



Physik der Kondensierten Materie 1

**Rudolf Gross
WS 2020/2021
Teil 13**

Vorlesungsstunde: 15.12.2020

Zusammenfassung: Teil 12, 10.12.2020/1

- **Phononen:** $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{q}$ $E = \hbar \omega$

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**

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

- **Impuls von Phononen**

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

Impuls- und Energieerhaltung bei Streuprozessen:

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}} &= \pm \hbar \omega_{\mathbf{q}} \\ \mathbf{k}' - \mathbf{k} &= \pm \mathbf{q} + \mathbf{G} \end{aligned}$$

keine kontinuierliche
sondern nur diskrete
Translationsinvarianz

Impulsübertrag $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ des gestreuten Teilchens wird vom gesamten Festkörper 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 $q = \pi/a$ an Rand der 1. Brillouin-Zone

- **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

- **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 ($\sim 1 - 10 \text{ keV}$) klein wegen kleiner Phononenenergie ($\leq 10 - 100 \text{ meV}$)

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

• **Wärmekapazität des Kristallgitters**

$$C \equiv \frac{\text{zugeführte Wärmemenge}}{\text{Temperaturerhöhung}} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] \xrightarrow{dQ = dU - dW = dU + pdV}$$

$$C_V = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad C_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p$$

- molare Wärmekapazität

- spezifische Wärmekapazität

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

$$c^{\text{mass}} \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot \text{Masse}} \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kg}} \right]$$

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

• **Wärmekapazität des Kristallgitters (Basis mit r' Atomen $\rightarrow 3r'N$ wechselwirkungsfreie Schwingungsmoden)**

- **klassische Berechnung** von $U \rightarrow$ Gleichverteilungssatz, $\frac{1}{2} k_B T$ pro Freiheitsgrad

$$U = U^{\text{eq}} + \underbrace{3r'N}_{\# \text{ Schwingungsmoden}} \cdot \underbrace{2 \cdot \frac{1}{2} k_B T}_{\text{kinetische und potentielle Energie}} = U^{\text{eq}} + 3r'N k_B T \xrightarrow{\text{Gesetz von Dulong und Petit}} C_V = 3r'N k_B$$

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

6.1.2 Klassische Diskussion von C_V

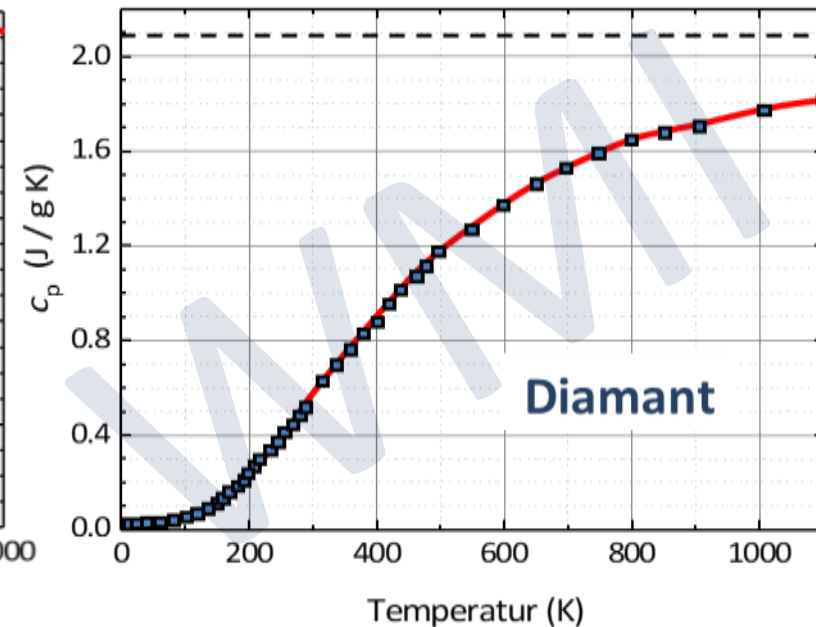
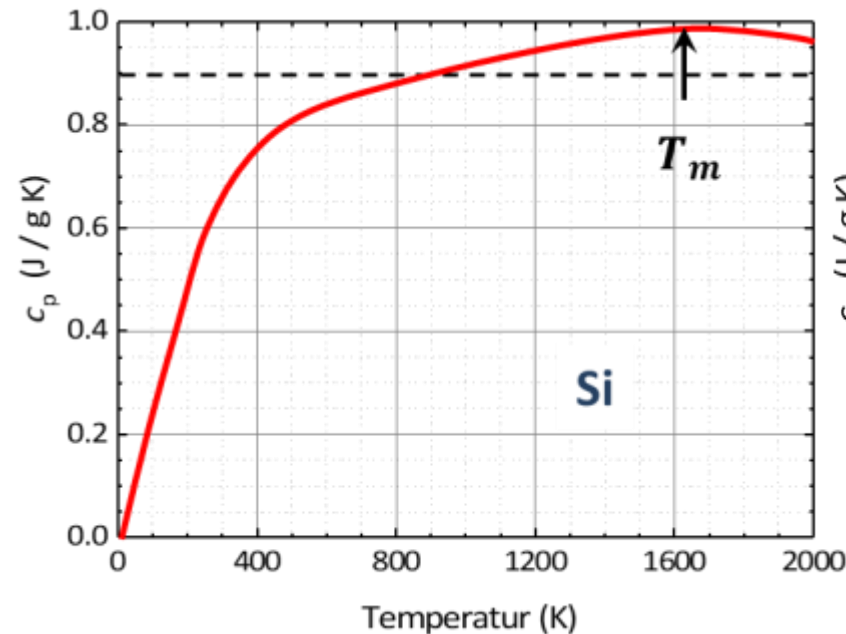
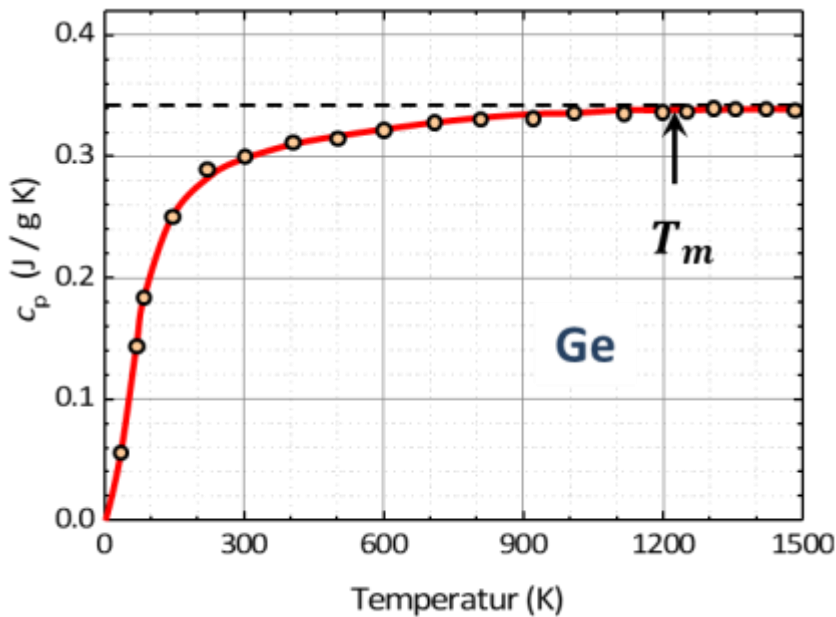
- Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$C_V = 3r'Nk_B$$

Gesetz von Dulong und Petit

- Experimentelle Befunde:

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



6.1.3 Quantenmechanische Diskussion von C_V

- bei tiefen T wird Quantisierung der Gitterschwingungen von Bedeutung, da hier $\hbar\omega \gg k_B T$
- im Gegensatz zu klassischer Beschreibung können die Schwingungszustände nur diskrete Energien annehmen

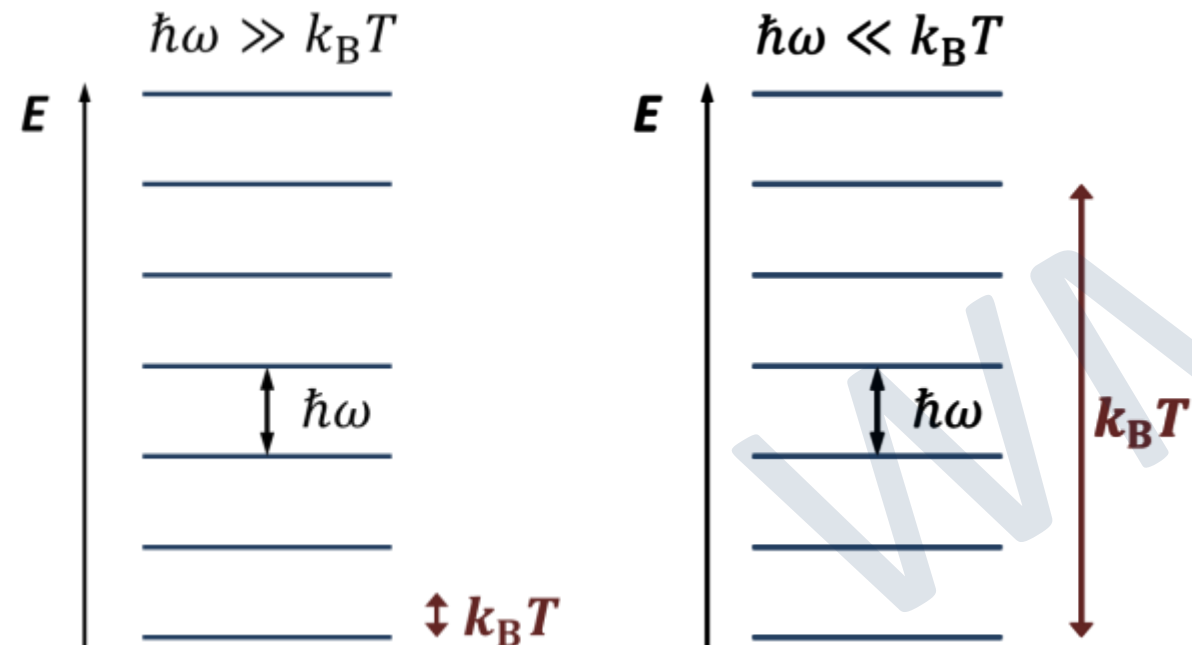
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

- klassische Beschreibung immer noch gute Näherung, solange $\hbar\omega \ll k_B T$

$\hbar\omega \gg k_B T$:

Oszillator kann aus Wärmebad keine Energie aufnehmen und bleibt im Grundzustand

- **Ausfrieren der Phononen beim Abkühlen**
- **Berücksichtigung der Besetzungszahl von Schwingungsmode ist essentiell**



6.1.3 Quantenmechanische Diskussion von C_V

- **Mittelwert der inneren Energie** (System aus $3N$ ($r' = 1$) harmonischen Oszillatoren gleicher Frequenz ω) (Normalmoden eines Kristalls, wir nehmen vereinfachend an, dass alle die gleiche Frequenz besitzen)

– **klassisch:** $\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + 3r'N \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = U^{\text{eq}} + 3r'N k_B T = U^{\text{eq}} + 3N k_B T \quad (r' = 1)$

– **quantenmechanisch:**

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + 3N \hbar \omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right)$$

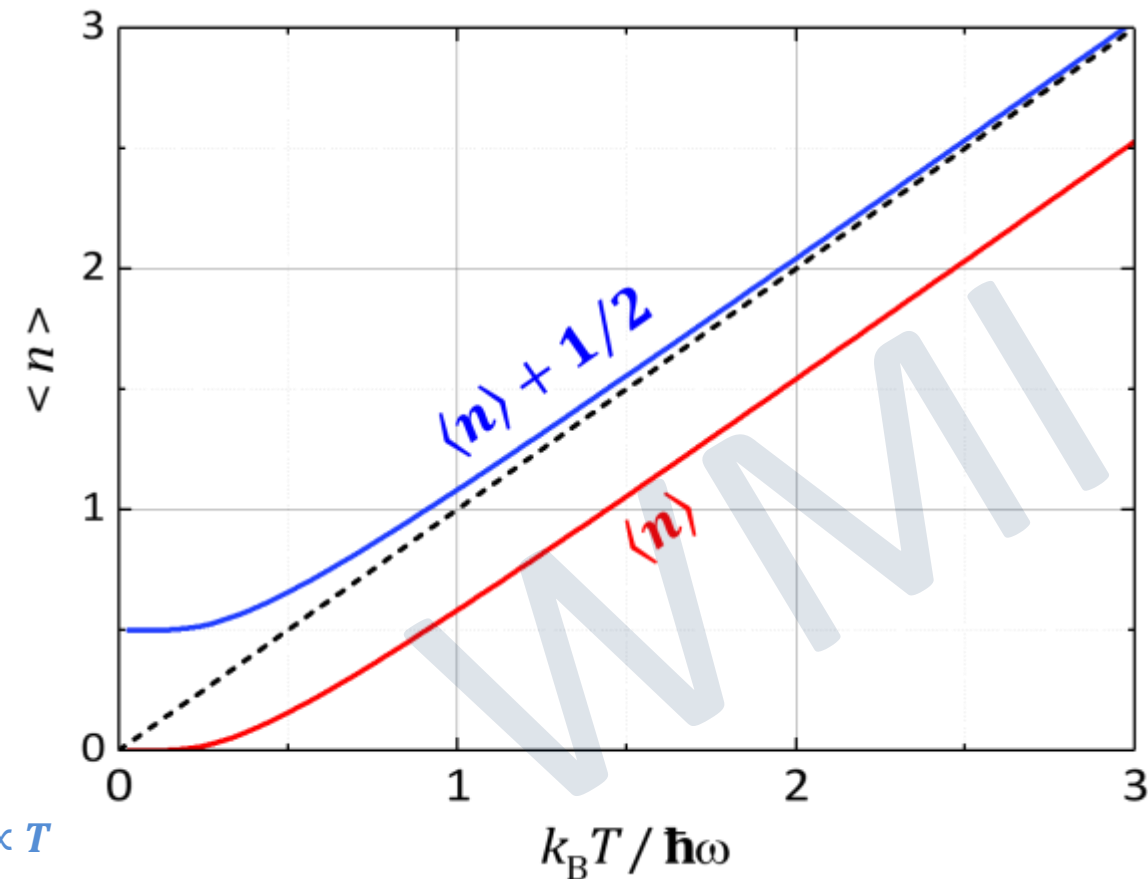
$\langle n \rangle =$ **mittlere Besetzungszahl**

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}$$

Spezialfall der Bose-Einstein-Verteilungsfunktion

→ **keine Teilchenzahlerhaltung**

hohe T : $\frac{\hbar \omega}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow \exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1 \simeq 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} - 1 \Rightarrow \langle n \rangle \propto T$



6.1.3 Quantenmechanische Diskussion von C_V

- **Wiederholung: thermodynamischer Mittelwert der inneren Energie**
(quantenmechanisch, einatomige Basis, $3N$ Oszillatoren mit gleicher Energie $\hbar\omega$):

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + 3N \frac{\sum_n E_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_n \exp(-\beta E_n)} \quad \beta = 1/k_B T$$

- mit Energieeigenwerten von harmonischem Oszillator

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

- Ergebnis:

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + 3N \hbar\omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right)$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$$

Bose-Einstein-Verteilungsfunktion





Albert Einstein und Satyendra Nath Bose

Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese.

Von Bose (Dacca-University, Indien).

(Eingegangen am 2. Juli 1924.)



ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

Anmerkung des Übersetzers. Boses Ableitung der Planckschen Formel bedeutet nach meiner Meinung einen wichtigen Fortschritt. Die hier benutzte Methode liefert auch die Quantentheorie des idealen Gases, wie ich an anderer Stelle ausführen will.

WMI

6.1.3 Quantenmechanische Diskussion von C_V

- 3D-Gitter mit mehratomiger Basis:
 → $3r'N$ - Schwingungsmoden

- mittlere Besetzungszahl $\langle n_{\mathbf{q}r} \rangle$ des Phonons mit Frequenz $\omega_{\mathbf{q}}$ vom Typ r :

$$\langle n_{\mathbf{q}r} \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{\mathbf{q}r}/k_B T) - 1}$$

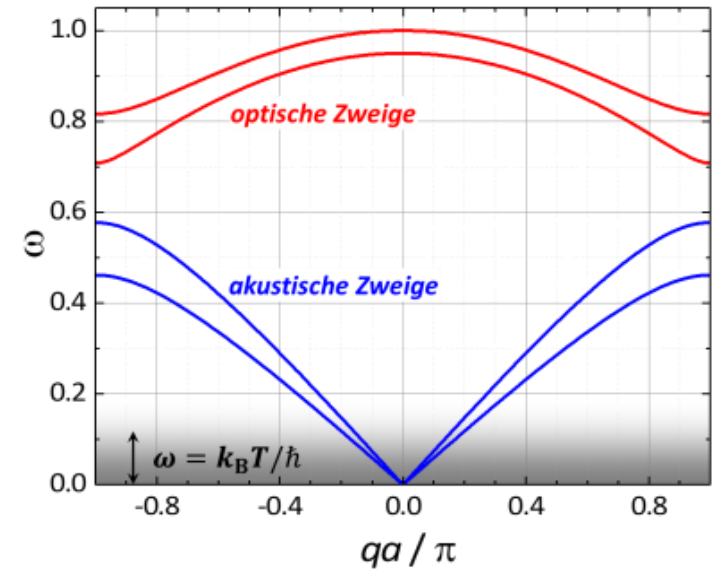
- mittlere innere Energie

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{q},r} \frac{1}{2} \hbar\omega_{\mathbf{q}r}}_{\text{Nullpunktfluktuationen}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{q},r} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}r}}{\exp(\hbar\omega_{\mathbf{q}r}/k_B T) - 1}}_{\text{thermische Anregungen}}$$

(nehmen mit T stark ab)

- ersetzen der Summen durch Integrale unter Benutzung von Zustandsdichten

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + \sum_r \int_0^{\omega_{D,r}} \frac{1}{2} \hbar\omega D_r(\omega) d\omega + \sum_r \int_0^{\omega_{D,r}} \frac{D_r(\omega) \hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega$$



$$C_V = \left. \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right|_V$$

6.1.4 Temperaturverlauf von C_V

- Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität für 3D-Gitter mit mehratomiger Basis

$$C_V = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \Big|_V = \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}r}/k_B T) - 1}$$

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + \sum_{\mathbf{q},r} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q}r} + \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}r}/k_B T) - 1}$$

- **hohe Temperaturen:** $k_B T \gg \hbar \omega_{\mathbf{q}r}$

- Entwicklung der Exponentialfunktion ergibt: $\langle n_{\mathbf{q}r} \rangle \simeq k_B T / \hbar \omega_{\mathbf{q}r}$

$$C_V \simeq \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} \hbar \omega_{\mathbf{q}r} \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}} = \sum_{\mathbf{q},r} k_B = 3r' N k_B$$

→ **klassisches Ergebnis** (es sind keine Freiheitsgrade eingefroren)

- **tiefe Temperaturen:** $k_B T \ll \hbar \omega_{\mathbf{q}r}$

- Aufsummation über Produkte aus Phonon-Energie $\hbar \omega_{\mathbf{q}r}$ und Besetzungszahlen $\langle n_{\mathbf{q}r} \rangle$

$$C_V = \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} (\hbar \omega_{\mathbf{q}r} \langle n_{\mathbf{q}r} \rangle) = \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}r}/k_B T) - 1}$$

falls die Zustände im q -Raum dicht liegen (große Kristalle)

→ **überführen der Summation über q in Integration**

6.1.4 Temperaturverlauf von C_V

- Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität für 3D-Gitter mit mehratomiger Basis

– tiefe Temperaturen: $k_B T \ll \hbar \omega_{qr}$

➤ vereinfachende Annahmen/Näherungen:

- nur akustische Moden werden berücksichtigt $\rightarrow \sum_r \rightarrow \sum_{i=1}^3$
- Verwenden von linearer Dispersion $\rightarrow \omega_i(q) = v_i q$
- Überführen der Summation in Integration

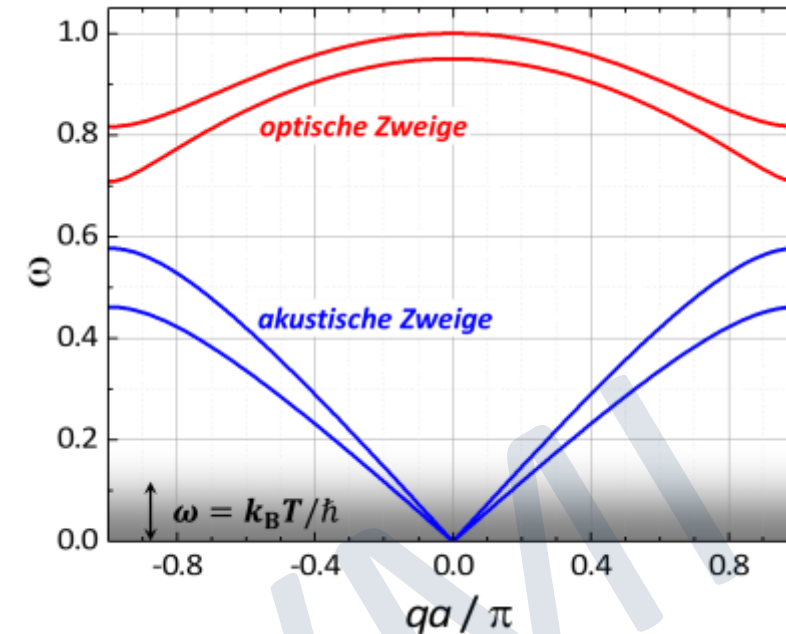
$$\sum_{\mathbf{q}, r} \rightarrow \sum_r \int_{1.\text{BZ}} d^3 q Z(\mathbf{q}) = \sum_r \int_{1.\text{BZ}} d^3 q \frac{V}{(2\pi)^3}$$

- Integral über 1. BZ wird durch Integral über alle q ersetzt (möglich, da $\langle n_{qr} \rangle$ wird für große q bzw. ω sehr klein)

➔

$$C_V = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^3 \int_0^\infty d^3 q \frac{\hbar v_i q}{\exp(\hbar v_i q / k_B T) - 1}$$

$$C_V = \sum_{\mathbf{q}, r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{qr}}{\exp(\hbar \omega_{qr} / k_B T) - 1}$$



6.1.4 Temperaturverlauf von C_V

- Auswerten des Integrals unter Benutzung von Kugelkoordinaten

$$C_V = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^3 \int_0^{\infty} d^3q \frac{\hbar v_i q}{\exp(\hbar v_i q / k_B T) - 1}$$

- $d^3q = q^2 dq \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = q^2 dq d\Omega$
- Integral über Raumwinkel $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ ergibt 4π
- Abkürzung: $x = \hbar v_i q / k_B T$ bzw. $dx = dq \hbar v_i / k_B T$
- Annahme von mittlerer Schallgeschwindigkeit $\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{v_i^3}$

$$C_V = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^3 \int d\Omega \int_0^{\infty} dq \frac{\hbar v_i q^3}{\exp(\hbar v_i q / k_B T) - 1} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^3 \int d\Omega \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_i)^3} \frac{x^3}{e^x - 1}$$

$$C_V = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

➔ $C_V = V \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar v_s} \right)^3$

Wärmekapazität folgt bei tiefen Temperaturen T^3 -Gesetz

6.1.5 Debye- und Einstein-Modell

- **Historisch wichtige Modelle:**

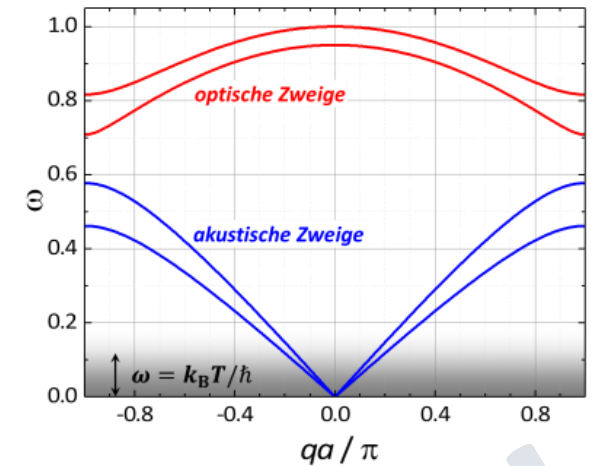
erste quantenmechanische Beschreibung der spezifischen Wärme des Kristallgitters über den gesamten T -Bereich

- unterscheiden sich hinsichtlich Annahmen für die Zustandsdichte $D(\omega)$

- i. **Einstein-Näherung:**

Annahme: **alle $3N$ -Eigenschwingungen haben die gleiche Frequenz ω_E**

- vernünftige Näherung, wenn man nur **optische Phononen** berücksichtigt
- gute Näherung für einige Materialien bei genügend hohen Temperaturen



- Zustandsdichte: $D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E)$

- mittlere innere Energie: $\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + 3N\hbar\omega_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1} \right)$

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + \sum_{\mathbf{q},r} \frac{1}{2} \hbar\omega_{\mathbf{q}r} + \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}r}}{\exp(\hbar\omega_{\mathbf{q}r}/k_B T) - 1}$$

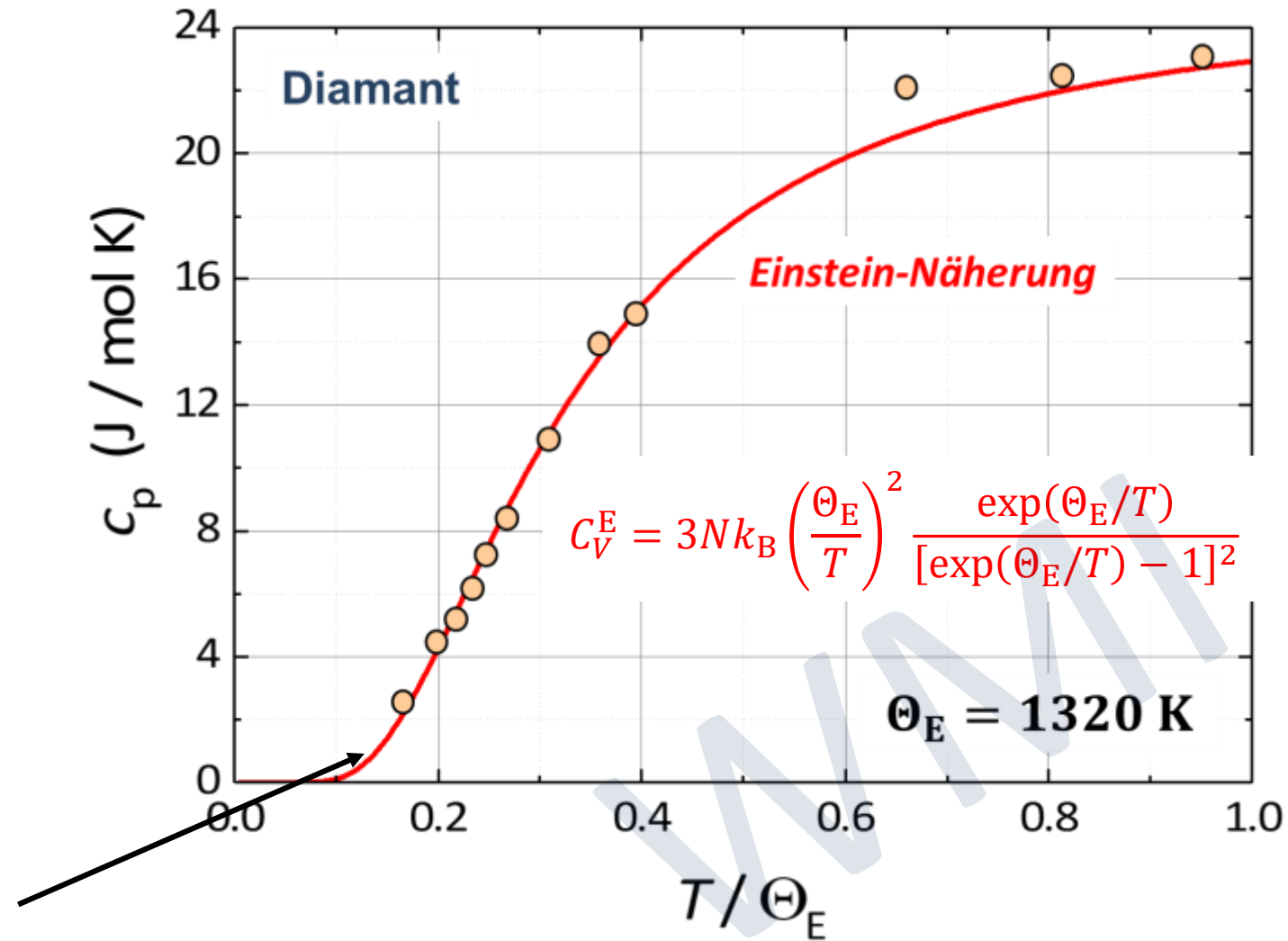
- mit Einstein-Temperatur: $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$

➔
$$C_V^E = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T) - 1]^2}$$

6.1.5 Debye und Einstein Näherung

Näherungen:

$$C_V^E = \begin{cases} 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \exp(-\Theta_E/T) & \text{für } T \ll \Theta_E \\ 3Nk_B & \text{für } T \gg \Theta_E \end{cases}$$



→ bei tiefen T keine gute Beschreibung, da ja akustische Phononen nicht berücksichtigt werden
(deshalb wird Modell mit experimentellen Daten nur für hohe Temperaturen verglichen)

6.1.5 Debye und Einstein Näherung

ii. Debye-Näherung:

Annahme: *es wird eine lineare Dispersion $\omega_i = v_i q$ für alle Dispersionszweige und einatomige Basis angenommen ($r' = 1 \Rightarrow 3r'N = 3N$ Schwingungsmoden)*

- vernünftige Näherung, wenn man nur **akustische Phononen** für kleine q berücksichtigt
- Näherung sehr gut für genügend tiefe Temperaturen

- Zustandsdichte:
$$D_i(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{v_i} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_i^3}$$

- Einführen von **Debye-Wellenzahl q_D , -Frequenz ω_D und -Temperatur Θ_D**

für lineare Dispersion sind Flächen konstanter Frequenz Kugeloberflächen

→ **Debye-Wellenzahl:**

$$N = \frac{\frac{4}{3} \pi q_D^3}{Z(q)} = \frac{4}{3} \pi q_D^3 / \frac{(2\pi)^3}{V} \Rightarrow$$

$$q_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

→ **Debye-Frequenz:**

$$\omega_D = q_D v_s = v_s \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

v_s : mittlere Schallgeschwindigkeit der 3 akustischen Moden

→ **Debye-Temperatur:**

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s q_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s}{k_B} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

3D Zustandsdichte bei linearer Dispersion:

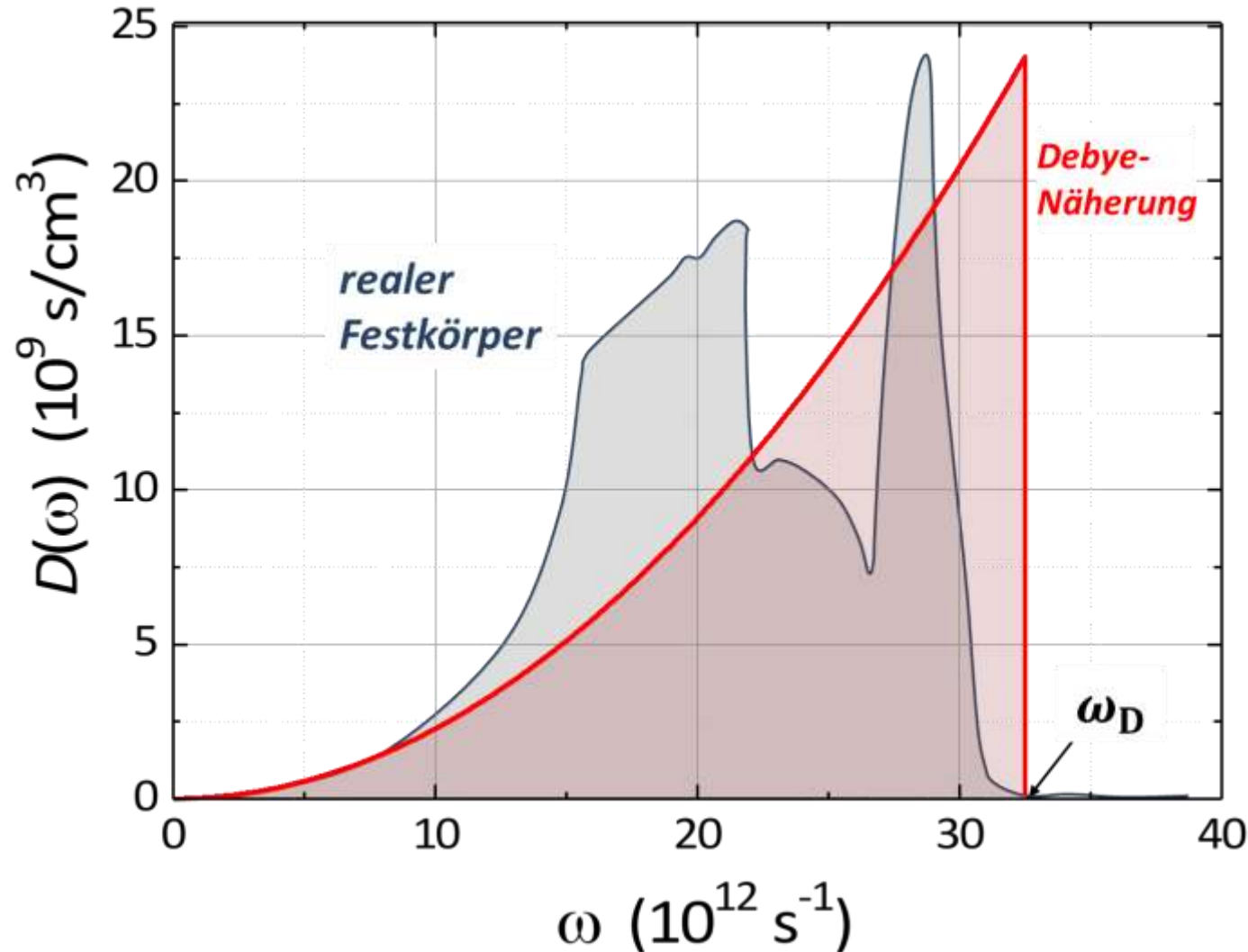
$$Z(q) d^3q = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq = D_i(\omega) d\omega_i$$

$$\omega_i = v_i q \rightarrow \frac{d\omega_i}{dq} = v_i$$

$$D_i(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{v_i}$$

6.1.5 Debye und Einstein Näherung

- **Wärmekapazität im Debye-Modell:**
Vergleich der Zustandsdichte im Debye-Modell mit der realen Zustandsdichte



- **Debye-Modell:**

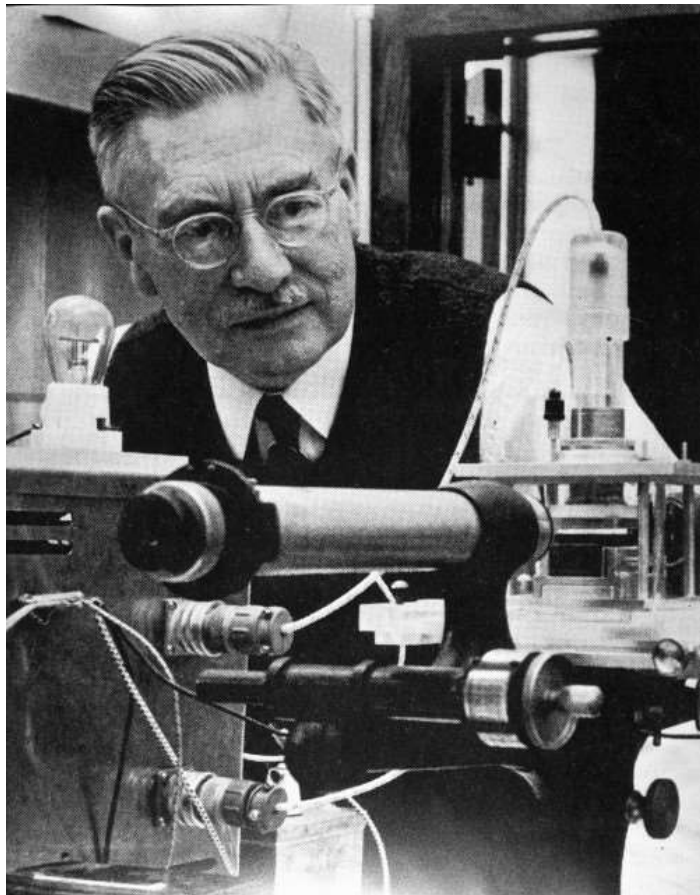
$$D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{q^2}{v_s} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3}$$

Zustandsdichte der 3 akustischen Zweige, die mit mittlerer Schallgeschwindigkeit v_s beschrieben werden

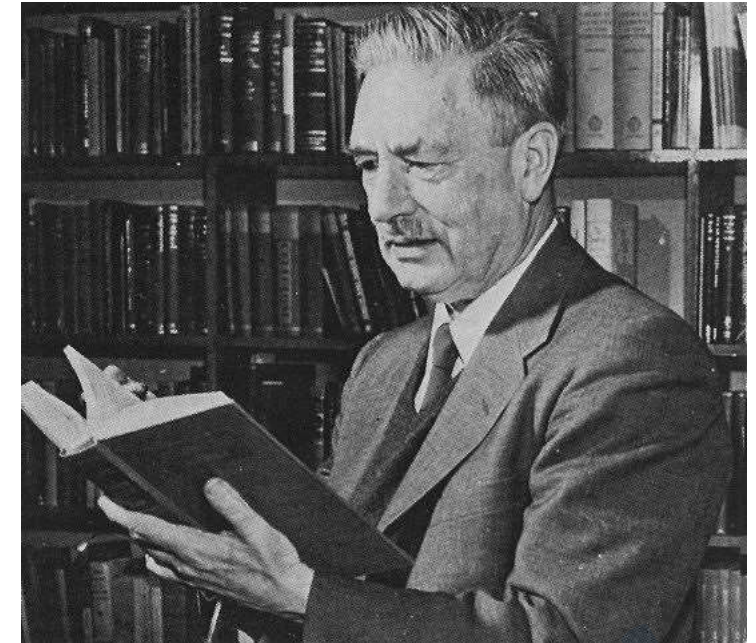
- **Gesamtzahl der Zustände:**

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$$

6.1.5 Debye und Einstein Näherung



Peter Joseph Wilhelm Debye (1884 - 1966)



Nobelpreis für Chemie 1936:

„für seine Beiträge zu unserer Kenntnis der Molekularstrukturen durch seine Forschungen über Dipolmomente, über die Beugung von Röntgenstrahlen und an Elektronen in Gasen“

6.1.5 Debye und Einstein Näherung

- Wärmekapazität im Debye-Modell mit den gemachten Annahmen und Näherungen

$$C_V^D = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^3 \int d\Omega \int_0^{q_D} q^2 dq \frac{\hbar v_i q}{\exp(\hbar v_i q / k_B T) - 1}$$

$$C_V = \sum_{\mathbf{q}, r} \frac{\partial}{\partial T} (\hbar \omega_{\mathbf{q}r} \langle n_{\mathbf{q}r} \rangle) = \sum_{\mathbf{q}, r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}r} / k_B T) - 1}$$

- Ableitung nach Temperatur ergibt

$$C_V^D = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^3 \int d\Omega \int_0^{q_D} \hbar v_i q^3 dq \frac{(\hbar v_i q / k_B T^2) \exp(\hbar v_i q / k_B T)}{[\exp(\hbar v_i q / k_B T) - 1]^2} = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^3 \int d\Omega k_B \frac{(k_B T)^3}{(\hbar v_i)^3} \int_0^{q_D} \left(\frac{\hbar v_i q}{k_B T}\right)^4 \frac{\exp(\hbar v_i q / k_B T)}{[\exp(\hbar v_i q / k_B T) - 1]^2} \frac{\hbar v_i}{k_B T} dq$$

- Substitutionen: $x \equiv \frac{\hbar v_s q}{k_B T}$, $dx \equiv dq (\hbar v_s / k_B T)$

$$C_V^D = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^3 \int d\Omega k_B \frac{(k_B T)^3}{(\hbar v_i)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx$$

mittlere Schallgeschwindigkeit

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{v_i^3}$$

$$C_V^D = \frac{3V}{2\pi^2} k_B \frac{(k_B T)^3}{(\hbar v_s)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx$$

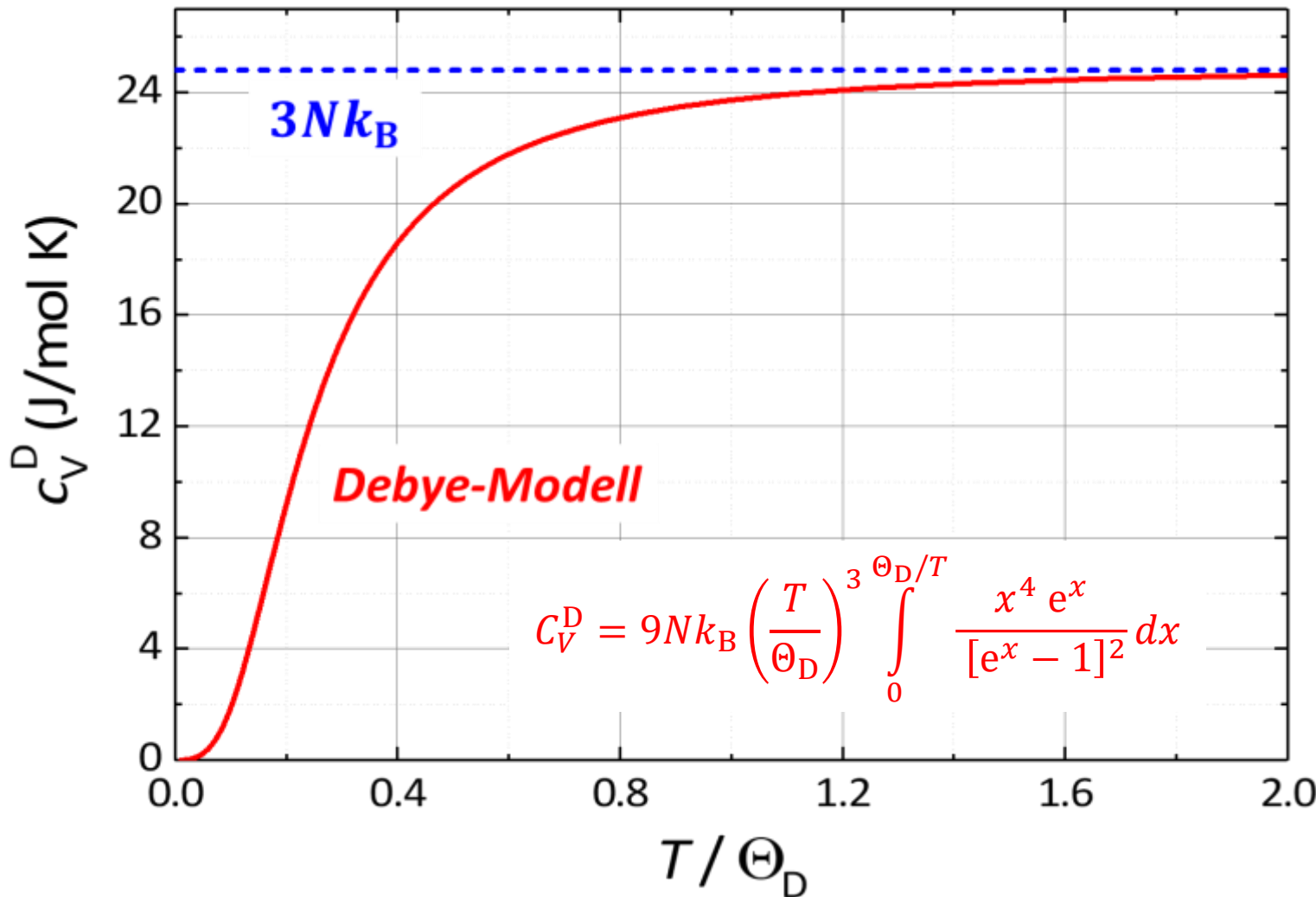
- mit $(\hbar v_s)^{-3} = 6\pi^2 \left(\frac{N}{V}\right) / (k_B \Theta_D)^3$ ergibt sich

$$C_V^D = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx$$

Wärmekapazität im Debye-Modell

6.1.5 Debye und Einstein Näherung

- Wärmekapazität im Debye-Modell



Näherungen:

i. $T \gg \Theta_D: e^x \simeq 1, (e^x - 1)^2 \simeq x^2$

$$c_V^D \simeq 3Nk_B$$

(klassisches Ergebnis, Dulong-Petit)

ii. $T \ll \Theta_D: \text{Integral ergibt } 4\pi^4/15$

$$c_V^D = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \propto T^3$$

(Debyesches T^3 - Gesetz)

entspricht der vorher abgeleiteten Tieftemperaturnäherung

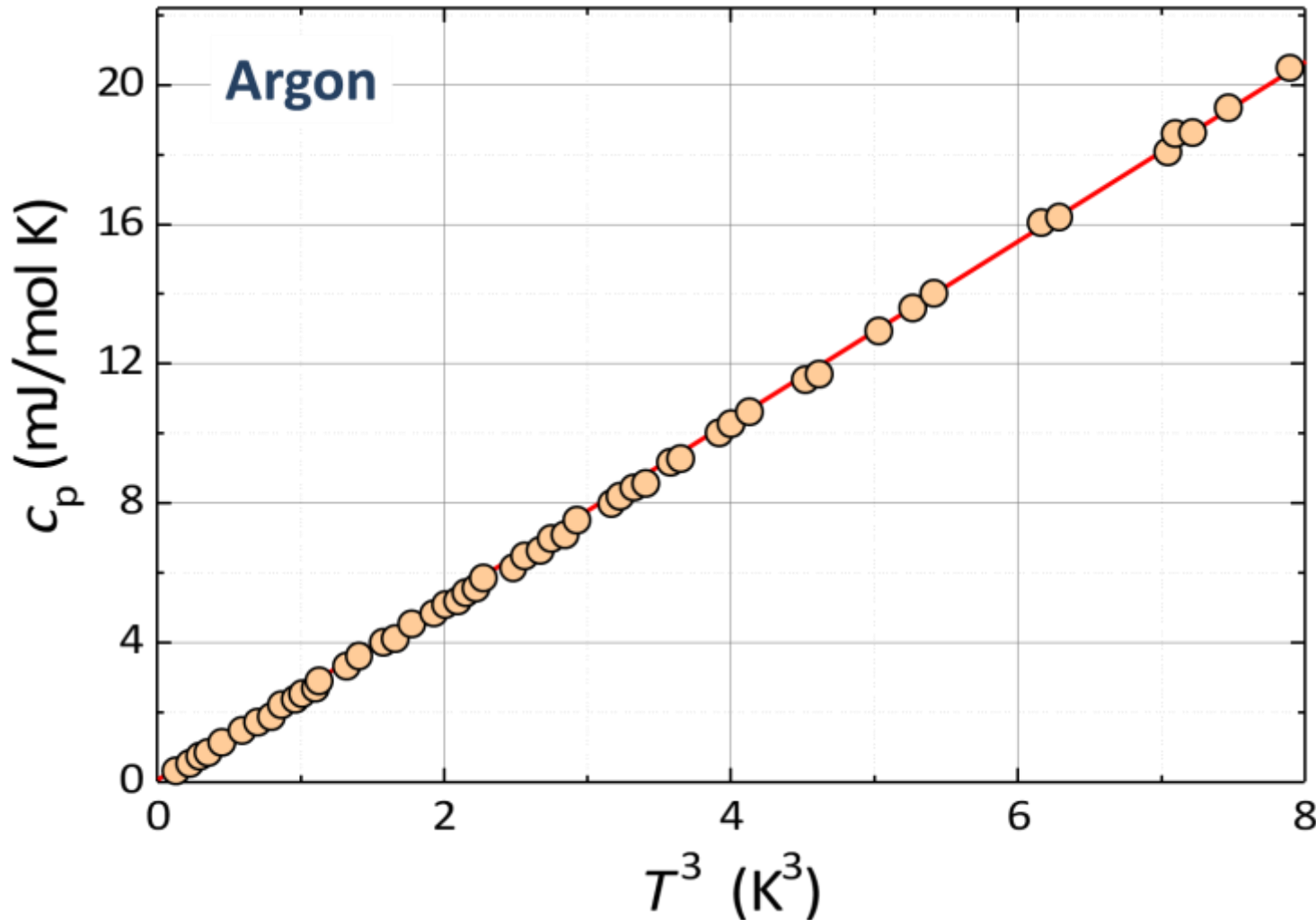
$$c_V = V \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar v_s}\right)^3$$

da $(\hbar v_s)^{-3} = 6\pi^2 \left(\frac{N}{V}\right) / (k_B \Theta_D)^3$

6.1.5 Debye und Einstein Näherung

- Wärmekapazität im Debye-Modell

Beispiel: spezifische Wärme von Argon-Kristall bei tiefen Temperaturen



anschauliche Erklärung für T^3 -Gesetz:

- Zustände sind bis $\hbar\omega \simeq k_B T$ besetzt
- T -Erhöhung liefert **neue Zustände**

$$dN = D(\omega) \hbar d\omega = D(\omega) k_B dT$$
- zugehörige Änderung von innerer Energie U :

$$dU = \hbar\omega D(\omega) \hbar d\omega = \hbar\omega D(\omega) k_B dT$$
- mit $D(\omega) \propto \omega^2$ folgt:

$$dU \propto \omega^3 dT \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial T} \propto \omega^3 \propto T^3$$

bei hohen T :

- alle Zustände besetzt
- T -Erhöhung liefert **keine neuen Zustände**, sondern nur Änderung der Besetzungszahl $\langle n \rangle \simeq k_B T / \hbar\omega \propto T$
- $C_V = dU/dT = \text{const.}$

6.1.5 Debye und Einstein Näherung

Thermische Leitfähigkeit und Debye Temperatur

Be		<i>Debye Temperatur (K)</i>										B	C	N	O	F	Ne	
1440	2.00	<i>Thermische Leitfähigkeit bei 300K (W/cmK)</i>										...	2230	75
Na	Mg	...										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
158	400	...										428	645	92	
1.41	1.56	...										2.37	1.48	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
91	230	360	420	380	630	410	470	445	450	343	327	320	374	282	90	...	72	
1.02	...	0.16	0.22	0.31	0.94	0.08	0.80	1.00	0.91	4.01	1.16	0.41	0.6	0.50	0.02	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
56	147	280	291	275	450	...	600	480	274	225	209	108	200	211	153	...	64	
0.58	...	0.17	0.23	0.54	1.38	0.51	1.17	1.50	0.72	4.29	0.97	0.82	0.67	0.24	0.02	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
38	110	142	252	240	400	430	500	420	240	165	71.9	78.5	105	119	64	
0.36	...	0.14	0.23	0.58	1.74	0.48	0.88	1.47	0.72	3.17	...	0.46	0.35	0.08	
Fr	Ra	Ac	...															
...															
...															
...	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	...	
...	200	...	210	120	210	...	
...	0.11	0.13	0.16	...	0.13	...	0.11	0.11	0.11	0.16	0.14	0.17	0.35	0.16	...	
...	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	...	
...	163	...	207	
...	0.54	...	0.28	0.06	0.07	

typische Werte für Θ_D :

Metalle: 100 – 500 K

Edelgase: < 100 K



6.1.6 Phononenzahl und Nullpunktenergie

- Wie ändert sich die mittlere Zahl der angeregten Phononen mit der Temperatur?

$$N_{\text{ph}} = \int_0^{\omega_D} D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega$$

mit 3D-Zustandsdichte im Debye-Modell $D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3}$ erhalten wir

$$N_{\text{ph}} = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega$$

mit den Substitutionen $x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ und $dx \equiv \frac{\hbar d\omega}{k_B T}$ und $x_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T}$ ergibt sich

$$N_{\text{ph}} = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^2}{e^x - 1} dx$$

Näherungen:

- $T \ll \Theta_D$: $x_D \rightarrow \infty$ und Integral wird konstant
- $T \gg \Theta_D$: $x \ll 1 \rightarrow e^x - 1 \simeq x$ und Integral ergibt $\frac{1}{2} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2$



$$N_{\text{ph}} \propto \begin{cases} T^3 & \text{für } T \ll \Theta_D \\ T & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases}$$

6.1.6 Phononenzahl und Nullpunktenergie

- Abschätzung der inneren Energie der Nullpunktsschwingungen

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + \underbrace{\sum_r \int_0^{\omega_{D,r}} \frac{1}{2} \hbar \omega D_r(\omega) d\omega}_{\text{Nullpunktfluktuationen}} + \underbrace{\sum_r \int_0^{\omega_{D,r}} \frac{D_r(\omega) \hbar \omega_{qr}}{\exp(\hbar \omega_{qr}/k_B T) - 1} d\omega}_{\text{thermische Anregungen}}$$

wir verwenden 3D-Zustandsdichte des Debye-Modells $D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3}$ und erhalten für den Beitrag der Nullpunktsschwingungen

$$U_0 = \frac{3\hbar V}{4\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega = \frac{3\hbar V}{4\pi^2 v_s^3} \frac{1}{4} \omega_D^4$$

mit $(\hbar v_s)^{-3} = 6\pi^2 \left(\frac{N}{V}\right) / (k_B \Theta_D)^3$ erhalten wir

$$U_0 = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D = \frac{9}{8} N k_B \Theta_D$$

Beitrag der thermischen Anregungen $U_{\text{th}} = \frac{3\hbar V}{4\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 \frac{1}{\exp(\hbar \omega/k_B T) - 1} d\omega$

$$U_{\text{th}}(T = \Theta_D) \approx 2U_0$$

da $\Theta_D \sim 100 - 500$ K, sind bei Raumtemperatur beide Beiträge in etwa gleich

6.1.6 Phononenzahl und Nullpunktenergie

- Vergleich von Phononen- und Photonengas

es besteht völlige Analogie zwischen System aus nicht-ww Phononen und Photonen, wenn wir für die Phononen analog zu den Photonen eine lineare Dispersion annehmen (Debye-Näherung)

- Folge:** aus **Debye-Näherung** kann **Plancksches Strahlungsgesetz** abgeleitet werden und umgekehrt

i. $U(T)$ ergibt sich aus Integral über Debyesches T^3 -Gesetz zu $U(T) \propto T^4$

→ **Stephan-Boltzmann-Gesetz**

ii. Wärmekapazität im Debye-Modell kann aus Planckschem Strahlungsgesetz abgeleitet werden

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

Plancksches Strahlungsgesetz

Integration über alle Frequenzen ergibt

$$U(T) = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3} T^4$$

Stephan-Boltzmann-Gesetz

$$C_V^{\text{photon}} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{4\pi^2}{15} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3$$

Wärmekapazität des Photonengases

Vergleich mit Phononengas: $c \rightarrow v_s$, 2 transversale Photonenmoden → 2 transversale + 1 longitudinale Phononenmoden

6.2 Anharmonische Effekte

- Bisher: **Behandlung von Gitterschwingungen/Phononen in harmonischer Näherung**

Paarwechselwirkung:
$$U = \underbrace{U_0 + au^2}_{\text{harmonischer Anteil}} + \underbrace{bu^3 + cu^4 + du^5 + \dots}_{\text{anharmonischer Anteil wurde bisher vernachlässigt}}$$

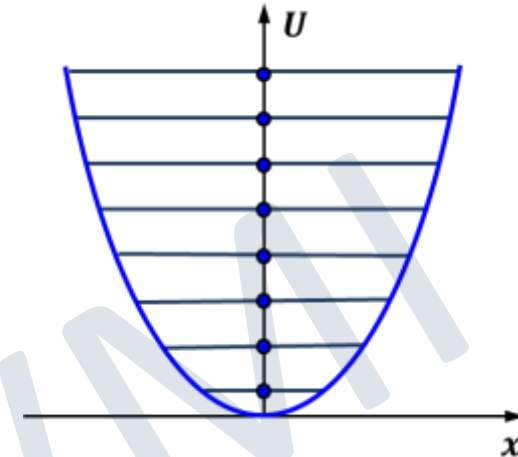
Rückstellkraft:
$$F = -\frac{\partial U}{\partial u} \propto u \quad \text{in harmonischer Näherung}$$

- Folgen von harmonischer Näherung:**

- keine thermische Ausdehnung, Schwerpunkt der Schwingungszustände bleibt gleich
- elastische Konstanten sind druck- und temperaturunabhängig
- $C_p = C_V$
- keine Wechselwirkung zwischen Gitterschwingungen
(analog zu elektromagnetischen Wellen: lineare vs. nichtlineare Optik)

→ **steht nicht im Einklang mit experimentellen Befunden**

→ **Vernachlässigung von anharmonischen Effekten zwar bequem, ist aber oft zu grobe Vereinfachung**



6.2 Anharmonische Effekte

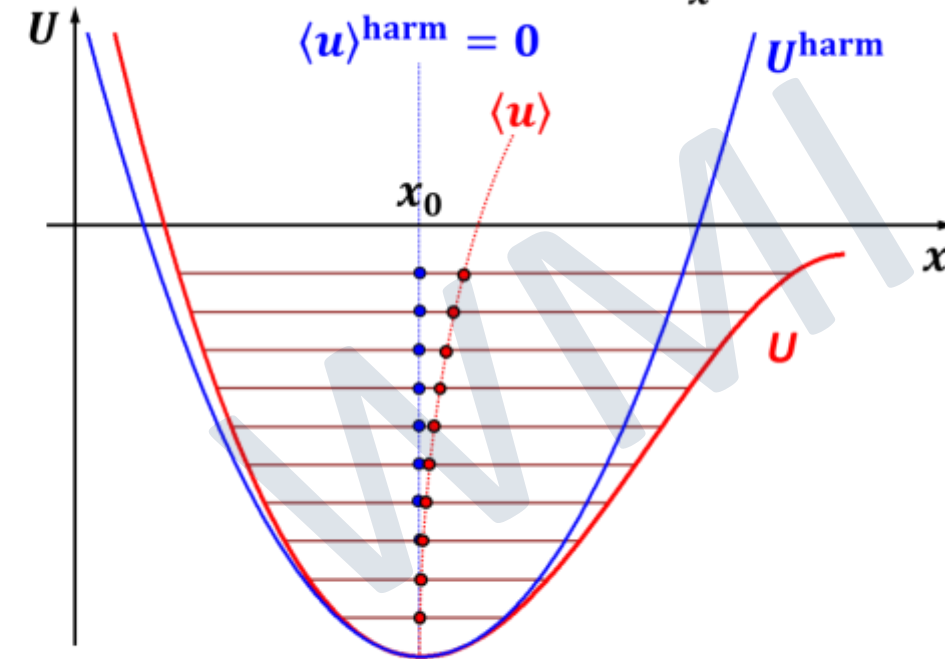
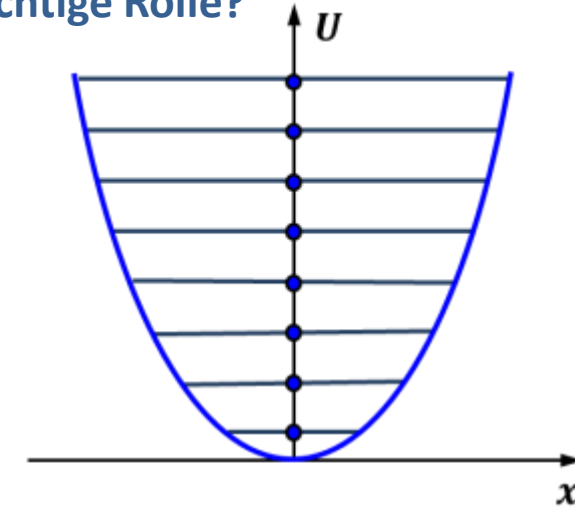
- Für welche Festkörpereigenschaften spielen anharmonische Effekte eine wichtige Rolle?

i. Gleichgewichtseigenschaften

- thermische Ausdehnung
- p - und T -Abhängigkeit der elastischen Konstanten

ii. Nichtgleichgewichtseigenschaften
(z.B. Transporteigenschaften)

- Wärmeleitfähigkeit



6.2.1 Anharmonisches Potenzial

- Wiederholung: Harmonisches Potenzial und Superpositionsprinzip

- für harmonisches Potenzial erhalten wir eine lineare Bewegungsgleichung:

$$m\ddot{u} = -\frac{\partial U}{\partial u} = -\left.\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right|_{x_0} u = -ku$$

$$U = U_0 + \left.\frac{1}{2}\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right|_{x_0} u^2$$

mit harmonischer Lösung $u(x, t) = u_0 e^{i(qx - \omega t)}$

→ es gilt das Superpositionsprinzip:

- alle ω und q sind voneinander unabhängig
- falls $u_1(x, t)$ und $u_2(x, t)$ Lösungen sind, dann auch jede Linearkombination von beiden

WMI

6.2.1 Anharmonisches Potenzial

- Anharmonisches Potenzial und 3-Phononen-Prozesse

- mit u^3 -Term ergibt sich eine nichtlineare Bewegungsgleichung:

$$m\ddot{u} = -\frac{\partial U}{\partial u} = -\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\bigg|_{x_0} u - \frac{3}{6} \frac{\partial^3 U}{\partial x^3}\bigg|_{x_0} u^2$$

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\bigg|_{x_0} u^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 U}{\partial x^3}\bigg|_{x_0} u^3$$

für lineare Kette ergibt dieser Term $\frac{3}{6} \frac{\partial^3 U}{\partial x^3}\bigg|_{x_0} [(u_{p+1} - u_p)^2 - (u_p - u_{p-1})^2]$

→ es tauchen die Terme $u_{p+1}^2, u_{p+1}u_p, u_p u_{p-1}, u_{p-1}^2$ auf, die quadratisch in Auslenkung sind

→ **Superpositionsprinzip gilt nicht mehr**

Beispiel: Linearkombination aus zwei ebenen Wellen: $u(x, t) = u_{01} e^{i(q_1 x - \omega_1 t)} + u_{02} e^{i(q_2 x - \omega_2 t)}$

- durch quadratische Terme ergeben sich Beiträge der Form: $u_{01} u_{02} e^{i[(q_1 + q_2)x - (\omega_1 + \omega_2)t]}$

- anharmonisches Potenzial führt zu einer Kopplung der beiden Wellen zu einer neuen Welle mit

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad q_3 = q_1 + q_2$$

Drei-Phononen-Prozess

- drei-Phononen-Prozesse führen zu **WW zwischen Phononen**: Kombination von 2 Phononen zu einem oder Zerfall eines Phonons in zwei → **wichtig für Herstellung des thermischen Gleichgewichts**

- durch Berücksichtigung von u^4 -, u^5 -, ... Termen, werden **Vier-, Fünf-, ... Phononen-Prozesse** möglich

6.2.1 Anharmonisches Potenzial

- Energie- und Impulserhaltung für 3-Phononen-Prozesse

Energieerhaltung: $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$

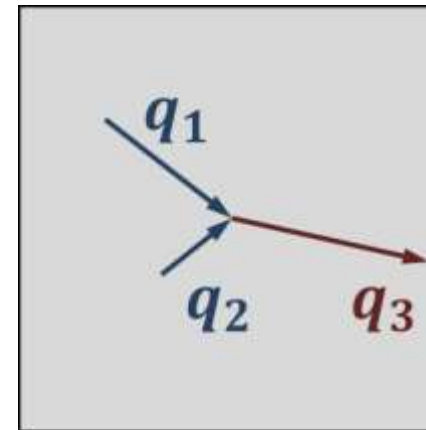
Impulserhaltung: $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}$

Impulserhaltung nur bis auf reziproken Gittervektor \mathbf{G}

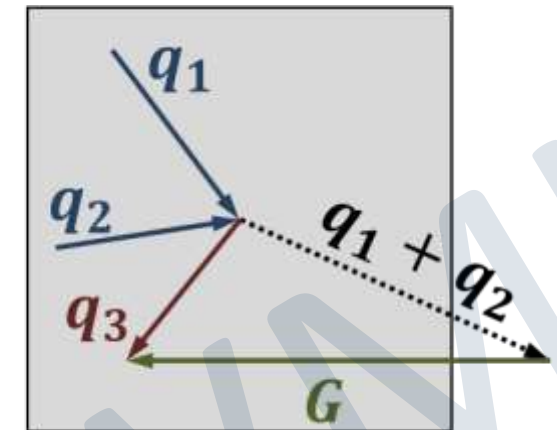
- Klassifizierung von 3-Phononen-Prozessen nach Rudolf Peierls

Normalprozess: $\mathbf{G} = 0$

Umklappprozess: $\mathbf{G} \neq 0$



Normalprozess

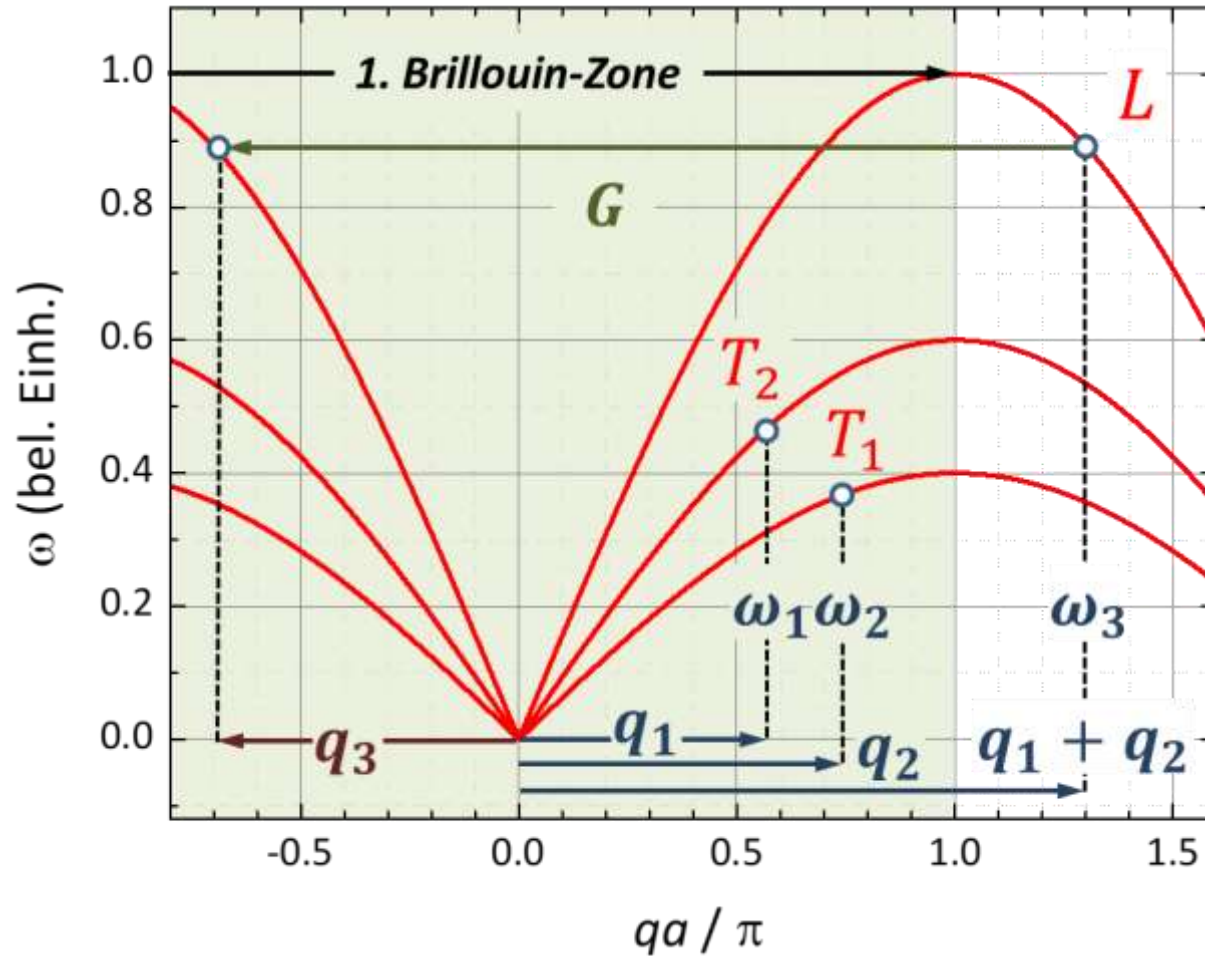


Umklappprozess

- Umklappprozess:**
- $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ liegt außerhalb der 1. Brillouin-Zone
 - durch geeigneten reziproken Gittervektor \mathbf{G} wird erreicht, dass \mathbf{q}_3 wieder in 1. BZ liegt
 - \mathbf{q}_3 und $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ zeigen quasi in entgegengesetzte Richtungen → **Umklappprozess**

6.2.1 Anharmonisches Potenzial

- Veranschaulichung eines Umklappprozesses anhand der Dispersionsrelation



Wichtig:

- das Vorzeichen der Gruppengeschwindigkeit $\partial\omega/\partial q$ ändert sich durch den Umklappprozess
- entscheidend für den Wärmewiderstand beim Wärmetransport durch Phononen



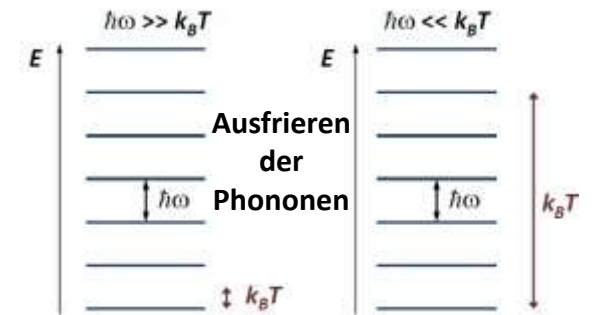
- **Wärmekapazität des Kristallgitters** (Basis mit r' Atomen $\rightarrow 3r' \cdot N = r \cdot N$ Schwingungsmoden)

- **quantenmechanische Betrachtung** $r = 1, \dots, 3r'$ (Zweige)

$$\langle U \rangle = U^{eq} + \sum_{\mathbf{q}, r} \hbar \omega_{\mathbf{q}r} \left(\langle n_{\mathbf{q}, r} \rangle + \frac{1}{2} \right)$$

$$\langle n_{\mathbf{q}, r} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, r}}{k_B T}} - 1}$$

Besetzungszahl:
Bose-Einstein-Verteilung



thermisch angeregte Gitterschwingungen

Nullpunktsschwingungen

$$C_V = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \Big|_V = \sum_{\mathbf{q}, r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{e^{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}/k_B T} - 1}$$

$$\sum_{\mathbf{q}, r} \rightarrow \sum_r \int_{1.BZ} d^3q Z(\mathbf{q}) = \sum_r \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d^3q$$

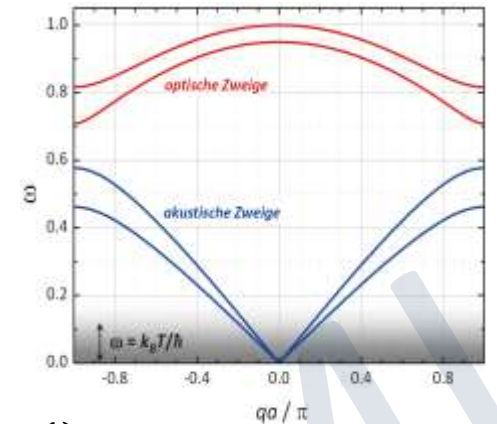
(i) $k_B T \gg \hbar \omega_{\mathbf{q}r}$:

$$C_V = 3r' N k_B$$

(ii) $k_B T \ll \hbar \omega_{\mathbf{q}r}$

und für lineare Dispersionsrelation $\omega = v_s q$
 v_s = mittlere Schallgeschwindigkeit

$$C_V = V \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar v_s} \right)^3$$



- **Einstein-Modell:** $\omega = \omega_E = \text{const.} \rightarrow D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E)$, $U = 3N \hbar \omega_E \langle n \rangle$, $\Theta_E = \hbar \omega_E / k_B$ ($r' = 1$)

$$C_V^E = 3N k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T) - 1]^2}$$

$$C_V^E = \begin{cases} 3N k_B (\Theta_E/T)^2 \exp(-\Theta_E/T) & \text{für } T \ll \Theta_E \\ 3N k_B & \text{für } T \gg \Theta_E \end{cases}$$

- **Debye-Modell:** $\omega = v_s q \rightarrow D(\omega) \propto \omega^2$ ($r' = 1$, v_s = mittlere Schallgeschwindigkeit)

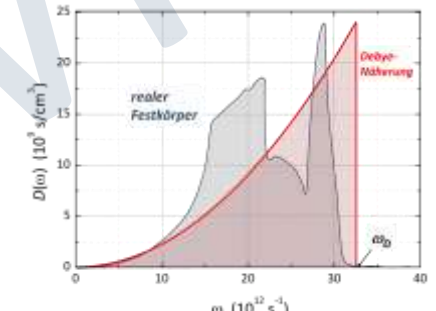
$$N \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi q_D^3$$

$$\begin{cases} \rightarrow q_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \\ \rightarrow \omega_D = v_s q_D \\ \rightarrow \Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s}{k_B} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \end{cases}$$

Debye-Wellenzahl

Debye-Frequenz

Debye-Temperatur



Zusammenfassung: Teil 13, 15.12.2020/2

- **Debye-Modell:** $\omega = v_s q \rightarrow D(\omega) \propto \omega^2$ ($r' = 1$)

$$C_V^D = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \quad x \equiv \frac{\hbar v_s}{k_B T} q \quad C_V^D = \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 & \text{für } T \ll \Theta_D \\ 3Nk_B & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases}$$

- **anschauliche Erklärung für T^3 -Gesetz:**
 - bei tiefen T : alle Zustände bis $\hbar\omega \simeq k_B T$ besetzt $\rightarrow T$ -Erhöhung liefert **neue Zustände**: $D(\omega)d\omega \simeq D(\omega)k_B dT/\hbar$
 \rightarrow Änderung der inneren Energie: $dU = \hbar\omega D(\omega) k_B dT/\hbar$
 - mit $D(\omega) \propto \omega^2$ folgt: $dU \propto \omega^3 dT \rightarrow C_V = dU/dT \propto \omega^3 \propto T^3$
 - bei hohen T sind alle Zustände besetzt $\rightarrow T$ -Erhöhung liefert **keine neuen Zustände**, sondern nur Änderung der Besetzungszahl: $\langle n \rangle \simeq k_B T/\hbar\omega \propto T \rightarrow C_V = dU/dT = \text{const.}$

- **Anharmonische Effekte:** $U = U_0 + au^2 - bu^3 - cu^4$ mit $a, b, c \geq 0$

- resultieren in:
- thermischer Ausdehnung
 - p - und T -Abhängigkeit der elastischen Konstanten
 - $c_p \neq c_v$
 - WW zwischen Gitterschwingungen

Rückstellkraft $F = -\frac{\partial U}{\partial x}$ ist nicht mehr linear in Auslenkung u

- Superpositionsprinzip gilt nicht mehr
- 3- (und mehr) Phononen-Prozesse werden möglich

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}$$

nach Rudolf Peierls:

$$\mathbf{G} = \mathbf{0} \rightarrow \text{Normalprozess (a)}$$

$$\mathbf{G} \neq \mathbf{0} \rightarrow \text{Umklappprozess (b)}$$

- Phonon-Phonon-Wechselwirkung (z.B. Streuung)

