

7. Anharmoniska effekter

[HH 2.7, Kittel 5, (AM 25)]

Hittills har sambandet mellan atomers växelverkningsmodellens komplexitet och de effekter de kan förklara fortskridit ungefär på följande sätt:

Term	Förklarar
Jämviktsavståndet $\frac{dV}{dr} = 0$	Kristallstruktur Röntgendiffraktion
Den harmoniska termen $\frac{d^2V}{dr^2}$	Elastiska egenskaper Ljudvågor Gittervibrationer, fononer

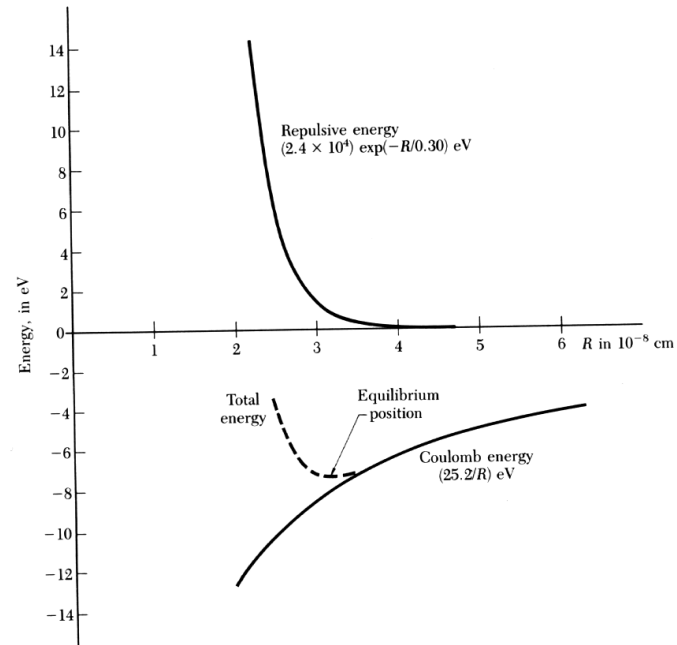
Vi fortsätter nu på vår väg att ta in mer och mer komplicerade termer i växelverknigen för att förklara mera effekter. Den harmoniska modellen räcker nämligen inte till i många fall.

7.0.1. Var misslyckas den harmoniska modellen

Den harmoniska modellen misslyckas på att förklara många helt fundamentala egenskaper hos material. Inom en rent harmonisk modell har man nämligen:

- Ingen värme-expansion
 - Inget temperaturberoende av elastiska konstanter
 - Inga växelverkan mellan fononer \Rightarrow oändlig värmekonduktivitet
 - Konstant värmekapacitet vid höga temperaturer
-

För att beskriva dylika effekter bör man ta i beaktande **anharmoniska** effekter i kristallen. Detta betyder helt enkelt att man beskriver atomernas växelverkan med någon modell som inte bara har den kvadratiska, symmetriska termen. Vi såg ju tidigare t.ex. för Lennard-Jones och den Coulombiska växelverkan att potentialen är klart asymmetrisk kring jämviktsavståndet:



så det är klart att det är väl motiverat att använda mer termer.

Vi tar nu och beskriver några viktiga anharmoniska effekter.

7.1. Allmän formalism

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

$$U^{anh} = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N} D_{\mu_1 \dots \mu_N}^{(n)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) u_{\mu_1}(\mathbf{R}_1) \dots u_{\mu_N}(\mathbf{R}_N). \quad (1)$$

där u är förskjutningen av atomerna kring jämviktslägena. N är hela antalet atomer, n är ordningen av derivatan och μ är koordinaterna x, y, z (notationen är liknande som den som användes för elasticitet där man använde andra derivatan). Här definieras tensorn $D^{(n)}$ som

$$D_{\mu_1 \dots \mu_N}^{(n)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \equiv \left(\frac{\partial^n}{\partial u_{\mu_1}(\mathbf{R}_1) \dots \partial u_{\mu_N}(\mathbf{R}_N)} U \right)_{\mathbf{u}=0} \quad (2)$$

Den första anharmoniska termen motsvarar alltså ett u^3 -beroende. Det är lockande att bara ta med denna termen, och det gör man i själva verket ofta. Det finns dock ett klart problem med detta: vilken som helst funktion av typen

$$f(u) = au^2 + bu^3 \quad (3)$$

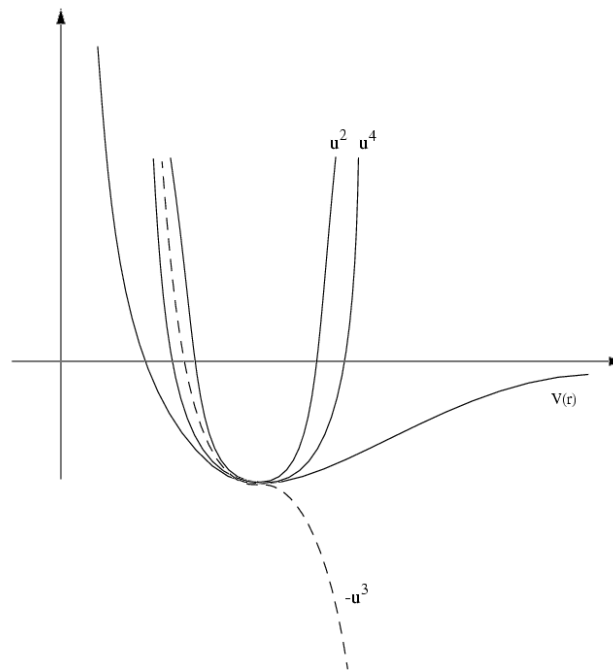
kommer att vara $-\infty$ antingen vid $u = +\infty$ eller $u = -\infty$. Så matematiskt är en potential av denna typ patologisk, och om man tillåter mycket stora värden på u kommer den att bete sig

vansinnigt. Men om man bara använder små förflyttningar, och väljer konstanten b så att termen au^2 dominerar för små u , kan man möjligen “get away with it”.

Men för att få en matematiskt hållbar formalism bör man alltså också inkludera den kvartiska termen och få en potential av typen

$$f(u) = au^2 + bu^3 + cu^4 \quad (4)$$

Om man betraktar en typiskt potentialfunktion och formen på bu^3 inser man snabbt att i denna form bör a och $c > 0$ och $b < 0$ för att utvecklingen skulle närma sig den önskade formen:



7.2. Värmeexpansion

P.g.a. den perfekta symmetrin kring jämviktsavståndet i en harmonisk potential är det uppenbart att hur mycket man än värmer kristallen, kommer medelposition av atomerna fortfarande att ligga vid samma punkt. Från vardaglig erfarenhet vet vi dock väl att de allra flesta ämnen expanderar då man värmer upp dem. Så vi bör beakta anharmoniska termer.

Den linjära utvidgningskoefficienten α definieras som

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

vilket kan utvidgas till

$$\alpha = -\frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (6)$$

där B är bulkmodulen

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (7)$$

För att beräkna värmeexpansionkoefficienten bör vi alltså kunna beräkna tryckets volym- och temperatur-beroende.

Trycket kan beräknas från den fria energin $F = U - TS$, ty

$$dU = TdS - PdV \implies dF = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT \quad (8)$$

och därmed

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (9)$$

I den *harmoniska approximationen* kan F skrivas

$$F = E_{\text{pot}} + F_{\text{moder}} \quad (10)$$

där E_{pot} är den temperaturoberoende potentialenergin för atomernas växelverkningar, och F_{moder} är den fria energin som associeras med vibrationerna.

Kontributionen från en vibrationsmod f till F_{moder} kan beräknas från den harmoniska oskillatorns partitionsfunktion (jfr. Mandl)

$$f = -kT \ln Z = \frac{1}{2}\hbar\omega + kT \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) \quad (11)$$

I den harmoniska approximationen är frekvensen av gittervibrationer oberoende av volymen, och vi kommer inte att få en kontribution av denna till värmeexpansion. Vidare kan inte heller E_{pot} bidra i.o.m. att den ju är temperaturoberoende.

Men anharmoniska termer kommer att leda till att frekvenserna för gittervibrationer beror på volymen, och detta kommer att leda till värmeexpansion. Om vi antar att modernas växelverkningar i första approximation *inte* bidrar till expansionen, kan vi använda oss av samma ekvationer som ovan för att beräkna vibrationernas effekt på volymen.

Då får vi för trycket

$$\begin{aligned}
 P &= -\frac{dE_{\text{pot}}}{dV} - \sum_{\text{moder}} \frac{\partial f}{\partial V} \\
 &= -\frac{dE_{\text{pot}}}{dV} - \sum_{\text{moder}} \frac{\partial \omega}{\partial V} \left(\frac{1}{2} \hbar + \frac{\hbar}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right)
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

så att volymberoendet av gittermodernas volymers frekvensberoende syns explicit i derivatan

$$\frac{\partial \omega}{\partial V}
 \tag{13}$$

Det enklaste sättet att komma vidare är att anta att gittermodernas frekvenser är alla samma och kan beskrivas med en enkel potensfunktion

$$\omega = kV^{-\gamma}
 \tag{14}$$

där k är någon konstant.

Om vi tar logaritmen av båda ledena i ekv. (14)

$$\ln \omega = \ln kV^{-\gamma} = \ln k - \gamma \ln V \quad (15)$$

ser vi att vi kan också definiera γ med den något kufiska formeln

$$\frac{d(\ln \omega)}{d(\ln V)} = -\gamma \quad (16)$$

som dock är den normala definitionen.

Denna dimensionslösa konstant kallades ursprungligen **Grüneisens konstant**. Numera används den dock nästan alltid som en variabel och bör alltså hellre kallas **Grüneisens parameter**.

Ur ekv. (14) får vi vidare

$$\frac{d\omega}{dV} = \frac{d}{dV} kV^{-\gamma} = -\gamma kV^{-\gamma-1} = -\frac{\gamma}{V} kV^{-\gamma} = -\frac{\gamma}{V} \omega \quad (17)$$

och genom insättning i ekv. för P får vi

$$P = -\frac{dE_{\text{pot}}}{dV} + \frac{\gamma}{V} \sum_{\text{moder}} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \right) \quad (18)$$

Jämförelse med föregående kapitel visar att energin för en mod var ju bara

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (19)$$

och alltså kan vi skriva detta som

$$P = -\frac{dE_{\text{pot}}}{dV} + \frac{\gamma}{V}E_{\text{moder}} \quad (20)$$

och nu får vi alltså för värmeexpansionskoefficienten

$$\alpha = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\gamma}{3BV} \left(\frac{\partial E_{\text{moder}}}{\partial T} \right)_V \quad (21)$$

där E_{pot} -termen fallit bort för att den ju inte hade ett temperaturberoende.

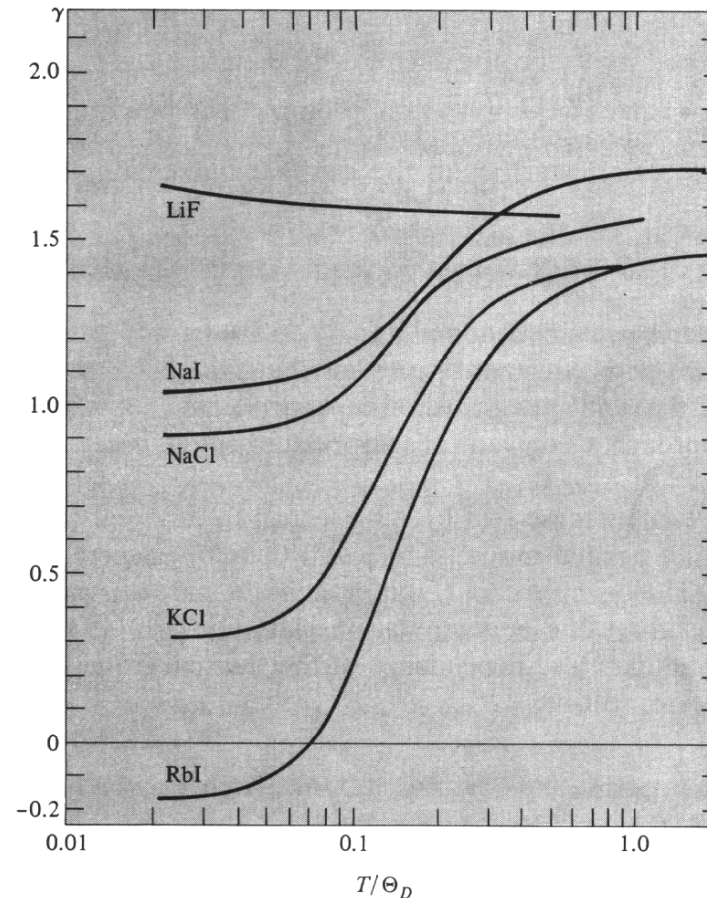
Derivatn ovan är ju bara definitionen på värmekapaciteten vid konstant volym C_V och vi får det förbluffande enkla resultatet

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{3BV} \quad (22)$$

för värmeexpansionen. Här är ju alla parametrar utom γ mycket lätta att mäta, så detta är faktiskt en ganska nyttig lag. Vi kommer snart att se att elastiska konstanter inte har ett alltför starkt temperaturberoende, så denna ekvation säger alltså att värmeexpansions-koefficientens

temperaturberoende är ungefär den samma som värmekapacitetens. Detta är **Grüneisens lag** och stämmer någorlunda bra för de flesta fasta ämnen.

Här är lite exempel-data:



Vi ser alltså att parametern nog i de flesta fall inte är alltför konstant... Men notera att abscissan är logaritmisk: från ung. $\Theta_D/3$ uppåt finns det nog inte ett alltför starkt temperaturberoende.

Några värden för α och γ i alkalihalider vid olika temperaturer:

Table 25.1
**LINEAR EXPANSION COEFFICIENTS AND
 GRÜNEISEN PARAMETERS FOR SOME ALKALI HALIDES**

T (K)		LiF	NaCl	NaI	KCl	KBr	KI	RbI	CsBr
0	α	0	0	0	0	0	0	0	0
	γ	1.70	0.90	1.04	0.32	0.29	0.28	-0.18	2.0
20	α	0.063	0.62	5.1	0.74	2.23	4.5	6.0	10.0
	γ	1.60	0.96	1.22	0.53	0.74	0.79	0.85	—
65	α	3.6	15.8	27.3	17.5	22.5	26.0	28.0	35.2
	γ	1.59	1.39	1.64	1.30	1.42	1.35	1.35	—
283	α	32.9	39.5	45.1	36.9	38.5	40.0	39.2	47.1
	γ	1.58	1.57	1.71	1.45	1.49	1.47	—	2.0

^a The units of the linear expansion coefficient α are in 10^{-6} K^{-1} .

Source: G. K. White, *Proc. Roy Soc. London* **A286**, 204 (1965).

Man kan beräkna Grüneisens konstant teoretiskt om man känner till växelverkningsformerna. Om vi har en potential mellan atomerna $U(r)$, kan man göra Taylor-utvecklingen

$$U(r) = U(a) + \frac{(r - a)^2}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=a} + \frac{(r - a)^3}{6} \left(\frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r=a} + \dots \quad (23)$$

där a är jämviktsavståndet vid 0 K. Om man nu beräknar en "anharmonisk fjäderkonstant" K för

vibrationer kring något medelavstånd a' fås

$$K = \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=a'} = \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=a} + (a' - a) \left(\frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r=a} + \dots \quad (24)$$

Nu om vi dessutom minns att i de enkla vibrationsmodellerna var $\omega = x\sqrt{K}$ och dessutom är ju $V = ya^3$, där x och y är proportionalitetskonstanter, kan vi härleda γ med

$$\gamma = -\frac{V}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial V} = -\frac{ya^3}{\omega} \frac{\partial a}{\partial V} \frac{\partial \omega}{\partial a} = -\frac{ya^3}{\omega} \frac{1}{3ya^2} \frac{\partial \omega}{\partial a} = -\frac{a}{3\omega} \frac{\partial \omega}{\partial a} \quad (25)$$

$$= -\frac{a}{3\omega} \frac{\partial \omega}{\partial K} \frac{\partial K}{\partial a} = -\frac{a}{3x\sqrt{K}} \frac{x}{2\sqrt{K}} \frac{\partial K}{\partial a} = -\frac{a}{6K} \frac{\partial K}{\partial a} \quad (26)$$

Den senare termen kan skrivas om med hjälp av derivatorna i U och vi får

$$\gamma = -\frac{a}{6} \left(\frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r=a} / \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=a} \quad (27)$$

I.o.m. att d^3U/dr^3 som sagt är i normala fall < 0 , är detta en positiv storhet.

7.2.1. Värmeexpansion i metaller

I metaller uppstår komplikationen att också de fria elektronerna har frihetsgrader och alltså en fri energi. Trots att elektrongasens egenskaper inte ännu behandlats på denna kurs, ger vi här en snabb uppskattning av vad denna kontribution är.

De fria elektronernas tillståndsekvation (jfr. kursen i Termofysik, kapitlet om Fermi-Dirac-distributionern) är

$$P^{\text{el}} = \frac{2U}{3V} \quad (28)$$

och alltså deras kontribution till värmeexpansionen

$$\alpha^{\text{el}} = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P^{\text{el}}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{3B} \left(\frac{2}{3} C_V^{\text{el}} \right) \quad (29)$$

där C_V^{el} är elektronernas värmekapacitet. Hela värmeexpansionen blir då

$$\alpha = \frac{1}{3B} \left(\gamma C_V^{\text{atomer}} + \frac{2}{3} C_V^{\text{el}} \right) \quad (30)$$

Vi kommer att se senare att C_V^{el} i praktiken är bara betydelsefull vid låga temperaturer, ~ 10 K, och därmed är elektronernas kontribution till värmeexpansion också viktig bara vid låga T .

7.3. Elastiska konstanter temperaturberoende

[Egen härledning - caveat emptor]

Det är också enkelt att se att den harmoniska modellen leder till elastiska moduler som är oberoende av temperatur.

Om vi för enkelhets skull betraktar bulkmodulen

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (31)$$

och påminner oss om tryckets definition

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad (32)$$

får vi

$$B = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \quad (33)$$

Detta kan skrivas om som en derivata med avseende på r . Volymen i en reguljär kristall är garanterat proportionell mot medelavståndet mellan atomer r^3 ,

$$V = kr^3 \Leftrightarrow r = \left(\frac{V}{k}\right)^{1/3} \quad (34)$$

där k är någon konstant som beror på kristallstrukturen. Nu är

$$\frac{\partial V}{\partial r} = 3kr^2 \implies \frac{\partial r}{\partial V} = \frac{1}{3kr^2} \quad (35)$$

samt

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{1}{3k} \left(\frac{V}{k}\right)^{-\frac{2}{3}} \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{1}{3k} r^{-2} \frac{\partial U}{\partial r} \quad (36)$$

och därmed

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{3k} r^{-2} \frac{\partial U}{\partial r} \right) = \frac{1}{3kr^2} \frac{1}{3k} \left(-2r^{-3} \frac{\partial U}{\partial r} + r^{-2} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \quad (37)$$

Alltså fås

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{1}{9k^2 r^4} \left(\frac{-2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \quad (38)$$

och med multiplicering med $V = kr^3$

$$B = \frac{1}{9kr} \left(\frac{-2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \quad (39)$$

Betrakta nu en potential mellan atomer med en harmonisk och den första icke-harmoniska termen:

$$U = U_0 + K_2 \frac{(r - a)^2}{2} + K_3 \frac{(r - a)^3}{6} \quad (40)$$

där K_2 är den harmoniska och K_3 en anharmonisk "fjäderkonstant". a är nu igen medelavståndet mellan atomer vid 0 K.

Med uttrycket för B får vi nu

$$B = \frac{1}{9kr} \left(\frac{-2}{r} K_2 (r - a) + \frac{-2}{r} 3K_3 \frac{(r - a)^2}{6} + K_2 + K_3 (r - a) \right) \quad (41)$$

Här är alltså r atomernas medelavstånd. I den harmoniska approximationen $K_3 = 0$ konstaterade vi ju ovan att $r = a$, och vi ser att i den blir bulkmodulen bara

$$B = \frac{K_2}{9ka} \quad (42)$$

som helt saknar temperaturberoende.

Men om vi inte är inom den harmoniska approximationen, kommer medelavståndet mellan atomer $\bar{r} \neq a$, och en värmeexpansion kommer att leda till att värdet på bulkmodulen ändras.

Om vi antar en linjär konstant expansion $\bar{r} = (1 + \alpha T)a$, med $\alpha T \ll 1$ får vi

$$(\bar{r} - a) = (1 + \alpha T)a - a = \alpha T a \quad (43)$$

samt

$$(\bar{r})^2 = (1 + 2\alpha T + \alpha^2 T^2)a^2 \approx (1 + 2\alpha T)a^2 \quad (44)$$

och därmed (alla termer av ordningen α^2 lämnas bort omedelbart):

$$B = \frac{-2}{9k\bar{r}^2}K_2\alpha Ta + \frac{-2}{9k\bar{r}^2}3K_3\frac{(\alpha Ta)^2}{6} + \frac{K_2}{9k\bar{r}} + \frac{1}{9k\bar{r}}K_3\alpha Ta \quad (45)$$

$$\approx \frac{-2}{9k(1+2\alpha T)a^2}K_2\alpha Ta + \frac{K_2}{9k(1+\alpha T)a} + \frac{1}{9k(1+\alpha T)a}K_3\alpha Ta \quad (46)$$

$$\approx \frac{-2}{9ka^2}K_2\alpha Ta(1-2\alpha T) + \frac{K_2}{9ka}(1-\alpha T) + \frac{1}{9ka}K_3\alpha Ta(1-\alpha T) \quad (47)$$

$$\approx \frac{-2}{9ka}K_2\alpha T + \frac{K_2}{9ka}(1-\alpha T) + \frac{1}{9k}K_3\alpha T \quad (48)$$

$$= \frac{-2K_2}{9ka}\alpha T + \frac{K_2}{9ka} - \frac{K_2}{9ka}\alpha T + \frac{K_3}{9k}\alpha T \quad (49)$$

$$= \frac{K_2}{9ka} + \frac{-2K_2 - K_2 + K_3a}{9ka}\alpha T \quad (50)$$

$$= \frac{K_2}{9ka} + \frac{-3K_2 + K_3a}{9ka}\alpha T \quad (51)$$

I det mest sannolika fallet av $\alpha T > 0$, ser vi att K_2 -termen i den temperaturberoende delen kommer att minska på B . Och andra sidan är $K_3 < 0$, så också K_3 -termen kommer att minska på B 's värde då temperaturen ökar.

Men i.o.m. att effekten är proportionell mot $\alpha T \ll 1$ och $K_3 \ll K_2$ torde minskningen inte vara en stor effekt.

Experimentellt är detta just vad man observerar i de flesta fall:

Crystal	Stiffness constants, in 10^{12} dyne/cm ² (10^{11} N/m ²)			Temperature, K	Density, g/cm ³
	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄		
W	5.326	2.049	1.631	0	19.317
	5.233	2.045	1.607	300	—
Ta	2.663	1.582	0.874	0	16.696
	2.609	1.574	0.818	300	—
Cu	1.762	1.249	0.818	0	9.018
	1.684	1.214	0.754	300	—
Ag	1.315	0.973	0.511	0	10.635
	1.240	0.937	0.461	300	—
Au	2.016	1.697	0.454	0	19.488
	1.923	1.631	0.420	300	—
Al	1.143	0.619	0.316	0	2.733
	1.068	0.607	0.282	300	—
K	0.0416	0.0341	0.0286	4	
	0.0370	0.0314	0.0188	295	
Pb	0.555	0.454	0.194	0	11.599
	0.495	0.423	0.149	300	—
Ni	2.612	1.508	1.317	0	8.968
	2.508	1.500	1.235	300	—
Pd	2.341	1.761	0.712	0	12.132
	2.271	1.761	0.717	300	—

De elastiska modulernas värden vid 300 K är en smula mindre än vid 0 K.

7.4. Värmekonduktivitet från fononer

[Kittel 5, HH 2.8.1.]

Fasta ämnens värmekonduktivitet kan ha två viktiga komponenter. I metaller dominerar konduktivitet från fria elektroner helt, typiskt med ett par storleksordningar. Detta behandlas senare på kursen. Men i insulatorer leds värme av atomer i form av gittervibrationer eller fononer. Denna process behandlas nu här.

I en dimension kan värmeflödet J (energi som förflyttas genom en viss area på en viss tid) vid jämvikt skrivas i formen

$$J = -K \frac{dT}{dx} \quad (52)$$

där K är värmekonduktiviteten, och dT/dx temperaturgradienten i en lång stav. Detta innebär att flödet betraktas vara en endimensionell diffusions-typs process, dvs. att värmets flöde inte omedelbart flödar från en sida till en annan, utan diffunderar genom att stort antal processer som i medeltal rör sig åt ett håll.

För att härleda värmekonduktiviteten K betraktar vi ett antal partiklar som rör sig nästan slumpmässigt i ett medium. Flödet av partiklar i en riktning är

$$j_p = n \langle v_x \rangle \quad (53)$$

där n är partiklarnas koncentration (antal/volym) och v_x deras hastigheter. $\langle \rangle$ betecknar medeltalet över alla partiklar.

Nu om värmekapaciteten för en partikel är c , kommer en partikel som rör sig från ett x -värde till ett annat x' att i medeltal ändra temperatur $\Delta T = T(x') - T(x)$ och därmed vinna $c\Delta T$ i energi. Om man nu tänker sig att partikeln rör sig någon fri väg l i mediet får vi

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_x = \frac{dT}{dx} v_x \tau \quad (54)$$

där τ är medeltiden mellan kollisioner.

Energiflödet i medeltal kommer nu att vara

$$J = -j_p c \Delta T = -j_p c \frac{dT}{dx} \langle v_x \rangle \tau = -n \langle v_x \rangle^2 c \tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle^2 c \tau \frac{dT}{dx} \quad (55)$$

Om v är konstant kan detta skrivas med hjälp av $C = nc$ och $l = v\tau$

$$J = -\frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dx} \quad (56)$$

och alltså ser med att jämföra med ekv. (52) vi att

$$K = \frac{1}{3} C v l \quad (57)$$

Hittills har vi bara talat om partiklar i ett medium. I en gas är det uppenbart hur värmets förflyttas: partiklarna är molekyler som rör sig från ett ställe till ett annat. I ett fast ämne kan dock inte atomer röra på sig (om man undantar de mycket långsamt rörliga defekterna). Men fononerna kan ju tänkas vara ett sorts kvasi-partiklar, och de kan faktiskt i detta sammanhang behandlas som om de skulle vara en "fonongas" som leder värme.

I.o.m. att härledningen ovan inte nåstans antog att partikelantalet bevaras, och i.o.m. att för fononer är hastigheten faktiskt konstant i gränsen för ljudvibrationer, kan denna ekvation användas för fononer. I själva verket fungerar den bättre för fononer än för verkliga gaser (!).

Här är några exempelvärden på fononernas fria väg i olika material:

Table 2 Phonon mean free paths

[Calculated from (44), taking $v = 5 \times 10^5$ cm/sec as a representative sound velocity. The ℓ 's obtained in this way refer to umklapp processes.]

Crystal	T , °C	C , in $\text{J cm}^{-3}\text{deg}^{-1}$	K , in $\text{W cm}^{-1}\text{deg}^{-1}$	ℓ , in Å
Quartz ^a	0	2.00	0.13	40
	-190	0.55	0.50	540
NaCl	0	1.88	0.07	23
	-190	1.00	0.27	100

^aParallel to optic axis.

Fria vägarna är alltså förhållandevis små om man jämför med makroskopiska mått, men ändå tiotals eller hundratals atomavstånd.

Fononernas fria väg bestäms av två typer av processer, geometrisk spridning och spridning från andra fononer. Om krafterna mellan atomer skulle vara rent harmoniska, skulle fonon-fonon-växelverknningar inte förekomma. Då skulle geometrisk spridning, från kristallens gränser och orenheter i kristallen, vara den enda spridningsprocessen. I själva verket dominerar dessa processer i vissa fall, också om man tar anharmoniska effekter med.

Teorin för anharmonisk koppling av fononer och dess effekt på en kristalls värmeledningsförmåga

eller -resistivitet förutspår att $l \propto 1/T$ vid höga temperaturer. Detta kan förstås enkelt om man påminner sig om att antalet exciterade fononer vid höga temperaturer är $\propto T$ (detta ser man från höga temperaturers gränsvärdet för $\bar{\epsilon}$ och $n(\omega)$ som härleddes i förra kapitlet).

Då är det naturligt att vägen med vilken en fonon kan röra sig är proportionell mot $1/T$. Detta stämmer ungefär i en del material; i praktiken är $l \propto 1/T^x$, där x är oftast mellan 1 och 2. Orsaken till avvikelserna är mer spridningsprocesser som är mer komplicerade än den enkla två-fonon-kollisionen.

För att definiera termisk konduktivitet måste det finnas en mekanism med vilken fononerna kan komma till termisk jämvikt. Geometrisk elastisk spridning kan inte leda till jämvikt, för i dem bevaras frekvensen för den spridda fononen.

Den enklaste typen av fonon-växelverknin

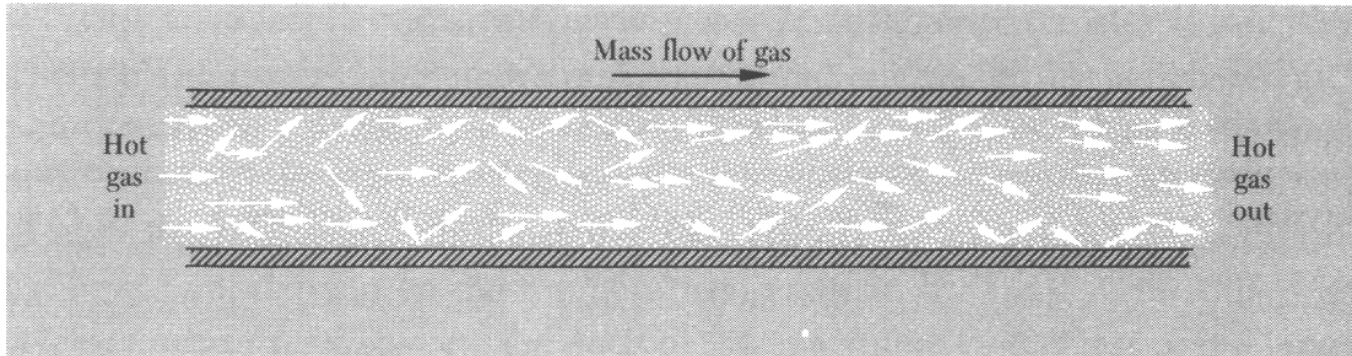
$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \quad (58)$$

leder inte heller till jämvikt. Orsaken är att hela rörelsemängdsmomentet hos fononsystemet kommer inte att ändras av sådana kollisioner. Om vi nämligen betraktar summan av rörelsemängden \mathbf{J} över alla fononer,

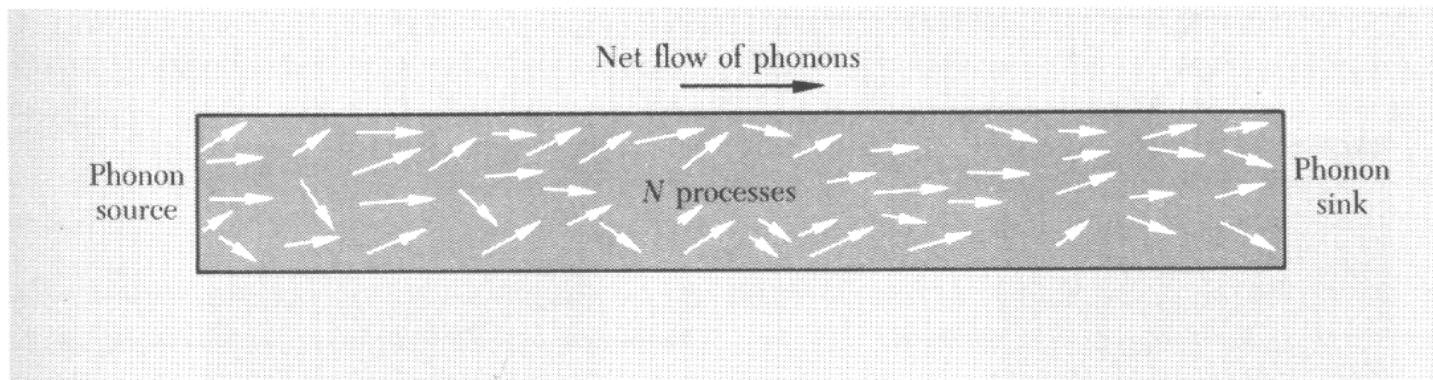
$$\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} \quad (59)$$

kommer denna storhet inte att ändras vid en kollision ty $\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = 0$. Alltså kan en distribution av fononer som endast växelverkar genom denna process att röra sig ostörd av kollisionerna genom en kristall. Då kommer det inte att finnas någon termisk resistivitet. Detta illustreras i följande bilder.

Betrakta först en het idealgas som rör sig genom en tub utan friktion. Om den skjuts in i ena ändan, kommer den att röra sig orörd igenom den och temperaturen kommer att vara samma i båda ändorna. Alltså är $dT/dx = 0$ och värmekonduktiviteten ∞ .



Motsvarande fall för fononer är om vi t.ex. skapar fononer i en ända av en stav, t.ex. med ett belysa den med ljus. Om nu bara N -processer är möjliga, kommer fononerna att flyta ohindrat genom kristallen, och vi får igen en värmekonduktivitet ∞ .



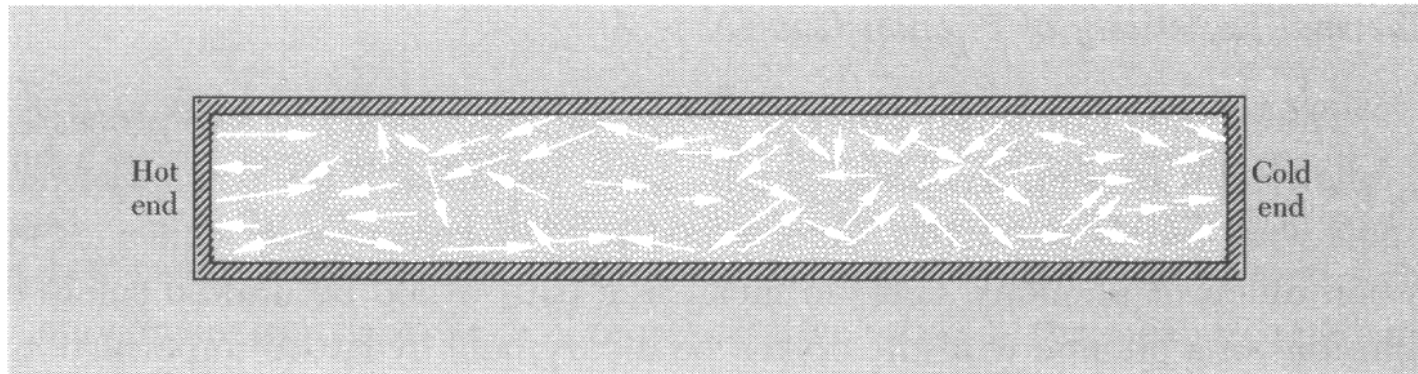
Detta är dock inte vad som observeras i praktiken (annars skulle det vara ganska knäckande att steka biffar med en gjutjärns-stekpanna...).

Orsaken är att **Umklapp-processerna** kan få fononerna i jämvikt. I dessa bevaras ju inte rörelsemängden, utan vi har

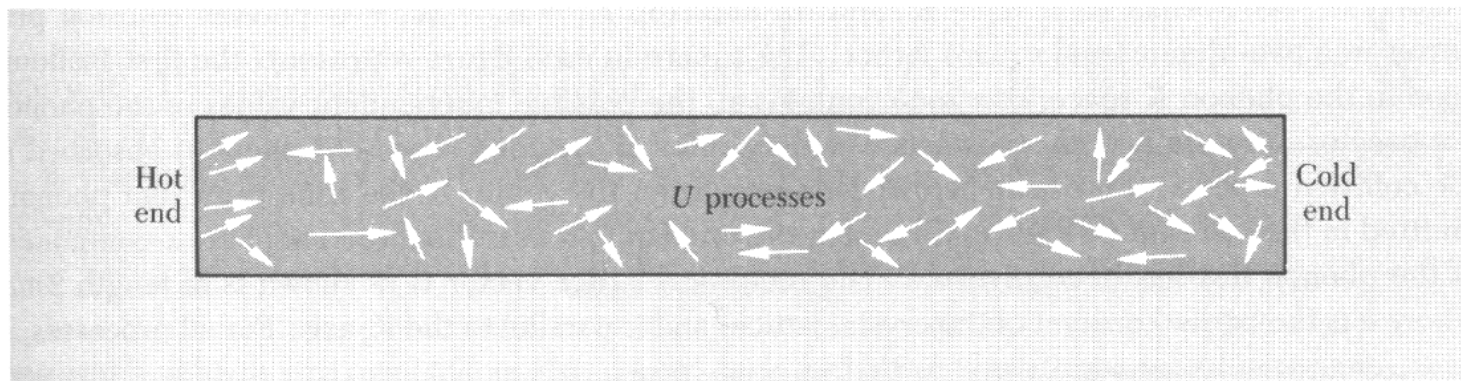
$$\mathbf{k}_3 + \mathbf{G} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \quad (60)$$

där \mathbf{G} är en vektor i det reciproka gittret.

Om man igen tar till gasanalogin, ser situationen för normal värmeledning ut på följande sätt:



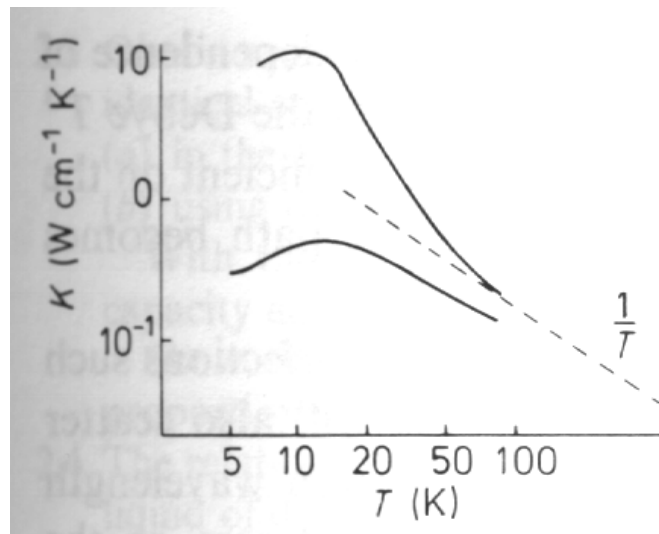
och för fononer med Umklapp-processer:



7.4.1. Värmekonduktivitet vid höga temperaturer

Vid höga temperaturer ($T > \Theta_D$) kommer de allra flesta fononmoder att vara exciterade, inklusive de högenergetiska med stora vågtal. Då kommer sannolikheten för att en fononkollision "hamnar utanför" det tillåtna \mathbf{k} -området att vara stor, och alltså sannolikheten för Umklapp-processer att vara stor. Detta kommer att leda till stora ändringar i rörelsemängden, så fononsystemet kan komma effektivt i jämvikt, vilket leder till en hög termisk resistivitet.

I.o.m. att den fria våglängden l ju visades vara proportionell mot $1/T^x$, $x \approx 1$, kan nu den termiska konduktiviteten väntas vara proportionell mot $1/T^x$. Detta är också vad som observerats:



7.4.2. Värmekonduktivitet vid medelhöga temperaturer

Vid medelhöga temperaturer kommer antalet Umklapp-processer att sjunka, då bara en del av dem har energier som är så höga att summan \mathbf{k}_3 vid en kollision kan vara större än π/a , alltså att processen blir en Umklapp-process. Fononerna som kolliderar måste ha en energi som är ungefär hälften av maximi-energin. Hälften av maximi-energin kan i Debye-modellen uppskattas vara $k_B\Theta_D/2$, och antalet atomer som överstiger den uppskattas med Boltzmann-statistik vara proportionell mot

$$e^{-k\Theta_D/2kT} = e^{-\Theta_D/2T} \quad (61)$$

Enligt samma argument som tidigare kan vi nu anta att den fria väglängden l för fononer är proportionell mot $1/\text{antalet}$, och alltså

$$l \propto e^{+\Theta_D/2T} \quad (62)$$

I.o.m. att värmekonduktiviteten

$$K = \frac{1}{3}Cvl \quad (63)$$

och i.o.m. att den exponentiella faktorn dominerar över C -faktorns T^3 -beroende blir alltså konduktiviteten nu också

$$K \propto e^{\Theta_D/2T} \quad (64)$$

Ett lite mera noggrant uttryck fås av att också inkludera T^3 -beroendet, dvs.

$$K \propto T^3 e^{\Theta_D/2T} \quad (65)$$

Ungefär detta beroende observeras också experimentellt.

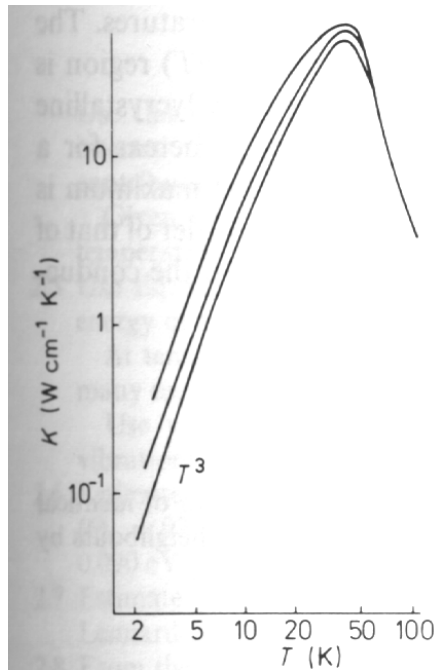
7.4.3. Värmekonduktivitet vid låga temperaturer

Vid verkligt låga temperaturer kommer sannolikheten för Umklapp-processer att bli försvinnande liten. Fotonernas antal blir lägre annars också, och deras fria väglängd närmar sig kristallens. Detta leder till två effekter. Den första är att temperaturberoendet i K nu förekommer nästan bara i värmekapaciteten C , som ju hade ett T^3 -beroende vid mycket låga temperaturer. Vi får alltså

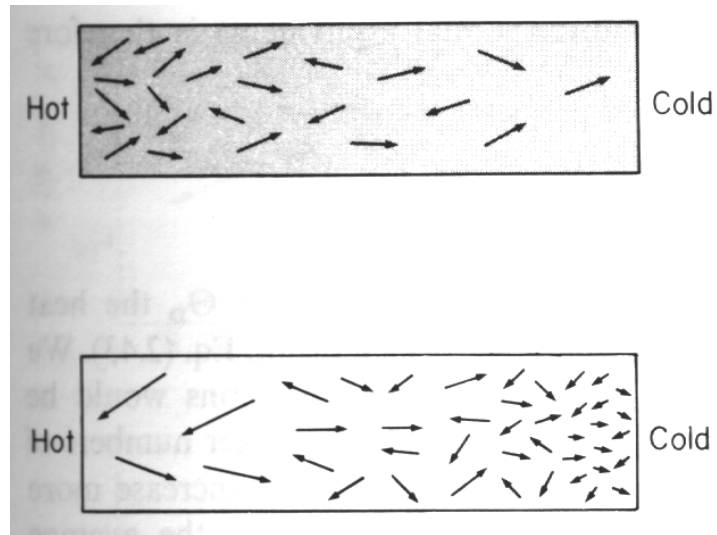
$$K \propto T^3 \tag{66}$$

En annan intressant effekt är att i.o.m. att fononernas fria väglängd l närmar sig kristallens dimensioner, kommer *icke-elastisk* spridning vid kristallens gränser att påverka resultatet ! Detta kan tänkas motsvara en gas som rör sig i en tub med friktion vid väggarna.

T -beroendet och kristallens forms effekt illustreras i följande bild, som visar K för safir-stavar med olika diameter:



Som sammanfattning av denna diskussion kan vi ännu jämföra gasers och fononers värmekonduktivitet:

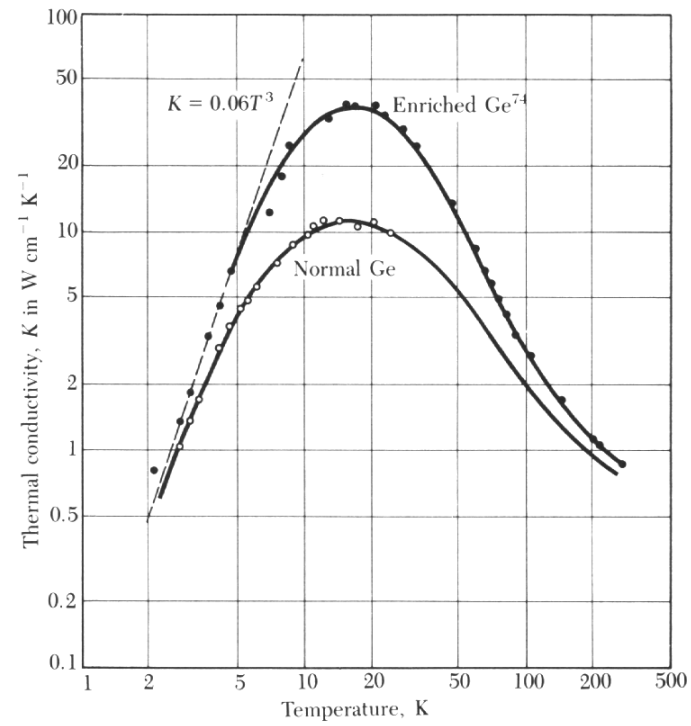


Den övre delen är fononer, den nedre en gas. I.o.m att antalet fononer är temperaturberoende, har vi mer fononer i den heta ändan. Och i.o.m. att fononernas fria väglängd beror på temperaturen, rör de sig längre i den kalla ändan. I gaser är detta just tvärtom !

7.4.4. Isotopeffekten

Det är säkert inte överraskande att fononer kan också spridas från defekter och orenheter i kristaller, och att detta påverkar värmekonduktiviteten. Men det som kanske är lite förbluffande är att isotoper av samma grundämne kan ha en dramatisk påverkan. Vi kan förstå detta om vi påminner oss om att i vår härledning av gittervibrationer kom mass-skillnader att ha en stor roll. Om man nu har en ohomogen distribution av isotoper, kan dessa komma att påverka fononers framfart och sprida dem. I vissa fall kan denna isotop-spridning vara ungefär lika viktig som spridning från andra fononer.

Här är ett exempel som jämför värmekonduktiviteten i vanligt rent Ge, och Ge där antalet av isotopen Ge^{74} ökats från det normala 37 % till 96 %:



7.5. Det andra ljudet

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

I en fonogas 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 fonogasen förutsätter därigenom att dess frekvens är mycket större än raten för fononreaktioner som inte bevarar rörelsemängden:

$$\frac{1}{\tau_U} \ll \omega. \quad (67)$$

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

$$\frac{1}{\tau_U} \ll \omega \ll \frac{1}{\tau_N}. \quad (68)$$

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

Sammanfattning över termer

Som sammanfattning av detta och tidigare kapitel utvidgar vi nu tabellen i början av kapitlet till:

Term	Förklarar
Jämviktsavståndet $\frac{dV}{dr} = 0$	Kristallstruktur Röntgendiffraktion
Den harmoniska termen $\frac{d^2V}{dr^2}$	Elastiska egenskaper Ljudvågor Gittervibrationer, fononer
Anharmoniska termer $\frac{d^3V}{dr^3}$	Värmeexpansion Värmeexpansionens temperaturberoende (Grüneisen) Temperaturberoende av elastiska konstanter Ändlig värmekonduktivitet