Physik der Kondensierten Materie 1

Rudolf Gross

WS 2020/2021

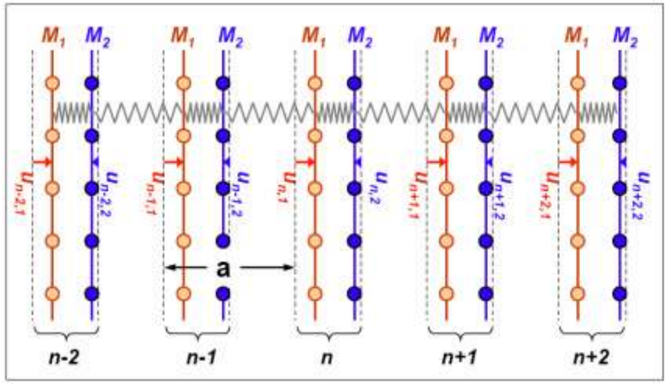
Teil 12

Vorlesungsstunde: 10.12.2020

Zusammenfassung: Teil 11, 08.12.2020/1

- ***longitudinale Schwingungen:*** *1D-System*, *zweiatomige Basis*

→ $1 \cdot r' = 2$, *nur NN-WW* → $m - n = p = 1$



$$M_1 \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} + f\,(2u_n - v_n - v_{n-1}) = 0 \qquad M_2 \frac{\partial^2 v_n}{\partial t^2} + f\,(2v_n - u_n - u_{n+1}) = 0$$

Lösung:

$$\omega^2 = f\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \pm \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2}$$

Dispersionsrelation

Grenzfälle:

- Rand der Brillouin-Zone, $q = \pi/a$:

$$\omega_-\left(\frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2f}{M_1}}, \qquad \omega_+\left(\frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2f}{M_2}}$$

- Zentrum der Brillouin-Zone, langwelliger Grenzfall, $q \to 0$:

$$\omega_+^2(q \to 0) \simeq 2f\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) - v_s^2 q^2$$

$$\omega_-^2(q \to 0) \simeq v_s^2 q^2, \qquad v_s^2 = \frac{a^2 f}{2(M_1 + M_2)}$$

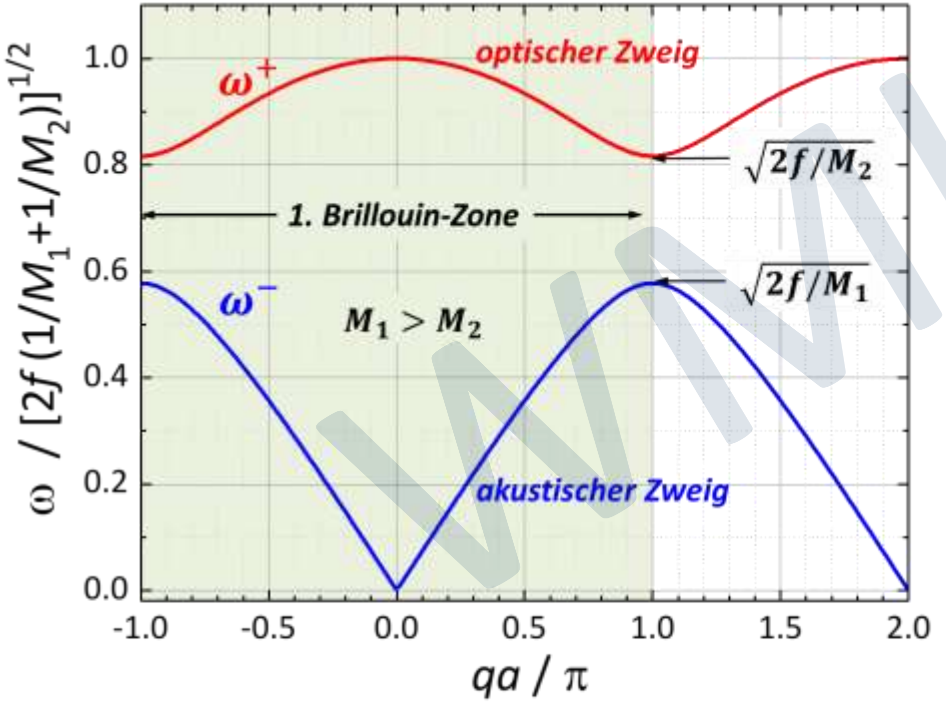
- $M_1 \gg M_2$:

$$\omega^2 \simeq \frac{f}{M_2} \pm \frac{f}{M_2}\left(1 - 4\frac{M_2}{M_1}\sin^2\frac{qa}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \simeq \frac{f}{M_2} \pm \frac{f}{M_2}\left(1 - 2\frac{M_2}{M_1}\sin^2\frac{qa}{2}\right)$$

$$\omega_+^2 \simeq \frac{2f}{M_2} - \frac{2f}{M_1}\sin^2\frac{qa}{2} \qquad \omega_-^2 \simeq \frac{2f}{M_1}\sin^2\frac{qa}{2}$$

zwei Lösungszweige $(\pm)$:

(i) akustischer Zweig, (ii) optischer Zweig



Zusammenfassung: Teil 11, 08.11.2020/2

- ***Amplitudenverhältnis für $q \to 0$***

$$\frac{A_1(0)/\sqrt{M_1}}{A_2(0)/\sqrt{M_2}} = -\frac{M_2}{M_1} \quad \text{für } \omega_+$$

→ gegenphasiges Schwingen:
optischer Zweig

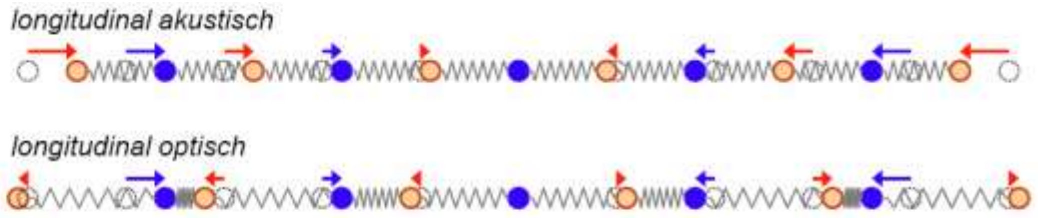
$$\frac{A_1(0)/\sqrt{M_1}}{A_2(0)/\sqrt{M_2}} = 1 \quad \text{für } \omega_-$$

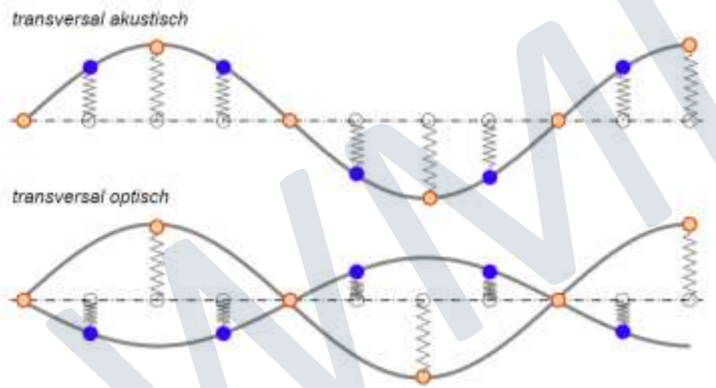
→ Schwingen in-Phase:
akustischer Zweig

- ***Zahl r der Phononenzweige für 3D-Festkörper mit r'-atomiger Basis: $r = 3r'$***

	einatomige Basis: $r' = 1$		mehratomige Basis: $r' > 1$	
akustische Phononen	1 longitud. Zweig: $\mathbf{u} \parallel \mathbf{q}$ 2 transv. Zweige: $\mathbf{u} \perp \mathbf{q}$	**3**	1 LA Zweig 2 TA Zweige	**3**
optische Phononen	(keine)	**0**	$(r'-1)$ LO Zweige $2(r'-1)$ TO Zweige	**$3r'$-3**

- ***Schwingungstypen:***





- ***Zustandsdichte im q-Raum***

reale Festkörper haben endliche Ausdehnung *L*

➔ Randbedingungen
➔ Auswahl von bestimmten Wellenvektoren **q**
➔ **insgesamt $3r'N = r \cdot N$ Schwingungsmoden**
$(N, r', r$ = Zahl der Gitterzellen, Basisatome, Phononen-Zweige)

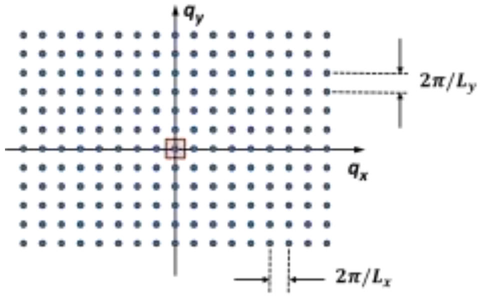
Zusammenfassung: Teil 11, 08.11.2020/3

- ***Zustandsdichte im q-Raum:***

1D-Zustandsdichte: $Z(q) = \dfrac{L}{(2\pi)^1}$

2D-Zustandsdichte: $Z(q) = \dfrac{A}{(2\pi)^2}$

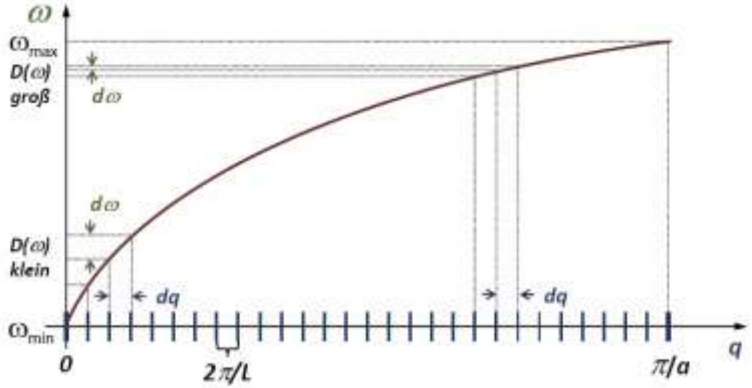
3D-Zustandsdichte: $Z(q) = \dfrac{V}{(2\pi)^3}$



- ***Zustandsdichte im ω - Raum***

überführen von $\sum_q \rightarrow \int d^3q \rightarrow \int d\omega$: $$\sum_{r,q} F[\omega_r(\mathbf{q})] = \sum_r \int_{1.\mathrm{BZ}} d^3q\, Z(\mathbf{q}) F[\omega_r(\mathbf{q})] = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} d\omega\, F(\omega) D(\omega)$$

$$\Rightarrow \quad D(\omega) = \sum_{\boldsymbol{r}} \int_{\mathbf{1.BZ}} d^3q\, Z(\mathbf{q})\, \delta[\omega - \omega_r(\mathbf{q})]$$



konstante Zustandsdichte im **q**-Raum wird durch nichtlineare $\omega(\mathbf{q})$-Relation in $D(\omega)$ übersetzt

Beispiel: nur ein Dispersionszweig ($r = 1$)

$$\int_{\omega(\mathbf{q})}^{\omega(\mathbf{q})+\Delta\omega(\mathbf{q})} D(\omega) d\omega \simeq D(\omega)\Delta\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{q}(\omega)}^{\mathbf{q}(\omega+\Delta\omega)} d^3q$$

$$d^3q = dS_q dq_\perp = dS_q \left(\frac{dq_\perp}{d\omega}\right) \Delta\omega$$

$$\boxed{D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega = const} \frac{dS_q}{|d\omega/dq_\perp|}}$$

- ***isotropes Medium mit einatomiger Basis***

(drei akustische Zweige: 1LA + 2TA, Annahme linearer Dispersion $\omega_\mathrm{L} = v_\mathrm{L} q;\ \ \omega_\mathrm{T} = v_\mathrm{T} q$)

$$D^{(3D)}(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_\mathrm{L}^3} + \frac{2}{v_\mathrm{T}^3}\right) \omega^2 \qquad D^{(2D)}(\omega) = \frac{A}{2\pi} \left(\frac{1}{v_\mathrm{L}^2} + \frac{1}{v_\mathrm{T}^2}\right) \omega^1 \qquad D^{(1D)}(\omega) = \frac{L}{2\pi} \frac{2}{v_\mathrm{L}} \omega^0$$

5.4 Quantisierung der Gitterschwinungen

- **Bisher**:
  - klassische Behandlung von Gitterschwingungen
    ➔ Dispersionsrelation $\omega_r(\mathbf{q})$ mit erlaubten Wellenvektoren $\mathbf{q}$
  - Kristall kann als Summe von harmonischen Oszillatoren aufgefasst werden (Normalmoden)

- **Jetzt:**
  - Anwendung des Quantenkonzepts auf Gitterschwingungen

5.4.1 Quantenkonzept

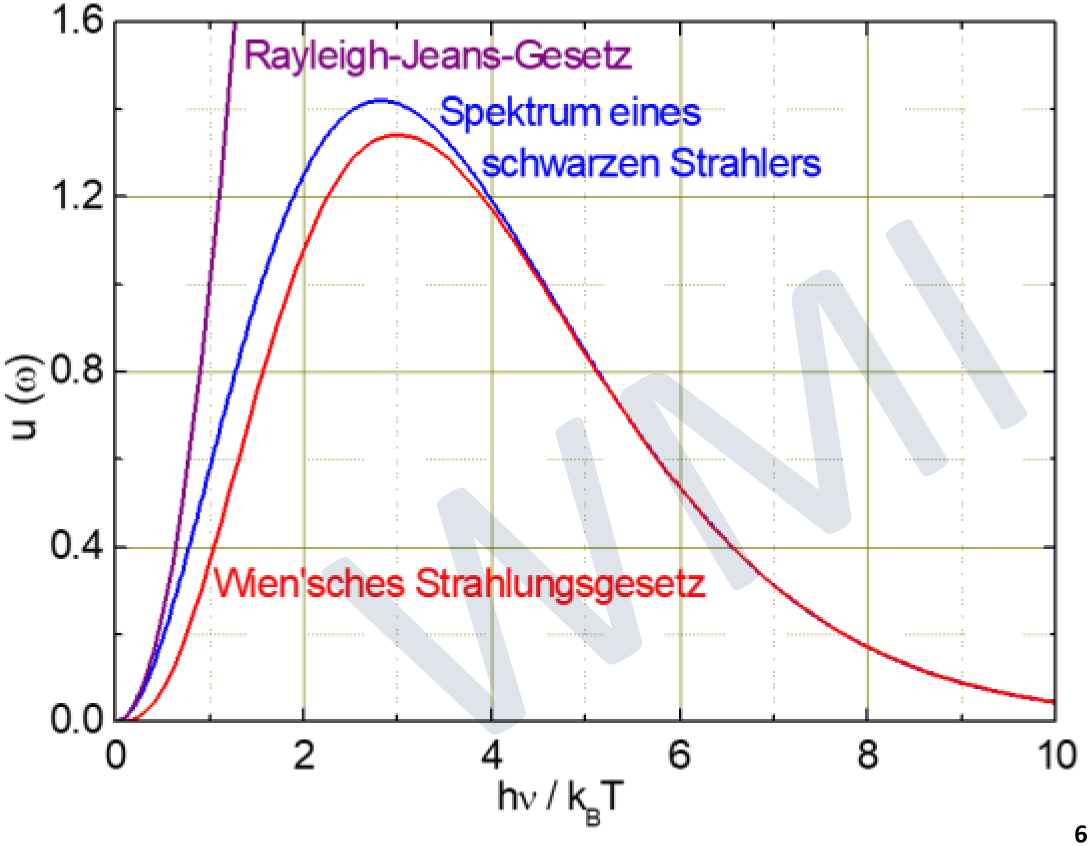
Max Karl Ernst Ludwig Planck
(1858 - 1947)

- **Max Planck (14. Dezember 1900):**
  - Frequenzspektrum von schwarzem Strahler nur dann erklärbar, wenn Strahlungsenergie in Portionen $\hbar\omega$ emittiert wird

  ➔ **Quanten der elektromagnetischen Strahlung: *Photonen***

$$u(\omega,T) = \frac{\hbar}{c^3\pi^2}\frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_\mathrm{B}T) - 1}$$

Plancksches Strahlungsgesetz:
$u(\omega,T)$: spektrale Energiedichte pro $d\omega$



- **Übertragung des Quantenkonzepts** auf Gitterschwingungen durch Einstein und Debye (um 1907)

  ➔ **Quanten des Auslenkungsfeldes: *Phononen***

5.4.2 Phononen

- **Quantentheorie für Gitterschwingungen** (siehe R. Gross, A. Marx, Festkörperphysik, Anhang und Theorievorlesung)
  - ➢ Einführung von Normalkoordinaten
  - ➢ Bewegungsgleichung von entkoppelten Oszillatoren
  - ➢ Eigenenergien der ***Normalschwingungen*** sind Eigenwerte von Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}^{\text{harm}} = \mathcal{T} + \mathcal{U}_{\text{el}}^{\text{harm}} = \sum_{n,\alpha} \frac{1}{2M_\alpha} P^2(\mathbf{r}_{n,\alpha}) + \mathcal{U}_{\text{el}}^{\text{harm}}$$

  - ➢ bei 1-atomiger Basis: $3N$ unabhängige Oszillatoren, die $3N$ klassischen Schwingungsmoden entsprechen

- **jeder Schwingungszustand der Frequenz $\omega_r(\mathbf{q})$ kann nur diskrete Energiewerte annehmen:**

$$\left(n_{\mathbf{q},r} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_r(\mathbf{q}) \qquad n_{\mathbf{q},r} = 0,1,2,3, \ldots$$

$n_{\mathbf{q},r}$ = Besetzungszahl

- **Gesamtenergie**

$$E = \sum_{\mathbf{q},r} \left(n_{\mathbf{q},r} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_r(\mathbf{q})$$

5.4.2 Phononen

- im Rahmen des Welle-Teilchen-Dualismus bezeichnen wir die **Normalmoden als Phononen**

Phononen sind die Quanten des Auslenkungsfeldes in einem Kristall. Sie können als Teilchen mit

Impuls $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{q}$ und Energie $E = \hbar\omega$

aufgefasst werden.

- unterschiedliche Besetzungszahlen $n_{\mathbf{q},r}$ entsprechen im klassischen Bild unterschiedlichen Schwingungsamplituden

  ➔ wir sagen, dass $n_{\mathbf{q},r}$ Phononen des Typs r mit Wellenvektor $\mathbf{q}$ angeregt sind

- im Gegensatz zu Photonen sind **Phononen keine fundamentalen Teilchen**

  ➔ Phononen sind Konsequenz der Einführung von Normalkoordinaten
  ➔ wir sprechen deshalb auch von **Quasiteilchen** mit **Quasiimpuls**

5.4.3 Impuls von Phononen

- **wir können Phononen formal den Impuls $\hbar\mathbf{q}$ zuordnen**
  ➔ praktisch bei Interpretation von Streuexperimenten

- **Frage**: Existiert dieser Impuls wirklich? Falls ja, was ist seine physikalische Bedeutung ?

- einfache Überlegung zeigt: Phononen können keinen wirklichen Impuls besitzen
  - ➢ Phonon-Koordinate enthält nur relative Atomkoordinaten $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$
  - ➢ nur uniforme Mode $\mathbf{q} = 0$ enthält Schwerpunktkoordinate $\frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$

- **Rechnung** (Kristall mit einem angeregten Phonon mit Wellenzahl q):

$$P = M\frac{d}{dt}\sum_{p=0}^{N-1} u_p(t)$$

mit $u_p(t) = A\, \mathrm{e}^{i(q\,pa-\omega t)}$

$$P = -i\omega MA\, e^{-i\omega t}\sum_{p=0}^{N-1} \mathrm{e}^{iq\,pa}$$

mit $x = \mathrm{e}^{iqa}$ folgt $\sum_{p=0}^{N-1} x^p = (1-x^N)/(1-x)$

$$P = -i\omega MA\, e^{-i\omega t}\frac{[1-\mathrm{e}^{iq\,Na}]}{[1-\mathrm{e}^{iqa}]}$$

mit $q = \pm\frac{2\pi}{L}n = \pm\frac{2\pi}{Na}n$ folgt $\mathrm{e}^{iq\,Na} = \mathrm{e}^{\pm i2\pi\,n} = 1$

Folge: $P = 0$ ➔ ***Phononen besitzen keinen wirklichen Impuls sondern nur einen Quasiimpuls!***

5.4.3 Impuls von Phononen

- **Noether-Theorem** (1918):

  Zu jeder kontinuierlichen Symmetrie eines physikalischen Systems gehört eine Erhaltungsgröße.

- **Impulserhaltung**:
  - Impulserhaltung ist mit ***kontinuierlicher Translationsinvarianz*** verbunden
  - Gitter besitzt aber nur ***diskrete Translationsinvarianz***

    ➔ abgeschwächte Form der Impulserhaltung

    ➔ Impulserhaltung bis auf reziproken Gittervektor (Zustände mit $\mathbf{q}$ und $\mathbf{q}+\mathbf{G}$ sind identisch!!)

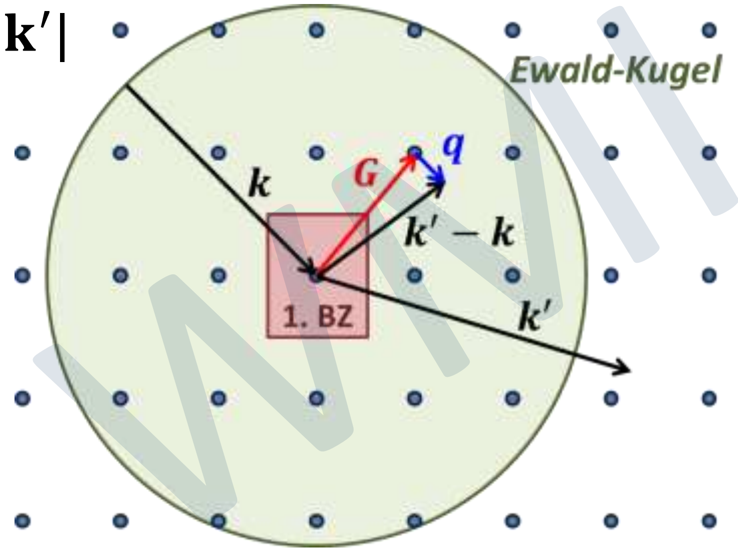
  → **bei diskreter Translationsinvarianz bleibt nur der Kristallimpuls $\hbar(\mathbf{q}+\mathbf{G})$ erhalten**

- **Impulserhaltung bei Streuexperiment mit Phononen:**

  (inelastische Streuung eines Teilchens mit Impuls $\mathbf{k}$ unter Vernichtung eines Phonons mit Wellenvektor $\mathbf{q}$ $\quad(|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}|)$

$$\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G}=\mathbf{k}' \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mathbf{k}'-\mathbf{k}=\mathbf{q}+\mathbf{G}}$$

$$|\mathbf{k}| \neq |\mathbf{k}'|$$



inelastische Streuung

- obwohl Phononen im Gegensatz zu Photonen keinen echten Impuls besitzen, verhalten sie sich in Streuprozessen formal so, als ob sie einen „**Quasiimpuls**" $\hbar\mathbf{q}$ hätten
- Impuls $\hbar\mathbf{k}$ des gestreuten Teilchens ändert sich, wenn ein Phonon erzeugt oder vernichtet wird ➔ **Impulsübertrag $\hbar(\mathbf{k}'-\mathbf{k})$ wird vom gesamten Kristallgitter aufgenommen**
- Energieänderung des gestreuten Teilchens geht in die Erzeugung/Vernichtung des Phonons ➔ wegen der riesigen Masse des Kristalls wird auf ihn keine Energie übertragen

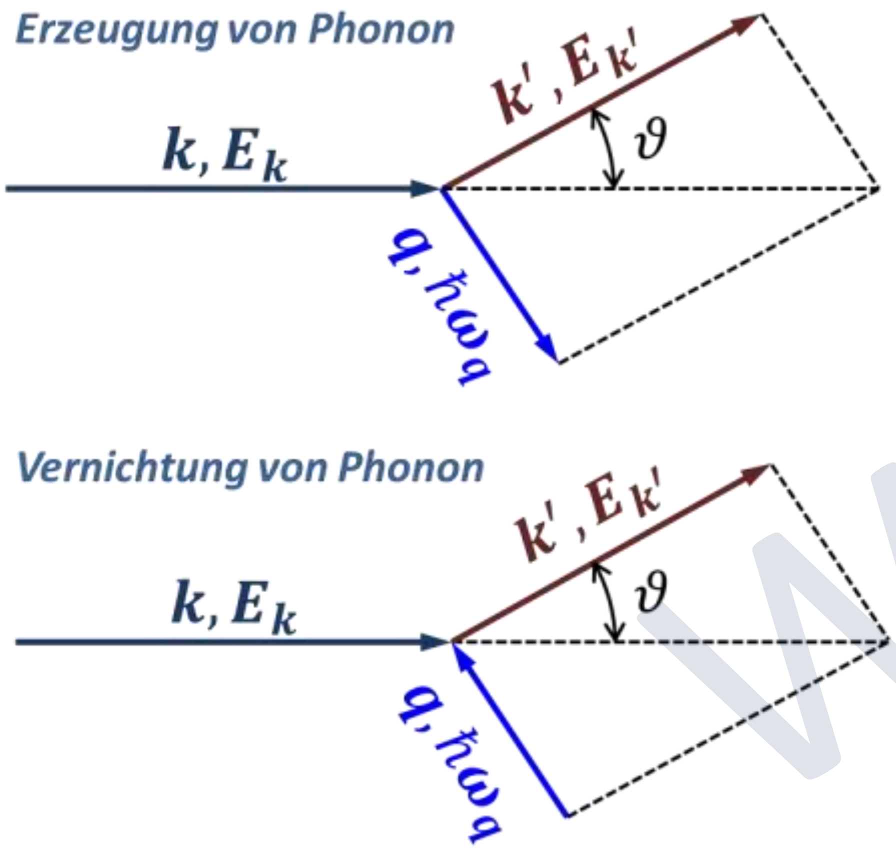
5.5 Experimentelle Methoden

- **Frage**: Wie messen wir die Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{q})$ von Phononen ?
- **Antwort**: inelastische Streuung von Teilchen an Kristallgitter, bei der Phonon erzeugt oder vernichtet wird

- **Energie und Impulserhaltung:**

$$E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}} = \pm\, \hbar\boldsymbol{\omega}_{\mathbf{q}}$$

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \pm\, \mathbf{q} + \mathbf{G}$$



$$E_{k'} = E_k - \hbar\omega_q$$

$$k' = k - q + G$$

$$G = 0$$

$$E_{k'} = E_k + \hbar\omega_q$$

$$k' = k + q + G$$

5.5 Experimentelle Methoden

- **mögliche Messsonden:** ***Photonen, Neutronen, Elektronen,…..***
- **Wichtig:** Unterschiedliche Messsonden haben unterschiedliche $E(k)$-Beziehungen:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2M_N}$$ **Neutronen**

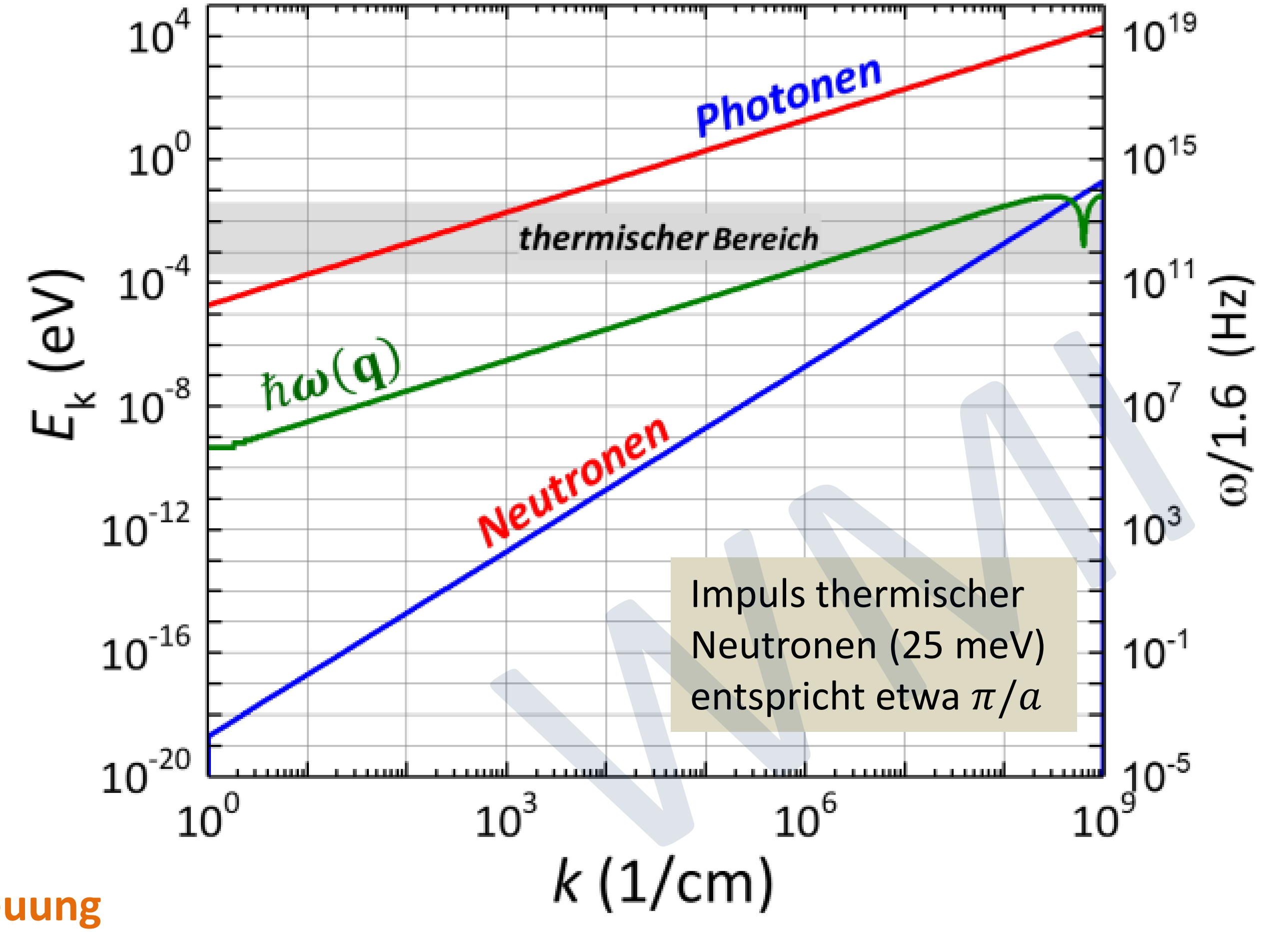
$$E(k) = \hbar k c$$ **Photonen**

- **notwendiger maximaler Impulsübertrag**:

$$\mathbf{\Delta k \simeq \pi/a \simeq 10^8 cm^{-1}}$$

  - **Photonen**:
    große Photonenenergie $E_\gamma > 1$ keV notwendig
    ➔ erfordert hohe relative Energieauflösung von $\Delta E/E \simeq 10^{-6}$
    ➔ möglich mit **Synchrotronstrahlungsquellen**
  - **Elektronen**:
    große Energie $E_{\mathrm{el}} \simeq 150$ eV notwendig, außerdem geringe Eindringtiefe

➔ **Methode der Wahl ist inelastische Neutronenstreuung**

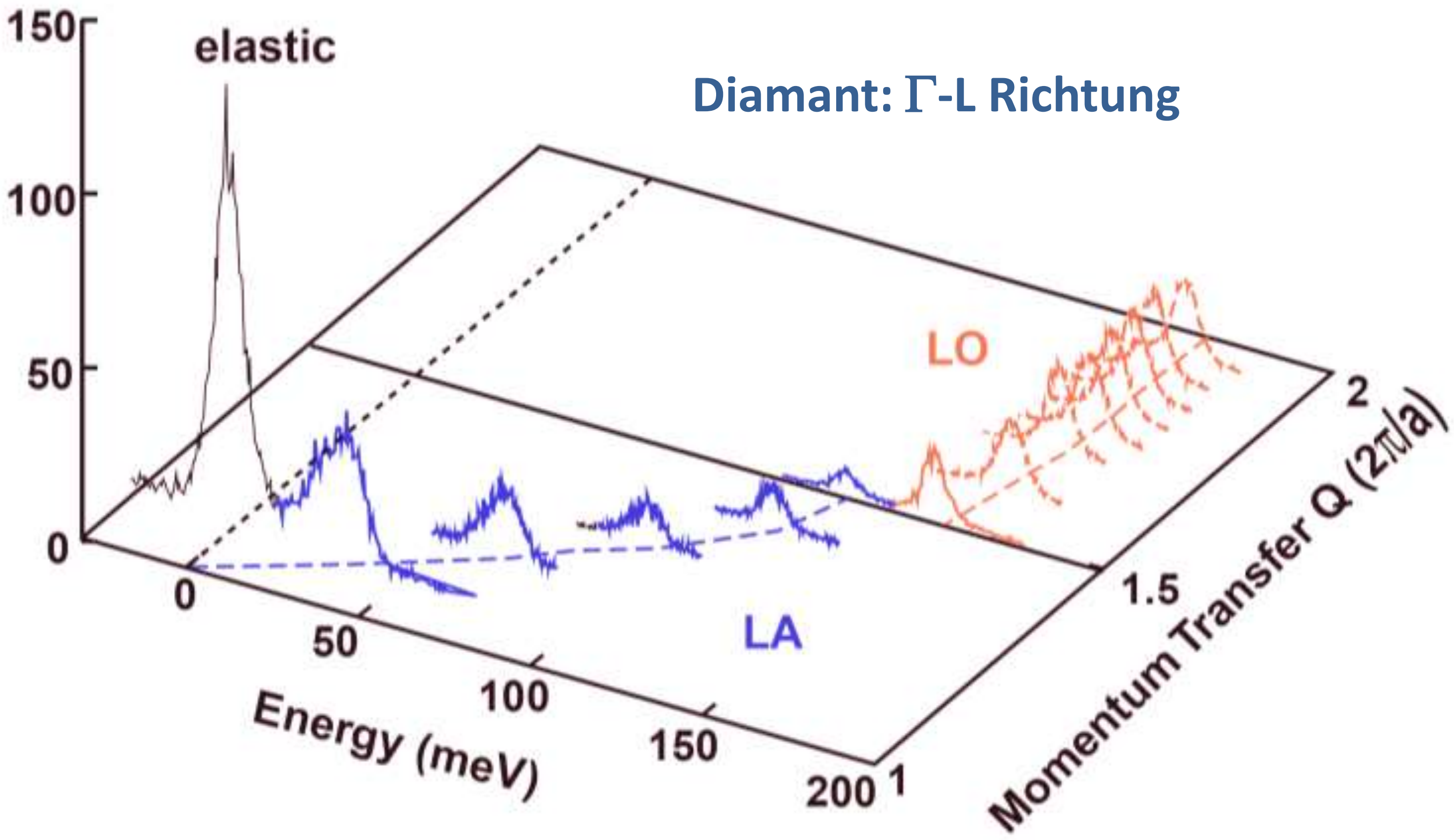


Impuls thermischer Neutronen (25 meV) entspricht etwa π/a

5.5 Experimentelle Methoden

- **inelastische Röntgenstreuung**

Diamant: Γ-L Richtung



Quelle: Argonne National Laboratory

- ➢ großer Impulsübertrag durch Röntgen-Photonen mit großem ω möglich:

  $k_{\mathrm{Photon}} = \frac{\omega}{c} \sim \frac{\pi}{a}$ für $\hbar\omega \sim 1 - 10$ keV

  trotz großem c, da ω sehr groß

- ➢ sehr kleine relative Energieänderung des Röntgenphotons ($\sim 1 - 10$ keV) wegen kleiner Phononenergie ($\lesssim 100$ meV)

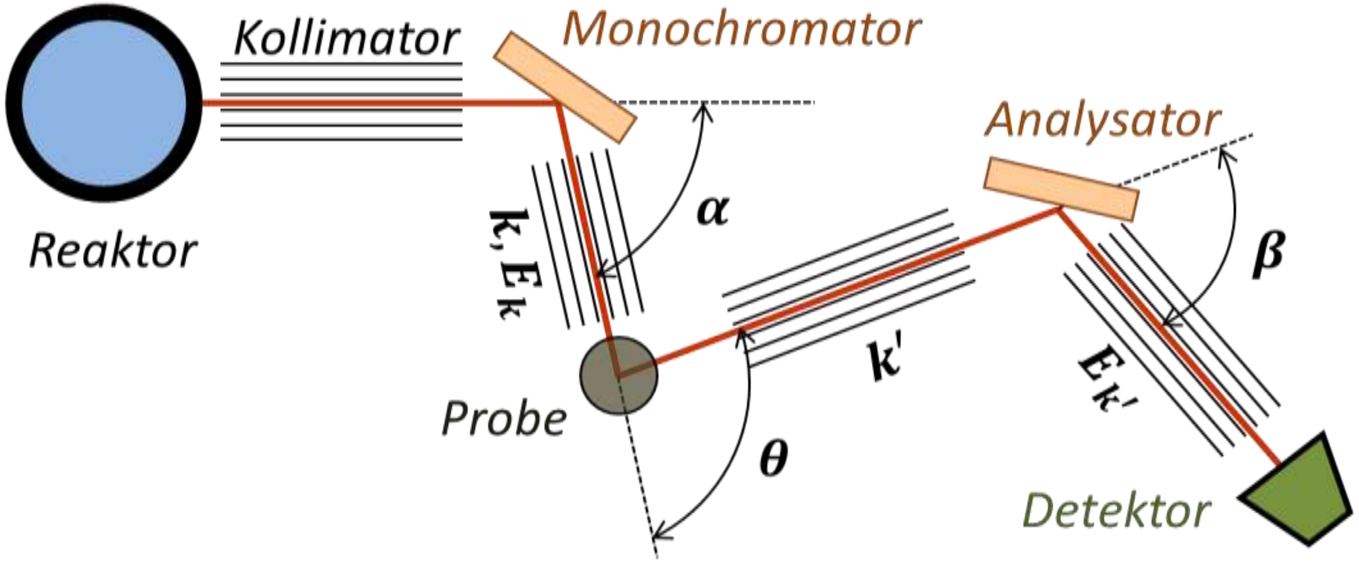
- ➢ erfordert:
  (i) monochromatisches Röntgenlicht
  (ii) hochauflösende Spektrometer

➔ **mit Synchrotrons kann sehr intensive, monochromatische Röntgenstrahlung erzeugt werden**

5.5.1 Inelastische Neutronenstreuung

- **Typischer experimenteller Aufbau**:

  Dreiachsenspektrometer (Nobelpreis für Physik (1994) an ***Bertram Brookhouse*** und ***Clifford Shull***)

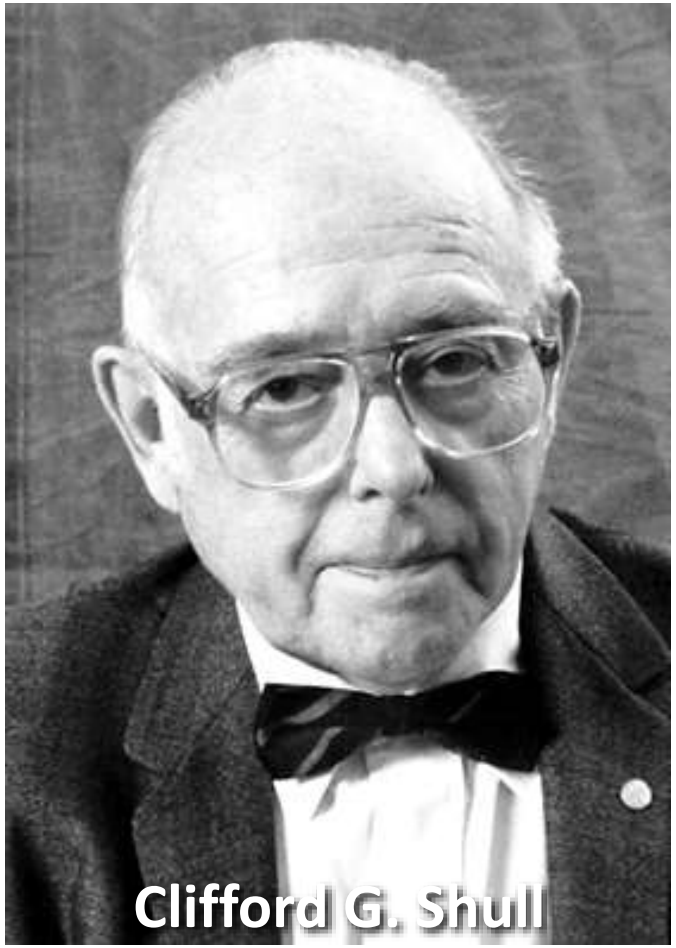


α: Selektion von E_k(Monochromator)
θ: Selektion von $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$
β: Selektion von $E_{k'}$ (Analysator)

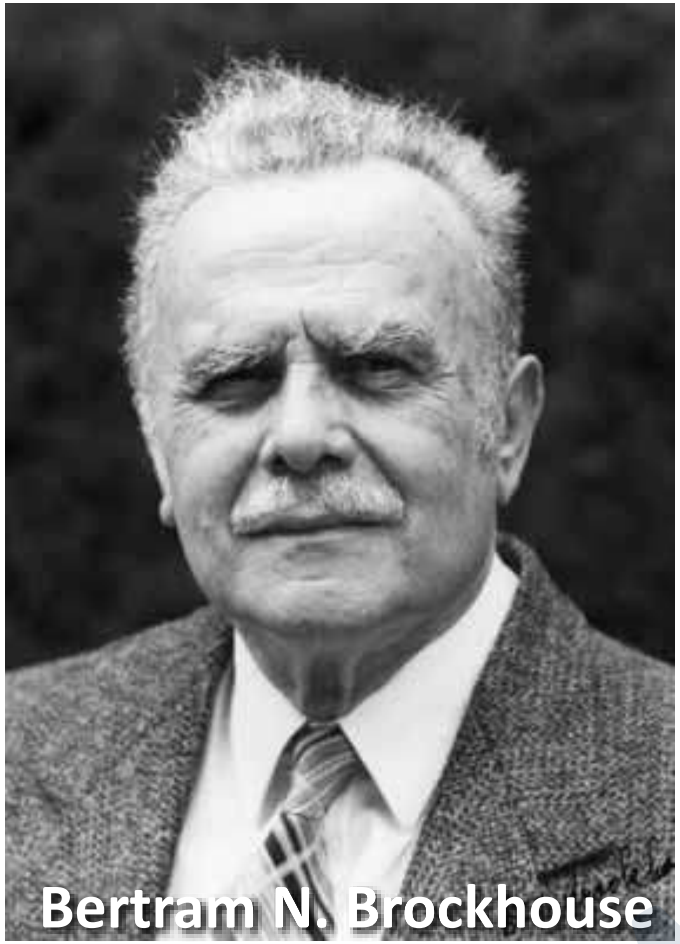
$$\pm\hbar\boldsymbol{\omega}_\mathbf{q} = \boldsymbol{E}_{\mathbf{k}'} - \boldsymbol{E}_\mathbf{k} = \frac{\hbar^2\left(\boldsymbol{k}'^2 - \boldsymbol{k}^2\right)}{2\boldsymbol{M}_N}$$ (Energieübertrag)

$$\pm\,\mathbf{q} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$ (Impulsübertrag)

5.5.1 Inelastische Neutronenstreuung



Clifford G. Shull



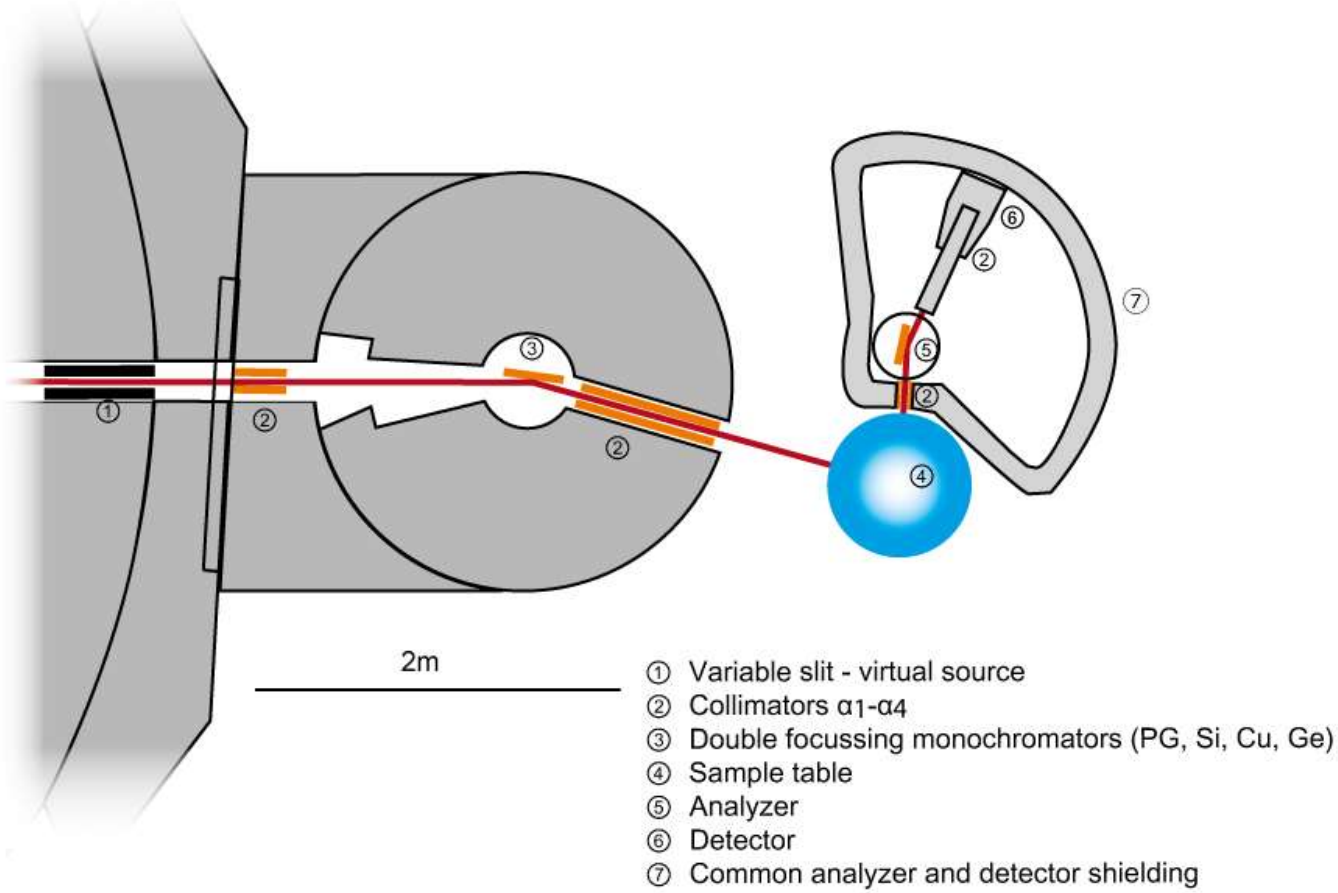
Bertram N. Brockhouse

Nobelpreis für Physik, 1994

… *für ihre Beiträge zur Entwicklung der Neutronenstreuung und -spektroskopie und deren Anwendung in der Festkörperphysik*

5.5.1 Inelastische Neutronenstreuung

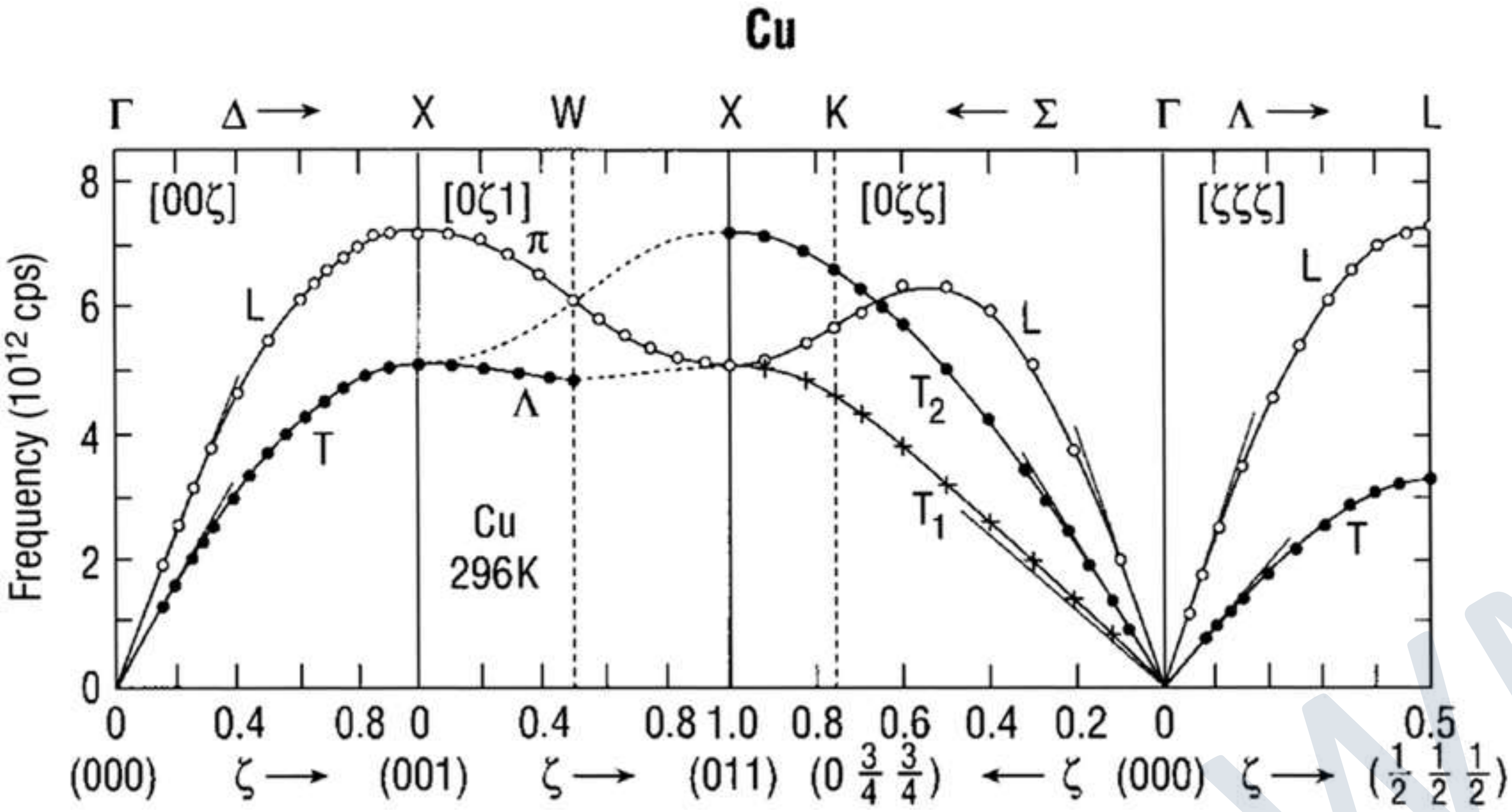
PUMA: Thermisches Dreiachsenspektrometer am Heinz Maier-Leibnitz Zentrum



① Variable slit - virtual source
② Collimators α1-α4
③ Double focussing monochromators (PG, Si, Cu, Ge)
④ Sample table
⑤ Analyzer
⑥ Detector
⑦ Common analyzer and detector shielding

5.5.1 Inelastische Neutronenstreuung

Dispersionsrelation der Phononen in Cu gemessen mit inelastischer Neutronenstreuung



R. M. Kicklow, G. Gilat, H. G. Smith, L. J. Raubenheimer, and M. K. Wilkinson, Phys. Rev. **164**, 922 (1967).

5.5.2 Inelastische Lichtstreuung

- **Problem**: Impulsübertrag von Licht ist sehr klein

Impuls von Photonen: $\omega = c\,k \rightarrow k = \frac{\omega}{c}$

sichtbarer Bereich: $k = \frac{2\pi}{\lambda} \simeq \frac{6}{600\ \mathrm{nm}} \simeq \frac{1}{10^{-5}\ \mathrm{cm}} \simeq \mathbf{10^5\ 1/cm}$

Rand der 1. BZ:

$q = \frac{\pi}{a} \sim \frac{1}{10^{-8}\ \mathrm{cm}} \sim \mathbf{10^8\ 1/cm}$

- **Impulsübertrag von Photonen im sichtbaren Bereich**

  - Photonen: $\nu = 10^{15} - 10^{16}$ Hz
  - Phononen: $\omega_{\max}/2\pi \simeq 10^{14}$ Hz

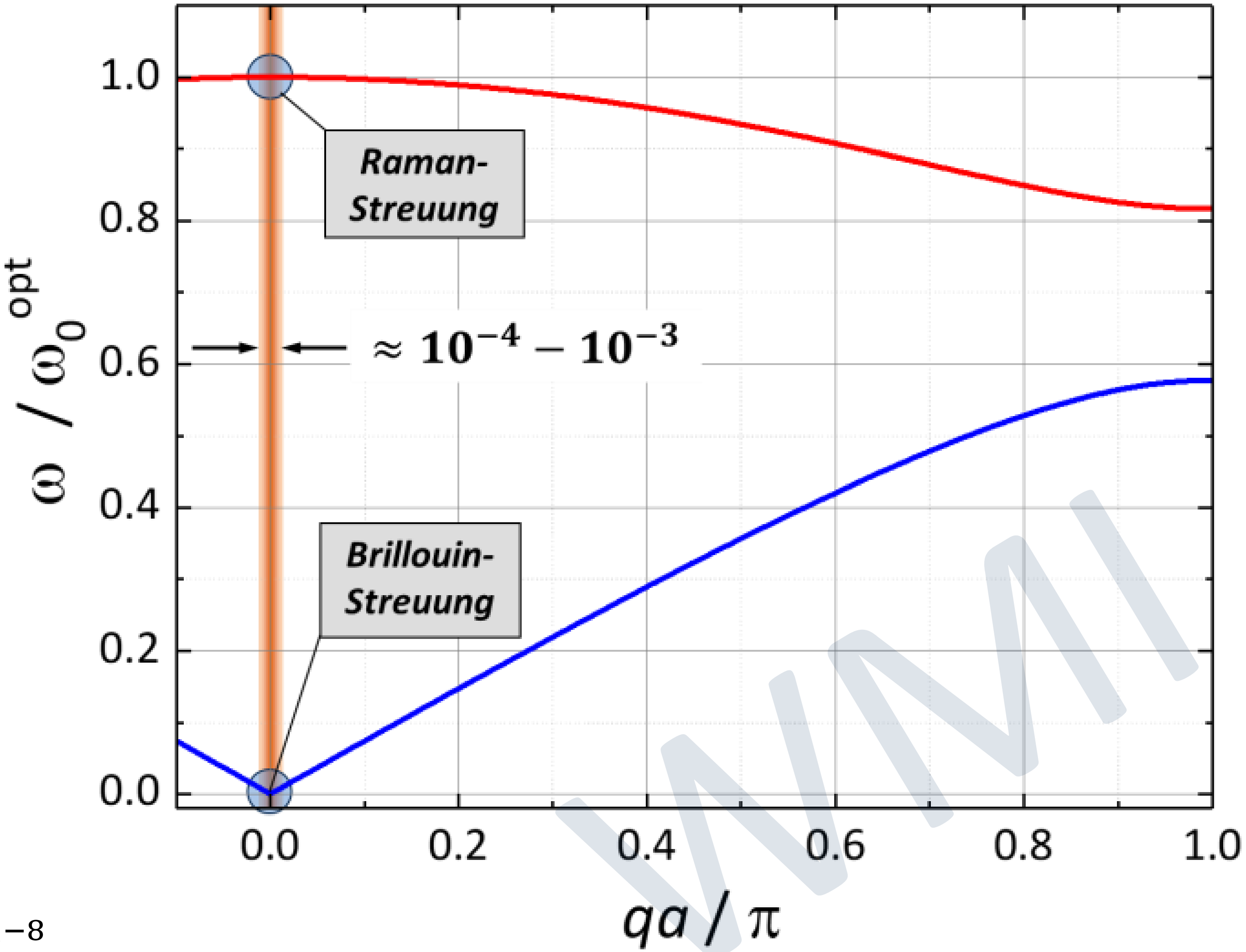
➔ Frequenzverschiebung $\sim 1 - 10\ \%$

➔ Impulsübertrag $\Delta k = k' - k \sim 0.01\ - 0.1\ \nu/c \sim 10^{-3} - 10^{-4}\ \text{Å}^{-1} \Rightarrow \Delta k \ll \pi/a$ (Ausdehnung der 1. BZ)

➔ **die inelastische Lichtstreuung mit sichtbarem Licht ist beschränkt auf das Zentrum der 1. Brillouin-Zone: $q \simeq 0$**

5.5.2 Inelastische Lichtstreuung

- **Raman-Streuung:**
  - inelastische Lichtstreuung an optischen Phononen
    ➔ moderate Energieauflösung notwendig, da $\omega(q \simeq 0)$ hoch
- **Brillouin-Streuung**:
  - inelastische Lichtstreuung an akustischen Phononen
    ➔ hohe Energieauflösung notwendig, da $\omega(q \simeq 0)$ klein



- **Lichtquellen**:
  - Laser
    Streuintensität $\propto \nu^4$ → kurzwellige Laser (gilt nur für $\nu \gg \omega$)
  - hochauflösende Spektrometer: $\Delta\nu/\nu \simeq 10^{-8}$

5.5.2 Inelastische Lichtstreuung

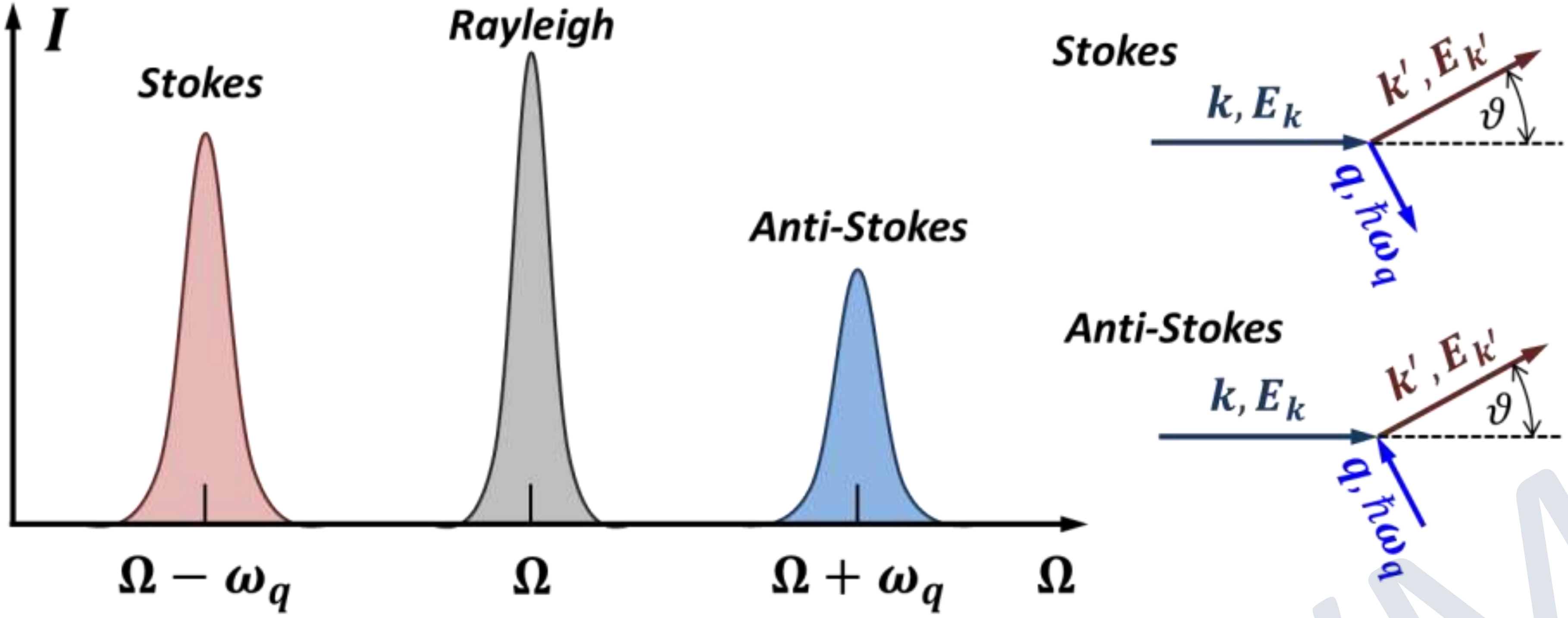
Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1988 – 1970)

Nobelpreis für Physik 1930:

„für seine Arbeiten über die Streuung des Lichtes und die Entdeckung des nach ihm benannten Effekts“ (Raman-Streuung)

5.5.2 Inelastische Lichtstreuung

- **Stokes- und Anti-Stokes-Linie**



Phonon-Erzeugung

elastische Streuung

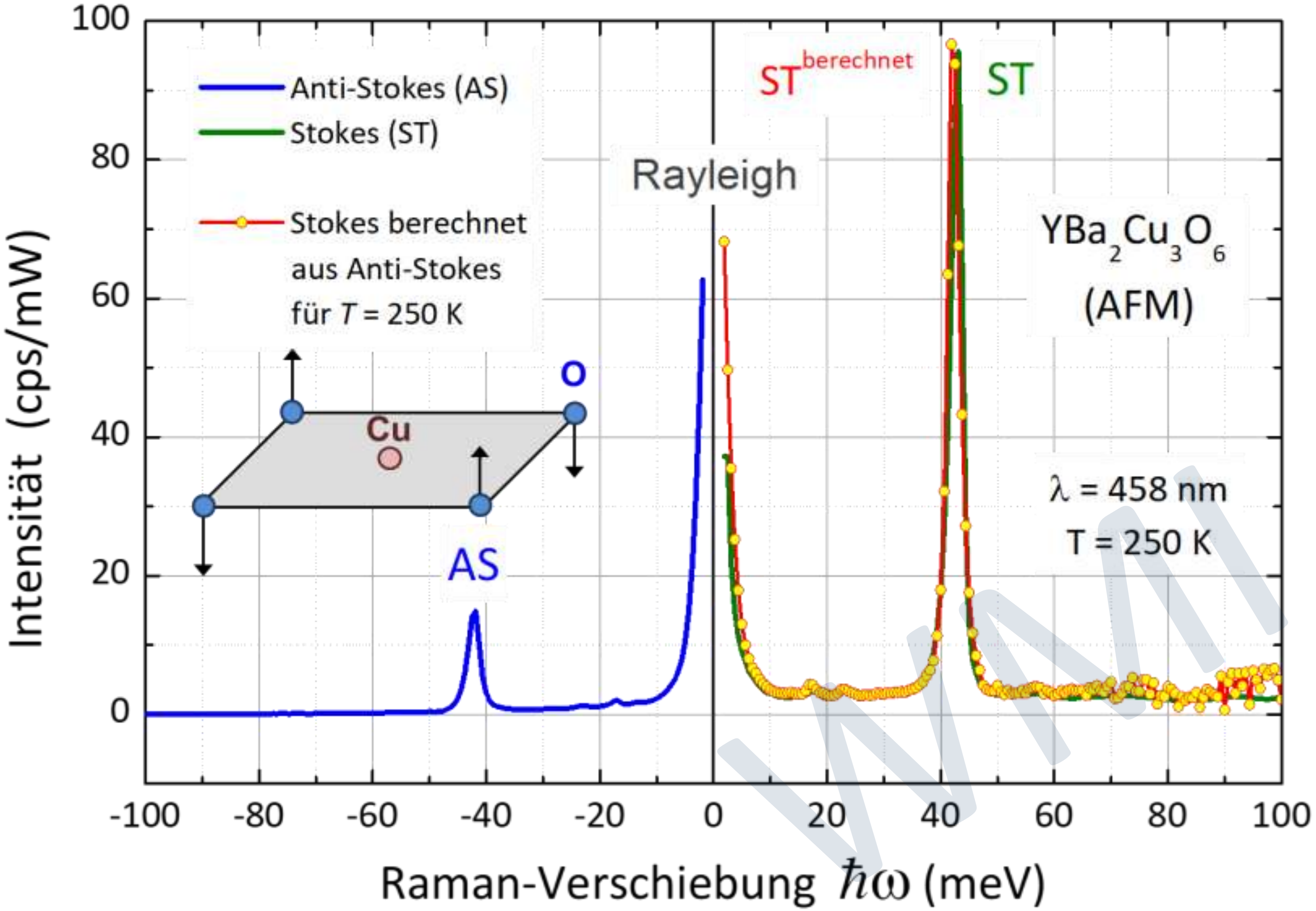
Phonon-Vernichtung

$$\frac{I\left(\Omega+\omega_q\right)}{I\left(\Omega-\omega_q\right)} = \frac{\langle n_q \rangle}{\langle n_q+1 \rangle} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_q}{k_\mathrm{B}T}\right)$$

5.5.2 Inelastische Lichtstreuung

- **Beispiel:**

  Raman-Streuung an **Hochtemperatur-Supraleiter** (WMI)



6 Thermische Eigenschaften des Kristallgitters

- **Diskussion der mit den Phononen verbundenen thermischen Festkörpereigenschaften**

zunächst noch vollkommene ***Vernachlässigung des Elektronensystems***

→ nachfolgende Diskussion relevant für Isolatoren

- **Wichtige thermische Eigenschaften des Kristallgitters:**
  - **i. spezifische Wärme**
  - **ii. thermische Ausdehnung**
  - **iii. Wärmeleitfähigkeit**

6.1 Spezifische Wärme

6.1.1 Definition der Wärmekapazität und der spezifischen Wärme

- Wärmekapazität

$$C \equiv \frac{\text{zugeführte Wärmemenge}}{\text{Temperaturerhöhung}} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}\right]$$

- Wärmekapazität pro Stoffmenge 1 mol ➔ molare Wärmekapazität

$$c^{\text{mol}} \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot \text{mol}} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K} \cdot \mathrm{mol}}\right]$$

- Wärmekapazität pro Masse bzw. Volumen ➔ spezifische Wärmekapazität

$$c^{\text{mass}} \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot \text{Masse}} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K} \cdot \mathrm{kg}}\right] \qquad c^{\text{vol}} \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot \text{Volumen}} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K} \cdot \mathrm{m}^3}\right]$$

die hochgestellten Indizes werden meist weggelassen!

6.1.1 Definition der spezifischen Wärme

- **Zusammenhang von Wärmekapazität und innerer Energie folgt aus 1. Hauptsatz**

$$\boldsymbol{dQ = dU - dW = dU + pdV}$$

zugeführte Wärmemenge

Änderung der inneren Energie

am System geleistete Arbeit

- **Wärmekapazität bei konstantem Volumen und konstantem Druck**

$$C_V = \frac{\partial Q}{\partial T}\bigg|_V = \frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_V \qquad C_p = \frac{\partial Q}{\partial T}\bigg|_p$$

Wichtig: es gilt $C_p \geq C_V$, da für $p = const.$ ein Teil der zugeführten Wärmemenge für die Volumenausdehnungsarbeit aufgebraucht wird

ohne Herleitung:

$C_p - C_V = TV\,\alpha_V^2 B$ $\qquad$ α_V = Volumenausdehnungskoeffizient, B = Bulkmodul

typischerweise ist $C_p - C_V \ll C_p$, so dass oft nicht genau zwischen beiden Größen unterschieden wird

6.1.2 Klassische Diskussion von C_V

- **Beschreibung des Kristallgitters mit einem System aus $3r'N$ wechselwirkungsfreien Schwingungsmoden**

N = Zahl der Gitterzellen, r' = Zahl der Basisatome in Gitterzelle, 3 = räumliche Dimension

- **Gleichverteilungssatz der klassischen Thermodynamik** (Herleitung: R. Gross, A. Marx, Festkörperphysik, 3. Auflage, S. 216)

jeder Schwingungsmode kann $\frac{1}{2}k_\mathrm{B}T$ für ihre mittlere kinetische und potentielle Energie zugeordnet werden ($\frac{1}{2}k_\mathrm{B}T$ pro Freiheitsgrad)

$$U = U^\mathrm{eq} + \underbrace{3r'N}_{\text{\# Schwingungsmoden}} \cdot 2 \cdot \frac{1}{2}k_\mathrm{B}T = U^\mathrm{eq} + 3r'Nk_\mathrm{B}T$$

kinetische und potentielle Energie

$$\Rightarrow \boxed{C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = 3r'Nk_\mathrm{B}}$$

Gesetz von Dulong und Petit

– mit Avogadro-Konstante $N_A = 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ folgt $N = \nu N_A$ (ν = Molzahl) und damit:

$$c^\mathrm{mol} = 3r'N_A\,k_\mathrm{B} = 3r'\,R = 3r' \cdot 8.31\ \mathrm{J/mol \cdot K}$$

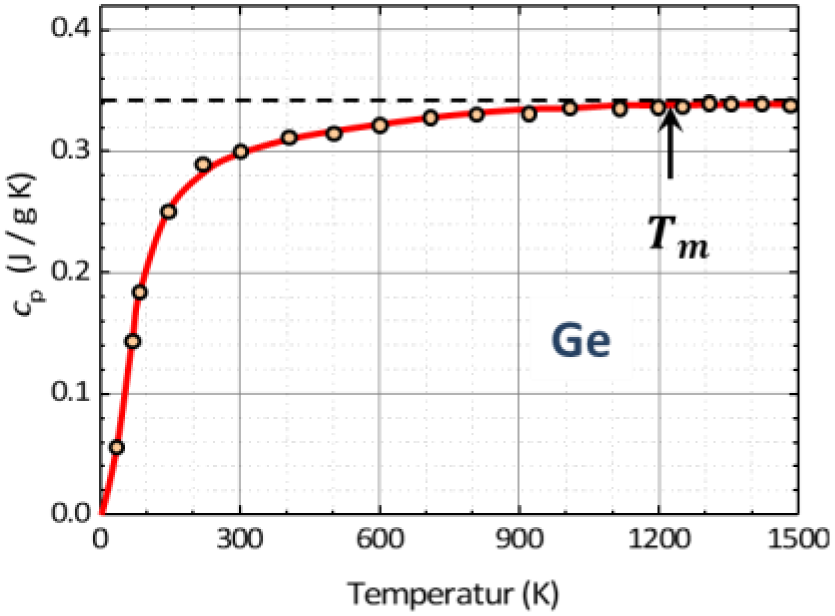
$$R = 8.314\ \mathrm{J/mol \cdot K}$$

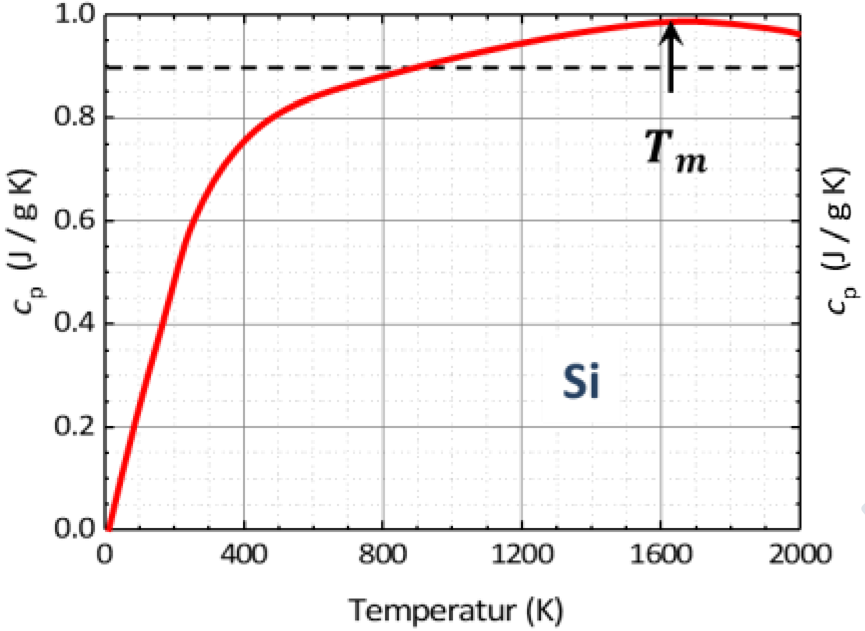
allgemeine Gaskonstante

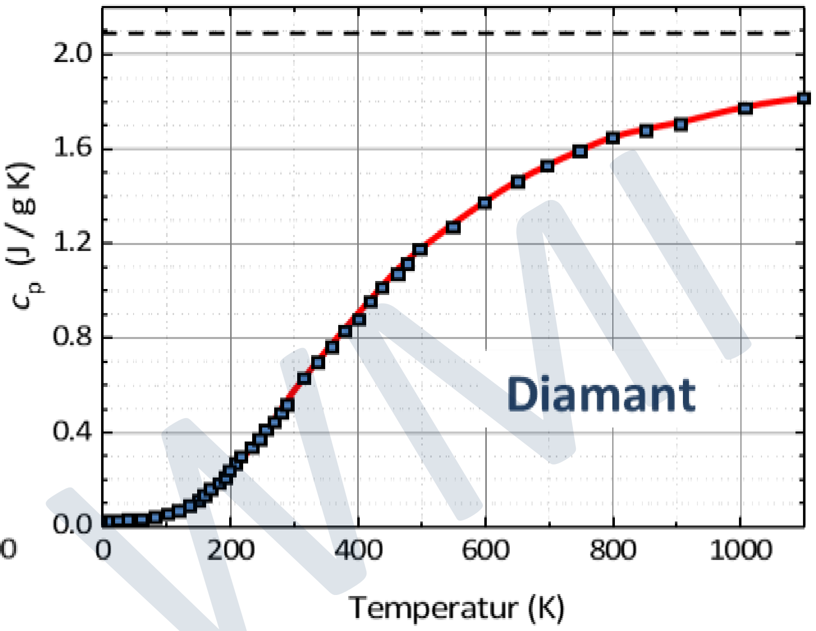
gilt nur im Hookeschen Bereich, da sonst Schwingungsmoden nicht wechselwirkungsfrei
→ ***anharmonische Effekte***

6.1.2 Klassische Diskussion von C_V

- **Experimentelle Befunde**:
  i. gemessener Wert c_p nähert sich für hohe T Dulong-Petit-Wert an, liegt aber meist etwas darüber, da Dulong-Petit-Wert ja c_V darstellt
  ii. bei tiefen T ist das klassische Ergebnis völlig falsch ➔ ***klassische Betrachtung hier unzulänglich***
  ➔ ***quantenmechanische Diskussion notwendig***







Zusammenfassung: Teil 12, 10.12.2020/1

- ***Phononen:*** $p = \hbar q \quad E = \hbar\omega$

Phononen sind die Quanten des Auslenkungsfeldes in einem Kristall. Sie können als Teilchen mit Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ und Energie $E = \hbar\omega$ aufgefasst werden.

- ***Gesamtenergie des Phononensystems***

$$E = \sum_{\mathbf{q},r} \left(n_{\mathbf{q},r} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_r(\mathbf{q}) \qquad n_{\mathbf{q},r} = \text{Besetzungszahl (Bose-Einstein-Statistik)}$$

- ***Impuls von Phononen***

Phononen besitzen keinen wirklichen Impuls → **Quasi-Impuls $\hbar q$**

Impuls- und Energieerhaltung bei Streuprozessen:

$$\mathbf{E_{k'}} - \mathbf{E_k} = \pm\, \hbar\boldsymbol{\omega}_\mathbf{q}$$
$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \pm\, \mathbf{q} + \mathbf{G}$$

keine kontinuierliche sondern nur diskrete Translationsinvarianz

Impulsübertrag $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ des gestreuten Teilchens wird vom gesamten FK aufgenommen, der Energieübertrag auf den FK ist allerdings wegen seiner riesigen Masse verschwindend klein

- ***experimentelle Bestimmung der Phononendispersionsrelation***

  - ***inelastische Neutronenstreuung:*** 3-Achsen-Spektrometer (Nobelpreis für Physik 1994)
    → Impuls thermischer Neutronen (25 meV) entspricht etwa π/a

  - ***inelastische Lichtstreuung***: (i) Brillouin-Streuung (an akustische Phononen)
    (ii) Raman-Streuung (an optische Phononen)
    → geringer Impulsübertrag durch Photonen (sichtbarer Bereich):

$$k_{\text{Photon}} = \frac{\omega}{c} \sim 10^5 \frac{1}{\text{cm}} \ll \frac{\pi}{a} \sim 10^8 \frac{1}{\text{cm}}, \text{ da } c \text{ sehr groß ist}$$

→ Zugang nur zum Zentrum der Brillouin-Zone

Zusammenfassung: Teil 12, 10.12.2020/2

- ***inelastische Röntgenstreuung***:

  → großer Impulsübertrag durch Röntgen-Photonen möglich bei großem ω:

  $$k_{\text{Photon}} = \frac{\omega}{c} \sim \frac{\pi}{a} \text{ für } \hbar\omega \sim 1-10 \text{ keV trotz großem } c\text{, da } \omega \text{ sehr groß}$$

  → relative Energieänderung des Röntgenphotons ($\sim 1-10$ keV) klein wegen kleiner Phononenenergie ($\lesssim 10-100$ meV)

  → erfordert: (i) ***monochromatisches Röntgenlicht***
  (ii) ***hochauflösende Spektrometer***

- ***Wärmekapazität des Kristallgitters***

$$C \equiv \frac{\text{zugeführte Wärmemenge}}{\text{Temperaturerhöhung}} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right] \xrightarrow{dQ = dU - dW = dU + pdV} \quad C_V = \left.\frac{\partial Q}{\partial T}\right|_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \qquad C_p = \left.\frac{\partial Q}{\partial T}\right|_p$$

- molare Wärmekapazität

$$c^{\text{mol}} \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot \text{mol}} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$$

- spezifische Wärmekapazität

$$c^{\text{mass}} \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot \text{Masse}} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kg}}\right] \qquad c^{\text{vol}} \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot \text{Volumen}} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{m}^3}\right]$$

- ***Wärmekapazität des Kristallgitters (Basis mit r' Atomen → $3r'N$ wechselwirkungsfreie Schwingungsmoden)***

  - ***klassische Berechnung*** von U → Gleichverteilungssatz, $\frac{1}{2}k_BT$ pro Freiheitsgrad

$$U = U^{\text{eq}} + \underbrace{3r'N}_{\text{\# Schwingungsmoden}} \cdot \underset{\text{kinetische und potentielle Energie}}{2} \cdot \frac{1}{2} k_B T = U^{\text{eq}} + 3r'Nk_BT \Longrightarrow C_V = 3r'Nk_B$$

Gesetz von Dulong und Petit

$$c^{\text{mol}} = 3r'N_A\, k_B = 3r'\, R = 3r' \cdot 8.31\ \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

R = allegemeine Gaskonstante