterna i kristallen leder till splittning och rekombination av fononer:

Detta leder till att energin i en given normalmod (fonon) sprids över andra moder i kristallen och på detta sätt till en mekanism för dissipation och ändlig värmeledningsförmåga.

Avvikelsen från jämriktsläget för en jon kan utvecklas som en serie i kreations- och annihilationsoperatorer för fonontillstånd:

$$\vec{u}(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\vec{k})}} (a_{\vec{k}s} + a^{\dagger}_{-\vec{k}s}) \hat{\epsilon}_s(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}.$$

En kubisk anharmonicitetsterm kommer därigenom att bildas av termer med antingen två annihilations- och en kreationsoperator eller också två kreationsoperatorer och en annihilationsoperator. Sådana termer beskriver processer i vilka två fononer kombineras till en och en fonon splittras i två respektive.

En kvartisk anharmonicitetsterm beskriver på samma sätt spridning av två fononer från varandra:

Energikonstanslagen för fononprocesserna kräver att

$$\sum_{\vec{k}s} \hbar\omega_s(\vec{k}) n_{\vec{k}s} = \sum_{\vec{k}s} \hbar\omega_s(\vec{k}) n'_{\vec{k}s},$$

dvs. att de totala fononenergierna är lika i ursprungligs- och sluttillståndena.

Motsvarande lag för rörelsemängdens konstant är

$$\sum \vec{k} n_{\vec{k}s} = \sum \vec{k} n'_{ks} + \vec{K},$$

där $\vec{K}$ är en vektor i det reciproka gittret.

Den kinetiska teorin för gittrets värmeledningskoefficient

Antag att de fononer som uppträder efter en fononkollisions- eller kreationsprocess ger ett bidrag till energitätheten i kristallen, som enbart beror av temperaturen i kollisionspunktens omgivning:

$$u(x) = u[T(x)].$$

Här antas temperaturgradienten vara riktad i x-axelns riktning. Bidraget från en fonon med hastighetskomponenten c_x i x-axelns riktning till värmeströmtätheten är då

$$c_x u[T(x)].$$

Om ett medelvärde över sådana bidrag från alla fononer som senast växelverkat på ett avstånd $l = cT$ från en given punkt x_0 beräknas fås

$$j =< c_x[u(x_0 - l\,cos\theta)] >_\theta$$
$$= \frac{1}{2}\int_0^\pi d\theta sin\theta c\cos\theta u(x_0 - l\,cos\theta)$$
$$= \frac{1}{2}\int_{-1}^1 d\mu\mu\, cu(x_0 - l\mu).$$

Med

$$u(x_0 - l\mu) = u(x_0) - l\mu(\frac{\partial u}{\partial x})$$

fås

$$j = -\frac{c}{2}l\int_{-1}^1 d\mu\mu^2(\frac{\partial u}{\partial x})$$
$$= -\frac{c}{3}l(\frac{\partial u}{\partial T})(\frac{\partial T}{\partial x})$$
$$= -\frac{c}{3}l\,c_v(\frac{\partial T}{\partial x}) = \kappa\frac{\partial T}{\partial x}.$$

Fononernas bidrag till värmeledningskoefficienten κ blir då

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v c l = \frac{1}{3} c_v c^2 \tau.$$

Tidsparametern $\tau : s$ inversa värde τ^{-1} anger fononernas växelverkningsrat.

Vid höga temperaturer är fotontalet

$$n_s(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega_s(\vec{k})}.$$

Då kollisionsraten $\tau^{-1} \sim n_s(\vec{k})$ blir $\tau \sim 1/T$ vid höga temperaturer. Då det specifika värmet c_v är konstant $(3nk_B)$ vid höga temperaturer bör då

$$\kappa \sim \frac{1}{T}$$

vid höga temperaturer enligt den kinetiska teorin. Empiriskt gäller att

$$\kappa \sim \frac{1}{T^x}$$

vid höga temperaturer, där x är en empirisk parameter som för de flesta ämnen faller i området mellan 1 och 2.

Vid låga temperaturer är fonontätheten mycket liten för sådana fononer vars energi inte är mycket mindre än Debyenergin $\hbar\omega_D$. Detta innebär att storleken på fononernas vågvektorer är $k << k_D$. Då detta bör gälla för alla fononer som deltar i kollisions och kreations- och annihilationsprocesser måste den reciproka gittervektorn $\vec{K}$ vara 0 i rörelsemängdskonstantslagen

$$\sum \vec{k} n_s(\vec{k}) = \sum \vec{k} n'_s(\vec{k}) + \vec{K}$$

Fononreaktioner med $\vec{K} = 0$ kallas normala fononprocesser, medan de med $\vec{K} \neq 0$ kallas umklappprocesser.

Vid låga temperaturer då de normala fononprocesserna dominenar gäller då att den totala fononvågvektorn

$$\sum \vec{k} n_s(\vec{k})$$

är bevarad. I jämvikt är denna en nollvektor då

$$n_s(\vec{k}) = n_s(-\vec{k}),$$

med

$$n_s(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}.$$

Detta innebär att normala fononprocesser inte kan leda till termodynamisk jämvikt eftersom i sådan energin bör vara fördelad över alla energimässigt tillåtna fononvågvektorer. Detta innebär att normala fononreaktioner inte kan degradera värmeströmmen och därigenom värmeledningsförmågan är oändligt stor. Den ändliga värmeströmtätheten härrör sig enbart från umklappreaktioner mellan fononerna. Umklappreaktionerna involverar fononer vars energi minst är av samma storleksordning som Debye-energin. Vid låga temparaturer är antalet sådana fononer

$$n_s(\vec{k}) \approx \frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1} \approx e^{-\theta_D/T}.$$

Vid temperaturer som är mindre än θ_D bör då gälla att den effektiva relaxationstiden i uttrycket

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v c^2 T$$

är proportionell mot

$$\tau \sim e^{T_0/T},$$

där $T \sim \theta_D$. Detta innebär att den termiska konduktiviteten växer exponentiellt då T minskar i området $T << \theta_D$. Vid tillräckligt låga temperaturer dominerar imperfektionerna i gittret värmetransportmekanismen och det exponentiella beteendet ersättes med T^3 beroendet i det specifika värmet.

Det andra ljudet

Om fononerna betraktas som en gas av ”kvasipartiklar” uppstår ganska naturligt frågan om täthetsoskillationer analoga till ljudvågorna i jonsystemet kan uppstå i fonongasen. Ljudvågor i jongasen är möjliga för att partikeltalet, energin och rörrelsemängden bevaras i kollisioner och ifall kollisionsraten τ^{-1} är mycket större än frekvensen.

I en fonongas är antalet fononer inte bevarat vid kollisioner, men fononernas energi är bevarad. Vid låga temperaturer är därtill rörelsemängden bevarad vid fononkollisioner, då umklapp-processer inte uppträder. Täthetsvågrörelse i fonongasen förutsätter därigenom att dess frekvens är mycket större än raten för fononreaktioner som inte bevarar rörelsemängden:

$$\frac{1}{\tau_u} << \omega.$$

Raten för normala fononprocesser måste däremot vara större än frekvensen. Detta innebär att frekvensen ω begränsas av

$$\frac{1}{\tau_u} << \omega << \frac{1}{\tau_N}.$$

Denna form av vågrörelse kallas det andra ljudet och har iakttagits i fast He och $NaFl$.