

### 3.4. Thermische Eigenschaften des Gitters

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

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

Wdh: Thermodynamik

quantenmechanisches Ensemble; statistischer Operator

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$$

↑ Hamilton-Op

↑ gemischter Zustand ist unbestimmte Überlagerung

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle \langle \phi_{\alpha}|$$

z: Zustandssumme

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

↑ Wahrscheinlichkeit für Zustand  $\alpha$   
↓ Eigenwerte von  $\hat{H}$

innere Energie

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{H}) = \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle E_n = \sum_n p_n E_n$$

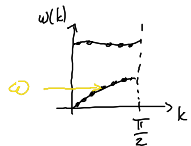
$$p_n = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle$$

↑ Wahrscheinlichkeit von Niveau  $E_n$

Normierung  $\sum_n p_n = 1 = \text{Sp} \hat{\rho}$

#### Anwendung auf Phononen

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



$$p_n = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}}$$

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

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

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

Mittlere Energie eines Oszillator

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

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

$$u = \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} + \frac{\hbar \omega}{2} = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{\hbar \omega}{2}$$

0 für  $T \rightarrow 0$  ( $\beta \rightarrow \infty$ )
Nullpunktenergie

Mittlere Zahl von Phononen in der Mode  $\omega$ :

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

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

Besetzungszahl op.  
 $\hat{n} = a^\dagger a$

In der Mode  $\omega_j(\mathbf{q})$  explizit

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

Bose-Einstein  
Verteilung

Gesamte innere Energie der Phononen bei Temp.  $T$ :

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

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

Spezifische Wärme

$$c_v = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$c_v = \frac{\delta Q}{dT} \Big|_V$$

Grenzfälle von  $c_v$

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

$$\text{aus (I)} \quad U \approx \sum_{j, \mathbf{q}} \left( \frac{1}{1 + \frac{\hbar \omega_j}{kT} + \dots} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j \approx \sum_{j, \mathbf{q}} \left( \frac{kT}{\hbar \omega_j} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j(\mathbf{q})$$

$$\approx \sum_{j, \mathbf{q}} kT = 3sNkT \quad (3kT \text{ pro Gitterion})$$

jede der  $3sN$  Oszillatoren trägt  $kT$  zur Gesamtenergie bei.

klass. Grenzfall

spez. Wärme

$$c_v = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V = 3 \frac{sN}{V} \cdot k$$

$\uparrow$   
 Grundgebiet

$(c_v = 3N_A k = 3R)$   
 bezogen auf ein Mol

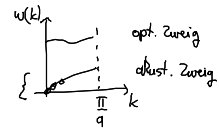
Dulong-Petit'sches Gesetz

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Experimentsell } c_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \text{wobei } \frac{c_p}{c_v} = \frac{R_T}{R_S} > 1 \quad \text{dabei bei Festkörpern gilt} \\ c_p \approx c_v \quad (\text{y Gassen}) \end{array} \right]$$

6) Tiefe Temperaturen

Frequenzen mit  $\hbar \omega_j(q) \gg kT$  tragen bei zu

$$U = \sum_j \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_j}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j$$



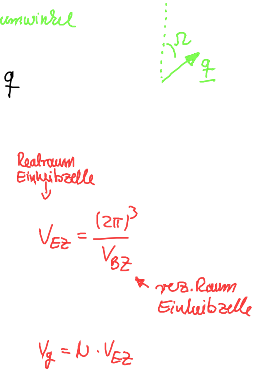
=> Näherung

(i) Beschränkung auf akust. Phononen

(ii) lin. Näherung der Dispersionsrelation  $\omega_j(q) = v_j(\Omega) q$

$$\sum_q \xrightarrow{V_g \text{ groß}^3} \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int d^3q \rightarrow \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3q$$

Integration trägt außerhalb der FBZ nichts bei, da bei  $\hbar \omega \gg kT$



-> Übergang  $d^3q \rightarrow d\omega$

Zustandsdichte auf Energieskala

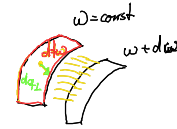
Zahl der Zustände im Intervall  $\omega \dots \omega + d\omega$

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

ergibt sich die Zustandsdichte  $z(\omega)$

$$z(\omega) d\omega = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{const}} \frac{d\omega}{|\text{grad}_q \omega(q)|} d\omega$$

Schalen konstanter Energie im  $\mathbb{R}^3$



$$d^3q = d\omega d\omega_{\perp}$$

$$d\omega = |\text{grad}_q \omega(q)| d\omega_{\perp}$$

$$U \approx \sum_j \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3q \left( \frac{\hbar v_j q}{\exp\left(\frac{\hbar v_j q}{kT}\right) - 1} \right) + \sum_j \frac{1}{2} \hbar v_j q$$

$E_0$  Nullpunktenergie

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

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx$$

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

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

$$d^3q = q^2 dq d\Omega$$

$$\left( \frac{kT}{\hbar v_j} \right)^3 x^2 dx$$

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

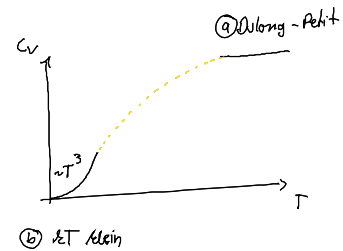
$\frac{1}{\bar{v}^3}$  Phasengeschwindigkeit gemittelt über alle 3 Zweige ( $j$ ) und alle Richtungen:  
 $\bar{v}$

spez. Wärme:

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

$\sim T^3$  asymptotisches Verhalten für  $T \rightarrow 0$

(„eingetragene“ Freiheitsgrade der Phononen)



⊙ Mittlere Temperaturbereich  
 (typisch: unterhalb Zimmertemperatur)

Debye-Näherung:

(i) Beschränkung auf akust. Phononen

(ii) lin. Dispersionsrelation  $\omega(\mathbf{q}) = v \cdot q$  mit einem  $\Omega$ -unabhängiges  $v$

(iii)  $\int_{\text{BZ}} d^3q \rightarrow \int_{\text{Kugel}} d^3q$  so, dass <sup>Zahl der</sup> Zustände  $q$  dieselbe ist (d.h. dasselbe Volumen im  $q$ -Raum)

$\rightarrow$  Spektrum  $\omega(\mathbf{q})$  abschneiden bei  $q_D$  bzw. bei  $\omega_D$  (Debye-Frequenz)