

Anharmonic effects

- ✚ Thermal expansion
- ✚ The Grüneisen parameter
- ✚ Lattice thermal conductivity
- ✚ Umklapp processes

Until now we considered lattice vibrations in harmonic approximation. It meant that the lattice modes were independent from one another.

Certain experimental observation, however, cannot be understood neglecting the phonon interaction.

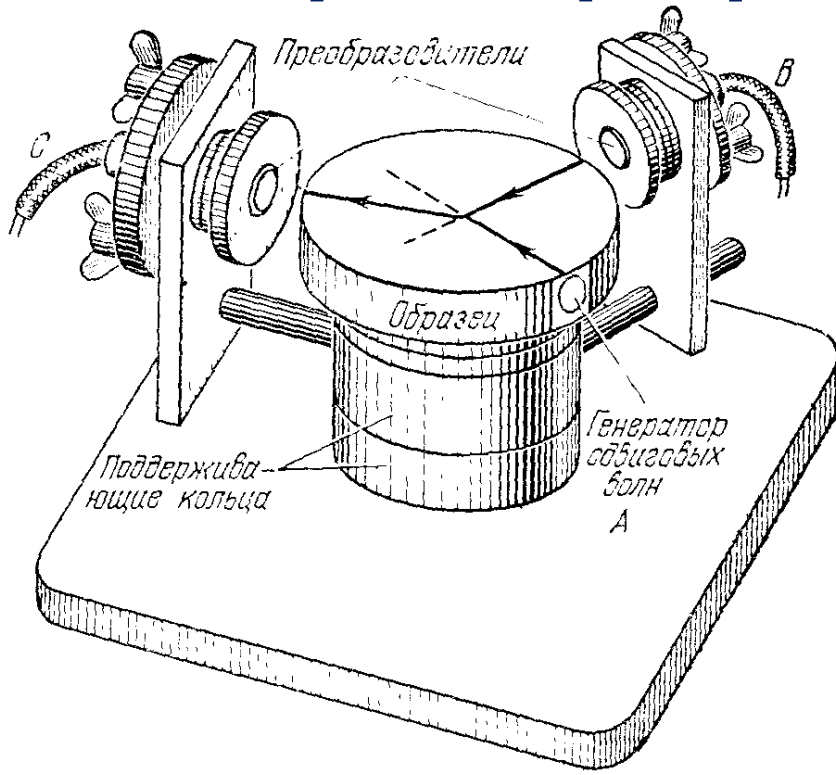
Ангармонические взаимодействия в кристаллах

Если в выражении для потенциальной энергии межатомного взаимодействия ограничиться членами, квадратичными по межатомным смещениям (гармоническое приближение), то

1. Тепловое расширение отсутствует.
2. Адиабатические и изотермические упругие константы соответственно равны между собой.
3. Упругие константы не зависят от давления и температуры.
4. Теплоемкость при высоких температурах ($T > \theta$) становится постоянной.
5. Две упругие волны в решетке не взаимодействуют между собой, отдельная волна с течением времени не распадается и не изменяет своей формы, фононы не рассеиваются друг на друге.

В реальных кристаллах это не выполняется

Демонстрация трехфононных взаимодействий



Амплитуда генерируемого пучка пропорциональна произведению амплитуд двух исходных пучков:

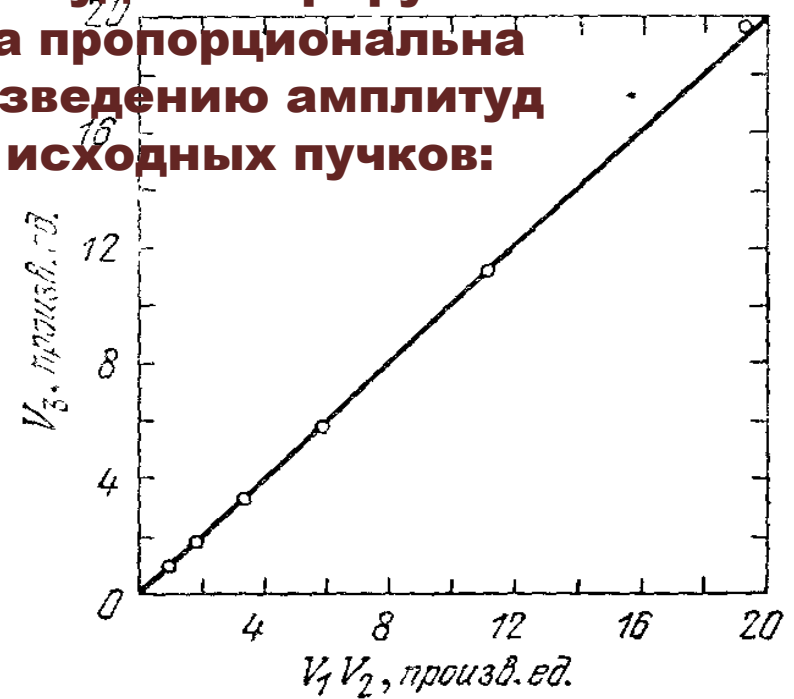


Схема ультразвуковой установки, на которой проводился эксперимент, демонстрирующий трехфононное взаимодействие. В типичном опыте генератор А возбуждал сдвиговые волны частотой 10 МГц, которые взаимодействовали вблизи центра образца (имевшего форму диска) с продольными волнами частотой 15 МГц, которые возбуждались генератором В. Возникающая в результате взаимодействия продольная волна частотой 25 МГц регистрировалась приемником С. При этом удовлетворялось и соотношение для волновых векторов: $K_1 + K_1 = K_3$.

Тепловое расширение.

Трехфононные процессы обусловлены кубическими членами в потенциальной энергии, например

$$U_{\text{куб}} = A c_{xx} e_{yy} e_{zz}$$

Они же ответственны за тепловое расширение кристаллов:

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4,$$

Среднее значение смещения вычислим из распределения Больцмана:

$$\langle x \rangle = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-U(x)/\tau} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-U(x)/\tau} \right)^{-1}$$

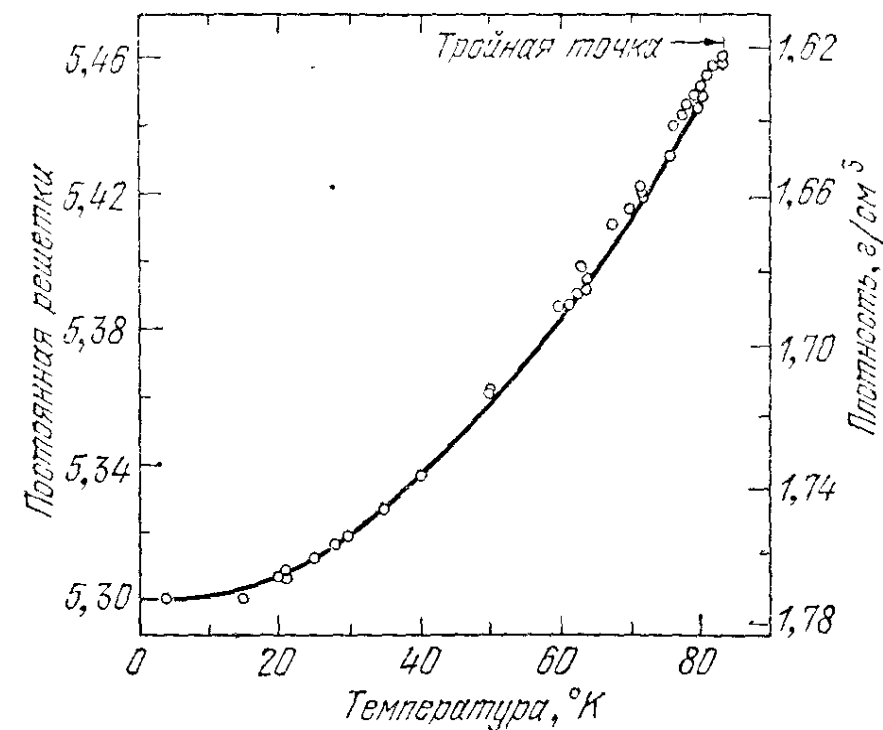
$$\int dx x e^{-U(x)/\tau} \approx \int dx e^{-cx^2/\tau} \left(x + \frac{1}{\tau} gx^4 + \frac{1}{\tau} fx^5 \right) = \frac{3\pi^{1/2}}{4} \frac{g}{c^{5/2}} \tau^{3/2}$$

$$\int dx e^{-U(x)/\tau} \approx \int dx e^{-cx^2/\tau} = \left(\frac{\pi\tau}{c} \right)^{1/2}$$

В классическом случае для $\langle x \rangle$ получим:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T.$$

Экспериментальные данные по коэффициенту теплового расширения



Межатомное расстояние в
решетке твердого аргона как
функция температуры

Коэффициенты линейного теплового
расширения $\alpha = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T}$

вблизи комнатной температуры

Металл	$\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹	Металл	$\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹
Li	45	Fe	11,7
Na	71	Ni	12,5
K	83	Cr	7,5
Cs	97	Mo	5,2
Cu	17,0	Ta	6,6
Ag	18,9	W	4,6
Au	13,9	Ir	6,5
Co	22,5	Pd	11,6
Al	23,6	Pt	8,9
Pb	28,8		

In harmonic approximation the energy of an atom is assumed to be

$$E_i = E_i^0 + a(\vec{r} - \vec{r}_0)^2, \quad (6.1)$$

where the second term on the right-hand side is the energy of oscillations. In this approximation phonons are independent from one another. In other words, there is no phonon-phonon scattering.

Inclusion the third-order term in the energy expansion

$$E_i = E_i^0 + a(\vec{r} - \vec{r}_0)^2 + b(\vec{r} - \vec{r}_0)^3 \quad (6.2)$$

accounts the phonon-phonon interaction.

Thermal expansion and the Grüneisen parameter

Equation (6.2) leads to non-zero thermal expansion; in harmonic approximation the thermal expansion is zero.

We can, however, partly account for anharmonic forces, if in harmonic approximation (6.1) assume that the force constant a depends on the volume.

This approximation is known as quasielastic.

If the lattice force constants depend on the volume, the frequencies of the normal modes also depend on the volume.

From thermodynamic considerations, the equation of state of a crystal can be written as

$$p = -\frac{\partial}{\partial V} \left(U_{\text{eq}} + \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i \right) + \sum_i \left(-\frac{\partial}{\partial V} (\hbar \omega_i) \right) \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1}. \quad (6.3)$$

The thermal expansion coefficient is

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (6.4)$$

where

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

is the bulk modulus.

Substituting (6.3) in (6.4) we find

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_i \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_i \right) \frac{\partial}{\partial T} n_i , \quad (6.5)$$

where

$$n_i = \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1} .$$

The contribution of each vibrational mode to the specific heat is

$$C_i = \frac{\hbar \omega_i}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_i . \quad (6.6)$$

For each vibrational mode i we can introduce the quantity

$$\gamma_i = -\frac{V}{\omega_i} \frac{\partial \omega_i}{\partial V} = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} , \quad (6.7)$$

known as the **Grüneisen parameter**.

We now determine the average Grüneisen parameter

$$\gamma = \left(\sum_i \gamma_i C_i \right) / \left(\sum_i C_i \right) \quad (6.8)$$

and find that

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{3B} . \quad (6.9)$$

Since the bulk modulus is only weakly temperature dependent, the models assuming the constant Grüneisen parameter predict for the thermal expansion coefficient the same temperature variation as for the specific heat.

Finally, we note that the approximately linear-in-temperature increase of C_V at high temperatures is also a consequence of lattice anharmonicity.

[from F. Seitz, *Modern Theory of Solids*,
(McGraw-Hill, New York, 1940)]

