3.4. Thermische Eigenschaften des Gitters

- Die Besetzung der einzelnen Moden der Dispersionsrelation mit Phononen hängt im thermodynamischen GG von der Temperatur T ab.

Ankopplung an Wärmebad der Temp. T (z.B. Kristall selbst) : kanonische Verteilung

Wdh: Thermodynamik

quantenmechanisches Ensemble : statistischer Operator $\hat{\varrho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$ ← Hamilton-Op

↑ gemischter Zustand ist inkohärente Überlagerung

$$\hat{\varrho} = \sum_\alpha P_\alpha \, |\phi_\alpha\rangle\langle\phi_\alpha|$$

↑ Wahrscheinlichkeit für Zustand α

Z: Zustandssumme

$$Z = Sp\left(e^{-\beta \hat{H}}\right) = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

Eigenwerte von H

U innere Energie

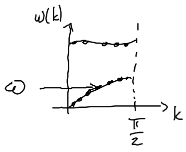
$$U = \langle \hat{H} \rangle = Sp(\hat{\varrho} \hat{H}) = \sum_n \langle n | \hat{\varrho} | n \rangle E_n = \sum_n P_n E_n$$

$P_n = \langle n | \hat{\varrho} | n \rangle$

Wahrscheinlichkeit von Messwert E_n

Normierung $\sum_n P_n = 1 = Sp\, \hat{\varrho}$

Anwendung auf Phononen



kanon. Verteilung für eine Mode ω mit Energie $E_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})$

$$P_n = \langle n | \hat{\varrho} | n \rangle = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\beta E_{n'}}}$$

mit $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ folgt

$$\boxed{p_n = \frac{e^{-\beta \hbar \omega . n}}{\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)^{-1}}}$$

$\beta = \frac{1}{kT}$

Mittlere Energie eines Oszillator

$$U = \langle H \rangle = \sum_n p_n E_n = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \hbar\omega n \left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right) + \underbrace{\sum_n p_n}_{1} \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$\text{mit } \sum_{n=0}^{\infty} n x^n = x \frac{d}{dx} \sum_n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$u = \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} + \frac{\hbar\omega}{2} = \underbrace{\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}}_{0 \text{ für } T\to 0 \ (\beta\to\infty)} + \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2}}_{\text{Nullpunktsenergie}}$$

Besetzungszahlop.

$$\hat{n} = a^+a$$

Mittlere Zahl von Phononen in der Mode ω:

$$\langle\hat{n}\rangle = Sp(\hat{\varrho}\hat{n}) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \cdot n = \sum_{n=0}^{\infty} n\, e^{-\beta\hbar\omega n}\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

$$= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

In der Mode $\omega_j(q)$ explizit

$$\boxed{\langle\hat{n}_j(q)\rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_j(q)}{kT}}-1}}$$

Bose-Einstein Verteilung

Gesamte innere Energie der Phononen bei Temp. T:

$$(\mathrm{I}) \quad \boxed{U(T) = \sum_{j,q}\left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_j(q)}{kT}}-1} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j(q)} = \sum_{j,q}\frac{1}{2}\hbar\omega_j(q)\coth\left(\frac{\hbar\omega_j(q)}{2kT}\right)$$

$$\frac{e^{\beta\hbar\omega}+1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

Spezifische Wärme

$$c_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad c_V = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_V$$

Grenzfälle von c_V

ⓐ Hohe Temperaturen : $kT \gg \hbar\omega_j$

aus Gl(I) $$U \approx \sum_{j,q}\left(\frac{1}{1+\frac{\hbar\omega_j}{kT}+\ldots-1} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j \approx \sum_{j,q}\left(\frac{kT}{\hbar\omega_j(q)} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j(q)$$

$$\approx \sum_{j,q} kT = 3sNkT$$

(3kT pro Gitterion)

Jede der 3sN Oszillatoren trägt kT zur Gesamtenergie bei.

<u>klass. Grenzfall</u>

spez. Wärme $$c_V = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = 3\frac{sN}{V}\cdot k$$

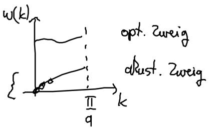
Grundgebiet

$(c_V = 3N_A \cdot k = 3R$ bezogen auf ein Mol$)$

Dulong-Petitsches Gesetz

[Experimentell $c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ wobei $\frac{c_p}{c_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} > 1$ aber bei Festkörpern gilt $c_p \approx c_V$ ($\neq$ Gasen)]

⑥ Tiefe Temperaturen



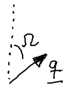
Frequenzen mit $\hbar\omega_j(\underline{q}) \gg kT$ tragen $\overset{\text{nicht}}{}$ bei zu

$$U = \sum_{j,\underline{q}} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_j$$

=> **Näherung**

(i) Beschränkung auf akust. Phononen

(ii) lin. Näherung der Dispersionsrelation $\omega_j(\underline{q}) = v_j(\underset{\substack{\uparrow \\ \text{Raumwinkel}}}{\Omega})\, q$



(iii) $$\sum_{\substack{\underline{q} \\ (1.BZ)}} \xrightarrow{V_g \text{ groß}} \underbrace{\frac{V_g}{(2\pi)^3}}_{\frac{N}{V_{BZ}}} \underbrace{\int_{1.BZ} d^3\underline{q}}_{V_{BZ}} \longrightarrow \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\underline{q}$$

Integrand trägt außerhalb der 1BZ nichts Wesentliches bei falls $\hbar\omega \gg kT$

Realraum Einheitszelle

$$V_{EZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{BZ}}$$

rez. Raum Einheitszelle

$$V_g = N \cdot V_{EZ}$$

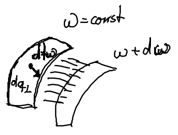
--> Übergang $d^3\underline{q} \longrightarrow d\omega$

Zustandsdichte auf Energieskala

Zahl der Zustände im Intervall $\omega \dots \omega + d\omega$

$$z(\omega)\, d\omega = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\omega}^{\omega + d\omega} d^3\underline{q}$$

Schalen konstanter Energie im R^3



$$d^3\underline{q} = df_\omega\, dq_\perp$$

$$d\omega = \left| \text{grad}_{\underline{q}}\, \omega(\underline{q}) \right| dq_\perp$$

ergibt sich die Zustandsdichte $z(\omega)$

$$z(\omega) d\omega = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\omega = \text{const}} \frac{df_\omega}{\left| \text{grad}_{\underline{q}}\, \omega(\underline{q}) \right|}\, d\omega$$

$$U \approx \sum_j \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\underline{q} \left(\frac{\hbar v_j q}{\exp\left(\frac{\hbar v_j q}{kT}\right) - 1} \right) + \underbrace{\sum_{j\underline{q}} \frac{1}{2} \hbar v_j q}_{E_0 \text{ Nullpunktsenergie}}$$

$$= \frac{V_g}{(2\pi)^3} \frac{(kT)^4}{\hbar^3} \sum_j \int \frac{d\Omega}{v_j(\Omega)^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx} + E_0$$

$$= 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$x = \frac{\hbar v_j q}{kT}$$

$$d^3\underline{q} = \underbrace{q^2 dq}_{\left(\frac{kT}{\hbar v_i}\right)^3 x^2 dx} d\Omega$$

$$U \approx \frac{\pi^2}{10}\frac{V_g}{\hbar^3}(kT)^4 \underbrace{\frac{1}{3}\sum_j \int \frac{d\Omega}{4\pi}\frac{1}{v_j(\Omega)^3}}_{\frac{1}{\bar{v}^3}}$$

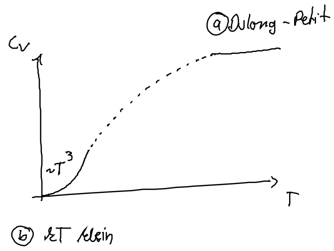
Phasengeschwindigkeit gemittelt über alle 3 Zweige (j) und alle Richtungen: $\bar{v}$

spez. Wärme :

$$\boxed{C_V = \frac{1}{V_g}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \approx \frac{2\pi^2}{5} k \left(\frac{kT}{\hbar \bar{v}}\right)^3} \sim T^3$$

asymptotisches Verhalten für T->0

(„eingefrorene" Freiheitsgrade der Phononen)



ⓒ Mittlere Temperaturbereich
(typisch : unterhalb Zimmertemperatur)

Debye-Näherung :

(i) Beschränkung auf akust. Phononen

(ii) lin. Dispersionsrelation $\omega(q) = v \cdot q$ mit einem Ω-unabhängiges v

(iii) $\int_{1BZ} d^3q \longrightarrow \int_{Kugel} d^3q$ so, dass Zahl der Zustände q dieselbe ist (d.h. dasselbe Volumen im q-Raum)

-> Spektrum $\omega(q)$ abschneiden bei q_D bzw. bei ω_D (Debye-Frequenz)