Физика твердого тела, 2008, том 50, вып. 10

Тепловой эффект Холла–Зенфтлебена

© Л.А. Максимов, Т.В. Хабарова

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

E-mail: frau_sych@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2007 г.)

Предсказан новый эффект — появление теплового потока, перпендикулярного градиенту температуры и магнитному полю, в твердых диэлектриках, в которых существуют размороженные вращательные степени свободы молекул. Развивается метод моментов, учитывающий процессы рассеяния фононов на молекулах с изменением их вращательного состояния.

Работа поддержана госконтрактом № 02.513.11.3256.

PACS: 66.70.+f, 72.10.Bg, 72.15.Gd, 72.20.Pa

1. Введение

Недавно [1,2] в ионном диэлектрике $Tb_3Ga_5O_{12}$ в присутствии магнитного поля был обнаружен тепловой поток, перпендикулярный градиенту температуры и полю. Явление родственно эффекту Ледюка–Риги в металлах, в которых тоже наблюдается компонента потока тепла, направленная по $[\mathbf{B}, \nabla T]$. Поскольку в диэлектриках нет свободных носителей заряда, физическая причина явления далека от механизмов эффектов Холла и Ледюка–Риги. В исследованиях [1,2] и теоретических работах [3,4] наблюдаемый эффект связывается со спин-орбитальным взаимодействием фононов и подмагниченных спинов парамагнитных ионов.

Однако есть другой механизм, который может привести к появлению поперечного теплового потока. В молекулярных газах — это анизотропное рассеяние молекул, вращательные моменты которых прецессируют во внешнем магнитном поле $\mathbf{B}$. Существование теплового потока, перпендикулярного градиенту температуры и полю, в молекулярных газах называется нечетным эффектом Зенфтлебена–Бинакера [5]. В настоящей работе этот эффект обобщается на случай молекулярных кристаллов, в которых молекулы, осциллирующие около узлов решетки, могут одновременно свободно вращаться, если температура выше температуры замораживания вращательных степеней свободы [6]. При этом, поскольку поступательное движение молекул в твердом теле отсутствует, прямой аналогии с классическим эффектом Зенфтлебена–Бинакера нет. Энергию в диэлектриках переносят фононы. Пусть в рассматриваемом твердом теле нет парамагнитных частиц и спин-орбитальный механизм влияния магнитного поля на теплопроводность отсутствует. Однако если вращательные моменты молекул этого тела могут свободно вращаться, то в магнитном поле эти моменты прецессируют. Прецессия влияет на вероятность анизотропного рассеяния фононов на несферических молекулах. Это должно привести к изменению потока энергии фононов, возникающего в присутствии градиента температуры, и к появлению зависимости тензора теплопроводности от магнитного поля:

$$\varkappa_{ik}(\mathbf{B}) = \varkappa_{ki}(-\mathbf{B}). \tag{1}$$

В настоящей работе предсказывается, что тепловой эффект Холла можно наблюдать не только в ионных, но и в молекулярных диэлектриках, в области температур, в которой вращательные степени молекул разморожены. Вращательные моменты $\mathbf{M}$ рассматриваются как классические векторы. (Более реалистический случай квантового вращения будет исследован отдельно). Рассматриваемое явление обусловлено корреляцией движения фононов и вращательных моментов и описывается совместной функцией распределения фононных и вращательных степеней свободы $f(\mathbf{p}, \mathbf{M})$. Корреляция существует, если рассеяние фононов на вращательных моментах анизотропно. Для оценки такой анизотропии следует решить механическую задачу о взаимодействии двух молекул, осциллирующих на соседних узлах.

Мы этого делать не станем, и при решении методом моментов соответствующего кинетического уравнения собственные значения оператора столкновений будем рассматривать как подгоночные параметры. Таким образом, в теории вместо одного обычного подгоночного параметра — времени релаксации фононов τ — вводятся три параметра: 1) обратное время жизни фононов, определяемое ангармонизмом или рассеянием на дефектах, $\Omega_0 = 1/\tau$; 2) частота столкновений фононов с молекулами, изменяющих вращательное состояние последних, $\Omega_1 = \lambda\Omega_0$ ($\lambda \ll 1$ — параметр несферичности); 3) частота прецессии $\omega_B = -\gamma B$ (γ — гиромагнитное отношение). В работе используются сферические координаты и система единиц, в которой $\hbar = 1$, $k_B = 1$.

Главным результатом настоящей работы является доказательство того, что нечетный эффект теплопроводности пропорционален

$$\varkappa_{ik}^{\mathrm{odd}}(\mathbf{B}) \sim \lambda^2(\omega_B/\Omega). \tag{2}$$

2. Кинетическое уравнение

Найдем влияние магнитного поля на теплопроводность кристалла с вращательными степенями свободы. Исследуем простую модель вещества, в которой все молекулы или их часть обладают вращательными моментами. Систему будем рассматривать как раствор из газа дебаевских фононов со спектром $\omega_p = cp$ (далее индекс p будем опускать) и расположенных в узлах решетки классических вращательных моментов $\mathbf{M}$ двухатомных молекул, не взаимодействующих друг с другом. (В отличие от задачи о теплопроводности в парамагнетике со спин-фононным взаимодействием [4] поляризация фононов здесь не играет роли и детализация свойств акустических фононов не имеет значения). Взаимодействие фононов и вращательных моментов мало, и в газовом приближении эволюцию системы будем описывать уравнением Больцмана [7] для совместной функции распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{M}, \mathbf{r})$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\mathbf{v}\,\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\right) + \frac{\partial \mathbf{r}_M}{\partial t}\,\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_M} + \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}\,\frac{\partial f}{\partial \mathbf{M}} + \mathrm{St} f = 0, \quad (3)$$

где $\mathbf{r}$, $\mathbf{v} = \partial\omega/\partial\mathbf{p}$ — координата и скорость фононов ($|\mathbf{v}| = c$). Если бы подсистема вращательных моментов могла перемещаться в пространстве как газ, следовало бы внести в левую часть (3) выражение $\frac{\partial \mathbf{r}_M}{\partial t}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_M}$, где $\mathbf{r}_M$ — координата точки, в которой расположен один из вращательных моментов. Но такое движение отсутствует, и $\partial\mathbf{r}_M/\partial t \equiv 0$. Четвертый член уравнения слева описывает прецессию вращательных моментов в магнитном поле ($\partial\mathbf{M}/\partial t = \gamma[\mathbf{MB}]$). В парамагнитном веществе существует смесь компонент с разными направлениями электронного спина. При этом интересующий нас нечетный эффект создает компонента, состоящая из молекул, у которых проекция спина на ось молекулы равна нулю. В непарамагнитном теле гиромагнитное отношение γ молекулы значительно меньше, но отлично от нуля из-за проскальзывания ядер относительно электронной оболочки [8]. Для простоты будем рассматривать случай непарамагнитных молекул. Далее в основном используется представление сферических координат, в котором оператор прецессии имеет максимально простой вид

$$\hat{\Omega}_B = \gamma[\mathbf{MB}]\,\frac{\partial}{\partial \mathbf{M}} = \omega_B\,\frac{\partial}{\partial \varphi_M},$$

$$\omega_B = -\gamma B, \quad \hat{\Omega}_B Y_{l_2 m_2}(\mathbf{M}) = i m_2 \omega_B Y_{l_2 m_2}(\mathbf{M}). \quad (4)$$

В состоянии термодинамического равновесия имеем

$$f^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{M}) = N^{(0)}(\mathbf{p})\varphi^{(0)}(\mathbf{M}), \quad (5)$$

где

$$N^{(0)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\exp(\omega/T) - 1}, \quad \varphi^{(0)}(\mathbf{M}) = \frac{1}{4\pi I T}\exp(-\varepsilon/T) \quad (6)$$

($\varepsilon = M^2/2I$ и I — энергия и момент инерции двухатомной молекулы). Число фононов задается температурой, а число вращательных моментов фиксировано и функция распределения $\phi^{(0)}(\mathbf{M})$ отнесена к одной молекуле. При решении стационарной задачи теплопроводности первый член в (3) отсутствует, а второй в линейном приближении по градиенту температуры равен

$$(\mathbf{v}\nabla) f^{(0)} = \big(\mathbf{v}\nabla N^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r})\big)\varphi^{(0)}$$

$$= (\mathbf{v}\nabla T)\,\frac{\omega}{T^2}\,N^{(0)}(N^{(0)} + 1)\varphi^{(0)} = f^{(0)}\mathbf{Q}\nabla T,$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{v}\,\frac{\omega}{T^2}\,(N^{(0)} + 1). \quad (7)$$

Вращательные моменты привязаны к решетке и не могут дать вклада в поток тепла, поэтому при взятии градиента пренебрегается пространственной неоднородностью $\phi^{(0)}$.

Представим функцию распределения в форме

$$f = f^{(0)}(1 + \boldsymbol{\chi}\nabla T). \quad (8)$$

В линейном приближении по ∇T интеграл столкновений выражается через линейный интегральный оператор

$$\mathrm{St} f = (\nabla T) f^{(0)}\hat{\Omega}\boldsymbol{\chi}, \quad (9)$$

который действует на $\boldsymbol{\chi}$. Положительно определенный эрмитов оператор столкновений $\hat{\Omega}$ полностью определен своими матричными элементами $\Omega_{ab} = \langle\psi_a^*\hat{\Omega}\psi_b\rangle$. Матричные элементы Ω_{ab} обладают свойствами

$$\langle\psi_a^*\hat{\Omega}\psi_b\rangle^* = \langle\psi_b^*\hat{\Omega}\psi_a\rangle = \langle(\hat{\Omega}\psi_a)\psi_b^*\rangle, \ \ \langle\psi_a^*\hat{\Omega}\psi_a\rangle \ge 0. \quad (10)$$

Как уже отмечалось во Введении, мы не выписываем явную зависимость сечения рассеяния фононов от $\mathbf{M}$ и применяем общепринятый в кинетике подход, при котором свойства рассеяния описываются феноменологически величинами Ω_{ab}: они предполагаются известными, т. е. фактически являются подгоночными параметрами. Таким образом, опуская в (3) производную по времени, используя (7), (4), (9) и сокращая на $f^{(0)}\nabla T$, получаем векторное интегродифференциальное уравнение

$$(\hat{\Omega} + \hat{\Omega}_B)\boldsymbol{\chi} + \mathbf{Q} = 0. \quad (11)$$

3. Решение методом моментов

Величина потока тепла и тензор теплопроводности в модели Дебая определяются формулой

$$q_i = \sum(\nu_i\omega) f = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3}\,\frac{d^3M}{M}\,(\nu_i\omega)(f^{(0)}\boldsymbol{\chi}\nabla T)$$

$$= -\varkappa_{ik}(\nabla T)_k, \quad \varkappa_{ik} = -\langle\nu_i\omega\chi_k\rangle, \quad (12)$$

где $\langle A\rangle \equiv \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3}\frac{d^3M}{M} f^{(0)}A$.

Итак, проблема сводится к решению векторного уравнения (11). Вектор-функцию $\boldsymbol{\chi}$ будем искать в форме разложения

$$\chi_i = \sum_a \chi_{ia}\psi_a(\mathbf{p}, \mathbf{M}) \quad (13)$$

по ортонормированным функциям $\psi_\alpha(\mathbf{p}, \mathbf{M})$: $\langle\psi_a^*\psi_b\rangle = \delta_{ab}$. Ортонормированные функции $\{\psi_\alpha\}$ удобно выбирать в форме суперпозиции произведений сферических полиномов, зависящих от направлений импульса $Y_{l_1m_1}(\mathbf{p})$ и вращательного момента $Y_{l_1m_1}(\mathbf{M})$,

$$\psi_{lml_1l_2n} \sim \sum_{m_1m_2} C^{1m}_{l_1m_1l_2m_2} Y_{l_1m_1}(\mathbf{p}) Y_{l_2m_2}(\mathbf{M}), \quad (14)$$

где $C^{1m}_{l_1m_1l_2m_2}$ — коэффициент Клебша–Кордона. Для краткости не выписываем явно нормировку и множители, содержащие скалярные полиномы от поступательной и вращательной энергий. Перевод от декартовых координат к сферическим осуществляется коэффициентами t_{im} ($t_{xm} = mi\sqrt{2\pi/3}$, $t_{ym} = \sqrt{2\pi/3}$, $m = \pm 1$):

$$Q_i = \sum_m t_{im} Q_{1m}, \ \varkappa_{ik} = -T\langle Q_i \chi_k \rangle = -\sum_m t^*_{im} t_{km} T \langle Q^*_{1m} \chi_{1m} \rangle. \quad (15)$$

В частности, недиагональный элемент тензора теплопроводности $\varkappa_{yx}$ пропорционален величине $\mathrm{Im}\langle \nu^*_{11} \omega \chi_{11} \rangle$. Он ответствен за поток тепла в направлении (y), перпендикулярном градиенту температуры (x) и магнитному полю (z). Для решения уравнения (11) в двухмоментном приближении в качестве первой функции из разложения (13), как обычно, примем волновую функцию, входящую в $\mathbf{Q}$, которая определяет неоднородность уравнения (11), т. е.

$$\psi_{1m10} = \nu_{1m} \omega. \quad (16)$$

В качестве второй функции примем функцию, имеющую вид вектор-функции, нечетной по импульсу и четной по $\mathbf{M}$. В декартовых координатах простейшим выражением, удовлетворяющим этому требованию, является $\mathbf{M}(\mathbf{pM})$ или в сферических координатах

$$\psi_{1m12} = \sum_{m_1m_2} C^{11}_{1m_12m_2} Y_{1m_1}(\mathbf{p}) Y_{2m_2}(\mathbf{M}). \quad (17)$$

Величину $\langle \nu^*_{11} \omega \chi_{11} \rangle$ легко найти, если при рассеянии фононов вероятность изменения вращательного состояния молекул мала (слабая несферичность).

Пусть в нулевом приближении оператор столкновений в представлении функций (14) сводится к одному времени релаксации

$$\hat{\Omega}^{(0)} \psi_n = \Omega_0 \psi_n, \quad \Omega_0 = 1/\tau, \quad (18)$$

а недиагональная часть $\lambda \hat{\Omega}^{(1)}$, пропорциональная малому параметру $(\lambda \ll 1)$, преобразует функции, зависящие только от импульса, в функции вида (14), зависящие от $\mathbf{M}$,

$$\hat{\Omega}^{(1)} \psi_{1m10} = \Omega_1 \psi_{1m12}. \quad (19)$$

Уравнение (11), которое перепишем в виде

$$(\hat{\Omega}^{(0)} + \lambda \hat{\Omega}^{(1)} + \hat{\Omega}_B) \chi_{11} + Q_{11} = 0, \quad (20)$$

решается разложением функции $\boldsymbol{\chi}$ по степеням λ. Определим оператор $\hat{K}$ выражением

$$\hat{K} = (\hat{\Omega}^{(0)} + \hat{\Omega}_B)^{-1}. \quad (21)$$

Уравнение (20) запишем в форме

$$(\hat{K}^{-1} + \lambda \hat{\Omega}^{(1)}) \chi_{11} + Q_{11} = 0 \quad (22)$$

и умножим на $\hat{K}$ слева, а затем — на $(1 + \lambda \hat{K} \hat{\Omega}^{(1)})^{-1}$. Отсюда находим

$$\chi_{11} = -(1 + \lambda \hat{K} \hat{\Omega}^{(1)})^{-1} \hat{K} Q_{11}$$
$$= -(1 - \lambda \hat{K} \hat{\Omega}^{(1)} + \lambda^2 \hat{K} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{K} \hat{\Omega}^{(1)} + \ldots) \hat{K} Q_{11}. \quad (23)$$

Искомая величина равна

$$\mathrm{Im}\langle \nu^*_{11} \omega \chi_{11} \rangle = -C^2$$
$$\times \mathrm{Im}\langle \nu^*_{11} \omega (1 - \lambda \hat{K} \hat{\Omega}^{(1)} + \lambda^2 \hat{K} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{K} \hat{\Omega}^{(1)} + \ldots) \hat{K} Q_{11} \rangle. \quad (24)$$

Поскольку функция Q_{11} не зависит от $\mathbf{M}$, оператор $\hat{\Omega}_B$ на нее не действует, и

$$\hat{K} Q_{11} = (\hat{\Omega}^{(0)})^{-1} Q_{11} = Q_{11}/\Omega_0. \quad (25)$$

В результате правая часть (24) принимает вид

$$-\mathrm{Im}\Big\langle \nu^*_{11} \omega \Big(1 - \lambda \frac{1}{\Omega_0} \hat{\Omega}^{(1)}$$
$$+ \lambda^2 \frac{1}{\Omega_0} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{K} \hat{\Omega}^{(1)} + \ldots \Big) Q_{11} \Big\rangle \frac{1}{\Omega_0}. \quad (26)$$

Первые два члена выражения дают нуль. Ненулевой вклад вносит член второго порядка по λ, и с точностью до численного множителя недиагональная часть тензора теплопроводности равна

$$\varkappa_{yx} \sim \frac{\lambda^2}{\Omega_0^2 T^2} \mathrm{Im}\langle (\nu^*_{11} \omega) \hat{\Omega}^{(1)} \hat{K} \hat{\Omega}^{(1)} (\nu^*_{11} \omega)(N^{(0)} + 1) \rangle. \quad (27)$$

Поскольку данный интеграл по частотам быстро сходится и при низких, и при высоких частотах, можно опустить множитель $(N^{(0)} + 1)$ и написать в компактной форме

$$\varkappa_{yx} \sim \frac{\lambda^2}{\Omega_0^2 T^2} \mathrm{Im}\langle P^* \hat{K} P \rangle, \quad (28)$$

где введена векторная функция $P = \hat{\Omega}^{(1)}(\nu_{11}\omega)$. В соответствии с (16) и (19) она записывается в виде

$$P = \Omega_1 \psi_{1m12}. \quad (29)$$

Чтобы вычислить матричный элемент $\langle P^* \hat{K} P \rangle$, необходимо найти функцию

$$F = \hat{K} P = (\hat{\Omega}^{(0)} + \hat{\Omega}_B)^{-1} P. \quad (30)$$

Для этого следует решить уравнение

$$\left(\hat{\Omega}^{(0)} + \omega_B \frac{\partial}{\partial \varphi_M} \right) F = \Omega_1 \sum_{m_1m_2} C^{11}_{1m_12m_2} Y_{1m_1}(\mathbf{p}) Y_{2m_2}(\mathbf{M}). \quad (31)$$

Решение ищем в форме

$$F = \sum_{m_1 m_2} F_{m_2} C^{11}_{1m_1 2m_2} Y_{1m_1}(\mathbf{p}) Y_{2m_2}(\mathbf{M}). \tag{32}$$

В приближении одного времени релаксации имеем $\hat{\Omega}^{(0)} F = \Omega_0 F$. Тогда

$$\left(\Omega_0 + \omega_B \frac{\partial}{\partial \varphi_M}\right) F = \sum_{m_1 m_2} (\Omega_0 + i m_2 \omega_B) F_{m_2} C^{11}_{1m_1 2m_2} \times Y_{1m_1}(\mathbf{p}) Y_{2m_2}(\mathbf{M}) = \Omega_1 \sum_{m_1 m_2} C^{11}_{1m_1 2m_2} Y_{1m_1}(\mathbf{p}) Y_{2m_2}(\mathbf{M}). \tag{33}$$

Отсюда получаем

$$F_{m_2} = \Omega_1 (\Omega_0 + i m_2 \omega_B)^{-1}, \tag{34}$$

и интересующая нас величина принимает вид

$$\varkappa_{yx} \sim \frac{\lambda^2}{\Omega_0^2 T^2} \operatorname{Im} \Big\langle \Big(\sum_{m_1 m_2} C^{11}_{1m_1 2m_2} Y_{1m_1}(\mathbf{p}) Y_{2m_2}(\mathbf{M}) \Big)^* \times \sum_{m_1 m_2} (\Omega_Q + i m_2 \omega_B)^{-1} C^{11}_{1m_1 2m_2} Y_{1m_1}(\mathbf{p}) Y_{2m_2}(\mathbf{M}) \Big\rangle. \tag{35}$$

После усреднения по $\mathbf{p}$ и $\mathbf{M}$ приходим к окончательному выражению

$$\varkappa_{yx} \sim \frac{\lambda^2 \Omega_1}{\Omega_0^2 T^2} \sum_{m_1 m_2} (C^{11}_{1m_1 2m_2})^2 \frac{m_2 \omega_B}{\Omega_0^2 + (m_2 \omega_B)^2}. \tag{36}$$

Видно, что поперечный поток тепла нечетен по полю и максимален, когда отношение $\xi = \omega_B / \Omega_0$ по порядку величины равно единице.

Здесь рассматривался случай непарамагнитных молекул. В твердом теле при достижимых полях, по-видимому, эффект много меньше своего максимального значения, и поперечный тепловой поток растет линейно с полем:

$$\varkappa_{yx} \sim \lambda^2 \omega_B \Omega_Q^{-4}. \tag{37}$$

Четный эффект в магнитном поле описывается действительной частью выражения, мнимая часть которого выписана в (35)

$$\varkappa_{xx} \sim \frac{\lambda^2 \Omega_1}{\Omega_0^2 T^2} \sum_{m_1 m_2} (C^{11}_{1m_1 2m_2})^2 \frac{\Omega_0}{\Omega_0^2 + (m_2 \omega_B)^2}. \tag{38}$$

4. Заключение

Четный и нечетный эффекты для газа экспериментально наблюдались многократно (см., например [5,9]). Для твердого тела с вращательными степенями свободы экспериментальное исследование влияния магнитного поля на теплопроводность пока не проводилось.

В настоящей работе показано, что в молекулярных кристаллах, в которых в широкой области температур существует квазисвободное вращение молекул, должен набюдаться нечетный по магнитному полю эффект теплопроводности, обусловленный появлением потока тепла, поперечного градиенту температуры. Этот эффект аналогичен эффекту Холла в металлах.

Список литературы

[1] C. Strohm, G.L.J.A. Rikken, P. Wyder. Phys. Rev. Lett. **95**, 155 901 (2005).

[2] А.В. Инюшкин, А.Н. Талденков. Письма в ЖЭТФ **86**, 436 (2007).

[3] L. Sheng, D.N. Sheng, C.S. Ting. Phys. Rev. Lett. **96**, 155 901 (2006).

[4] Yu. Kagan, L.A. Maksimov. ArXiv:0707.2565 (2007).

[5] L.J.F. Hermans, P.H. Fortuin, H.F.P. Knaap, J.J.M. Beenakker. Phys. Lett. **25** A, 81 (1967); Л.Л. Горелик, В.Г. Николаевский, В.В. Синицын. Письма в ЖЭТФ **4**, 456 (1966); Ю. Каган, Л.А. Максимов. ЖЭТФ **51**, 1893 (1966).

[6] Криокристаллы / Под ред. Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько. Наук. думка, Киев (1983).

[7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. М. (1969). Т. 10.

[8] Н. Рамзей. Молекулярные пучки. ИЛ, М. (1960).

[9] H. Senftleben. Phys. Z. **31**, 961 (1930).