

Näherung der Wärmekapazität im mittleren Temperaturbereich

Debye-Näherung

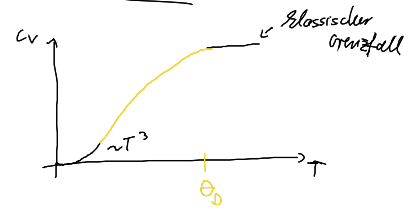
- Deckung der Gesamtzahl der Schwingungsmoden

$$s \cdot N \stackrel{!}{=} \frac{V_q}{(2\pi)^3} \int d^3q = \frac{V_q}{6\pi^2} q_D^3$$

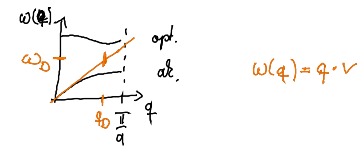
$$\rightarrow q_D = (6\pi^2 \cdot n)^{1/3}$$

$$n: \text{Ionenkonzentration}$$

$$n = \frac{s \cdot N}{V_g} = \frac{s}{V_{\text{GZ}}}$$



Dispersionsrelation



Innere Energie

$$U = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{q \leq q_D} d^3q \frac{\hbar v \cdot q}{e^{\frac{\hbar v \cdot q}{kT}} - 1} + E_0$$

$$= \frac{3V_g}{(2\pi)^3} \frac{(kT)^4}{\hbar^3} \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \int_0^{\frac{\hbar \omega_D}{kT}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + E_0$$

$$\int\left(\frac{\hbar \omega_D}{kT}\right) = \int\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

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

Debye-Temperatur Θ_D
 $\hbar \omega_D = kT_{\Theta_D}$

$T \approx \Theta_D$: Freiheitsgrade beginnen einzufrieren

$T \ll \Theta_D$: extremer Quantenlimitus $\int\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \rightarrow \frac{\pi^4}{15}$
 $c_v \sim T^3$ $u \sim T^4$

$T \gg \Theta_D$: klass. Grenzfall $\int\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \approx \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3$
 $\rightarrow c_v \approx \frac{(k\Theta_D)^3}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} k = 3nk = \text{const.}$

| | | |
|------|---------|-----------------------------|
| Bsp. | Si | $\Theta_D = 625 \text{ K}$ |
| | Diamant | $\Theta_D = 1860 \text{ K}$ |
| | Pb | $\Theta_D = 88 \text{ K}$ |

- noch stärker vereinfachtes Modell

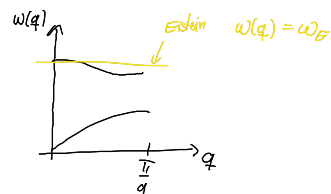
Einstein Modell

(i) Beschränkung auf opt. Phononen

(ii) $\omega_j(q) = \omega_E = \text{const.}$

$$\rightarrow U = 3N \left(\frac{\hbar \omega_E}{e^{\frac{\hbar \omega_E}{kT}} - 1} \right) + E_0$$

↑
opt. zugehörige



$$\rightarrow c_v = 3nk \int_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \quad ; \quad f_E(x) = \frac{x^2}{(e^x - 1)^2} \quad ; \quad \int \Theta_E = k\omega_E$$

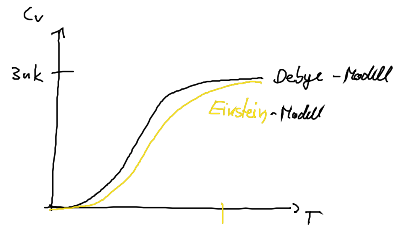
↑
Einstein Temperatur

T klein:

$$c_v \sim \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}$$

$$u \sim \Theta_E e^{-\Theta_E/T}$$

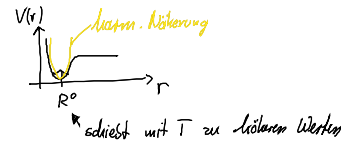
c_v & u wachsend für $T \rightarrow 0$ exponentiell
(schneller als $c_v \sim T^3$)



3.5. Anharmonische Effekte

• Harmon. Näherung des Gitterpotentials kann nicht erklären:

- thermische Ausdehnung (falls $R_n \neq \text{fest}$)
- endliche Wärmeleitfähigkeit des Gitters
 - endliche Lebensdauer der Phononen
- Temperaturabhängigkeit elastischer Konstanten
- Abweichungen vom Debye-Petit-Gesetz



Ansatz: ungestörter Zustand: harm. Potential \rightarrow Entkopplung
 \cong wechselwirkungsfreies Phonongas

Störung: anharmon. Korrekturen
 \cong Phonon-Phonon WW, endl. Phononen Lebensdauer \rightarrow endl. Gültigkeitsbereich der Phononendisp.

Hamilton Op.: $H = H_0 + H_3 + H_4$

\uparrow \uparrow \uparrow
 harm. anh. quartisch

$$\text{mit } H_3 := \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma \\ \alpha, \beta, \gamma}} \omega \left(\begin{matrix} \alpha, \beta, \gamma \\ \alpha, \beta, \gamma \end{matrix} \right) X_{\alpha i} X_{\beta j} X_{\gamma k}$$

Transformation auf Normalkoordinaten

$$X_{nai} = \frac{1}{\sqrt{M_n}} \sum_{\underline{j}} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\underline{j}}} \right)^{1/2} c_{ai}^{(\underline{j})}(\underline{q}) e^{i\underline{j} \cdot \underline{R}_n} \underbrace{\left(a_{-\underline{j}}^{\dagger} + a_{\underline{j}} \right)}_{Q_j \sqrt{\frac{2\omega_{\underline{j}}}{\hbar}}}$$

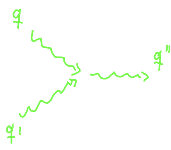
$$\rightarrow H_3 = \frac{1}{3!} \sum_{\underline{q}\underline{q}'\underline{q}''} \sum_{\underline{j}\underline{j}'\underline{j}''} \phi(\underline{q}\underline{j}, \underline{q}'\underline{j}', \underline{q}''\underline{j}'') \delta_{\underline{q}+\underline{q}'+\underline{q}''} \underbrace{\left(a_{-\underline{j}}^{\dagger} + a_{\underline{j}} \right) \left(a_{-\underline{j}'}^{\dagger} + a_{\underline{j}'} \right) \left(a_{-\underline{j}''}^{\dagger} + a_{\underline{j}''} \right)}_{\text{+ weitere Prozesse}}$$

$$\underline{a_{\underline{q}} a_{-\underline{q}'}^{\dagger} a_{\underline{q}''}^{\dagger}} + \underline{a_{\underline{q}} a_{\underline{q}'} a_{-\underline{q}''}^{\dagger}} + \underline{a_{\underline{q}} a_{\underline{q}'} a_{\underline{q}''} + a_{\underline{q}}^{\dagger} a_{\underline{q}'}^{\dagger} a_{\underline{q}''}^{\dagger}}$$

+ weitere Prozesse



1 Phonon zerfällt in 2



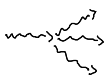
2 Phononen zerfallen in 1



virtuelle Prozesse
(verstoßen Energiesatz)

Analog:

$$H_4 = \frac{1}{4!} \sum_{\underline{q}\underline{q}'\underline{q}''\underline{q}'''} \dots$$



1 → 3



2 → 2



3 → 1

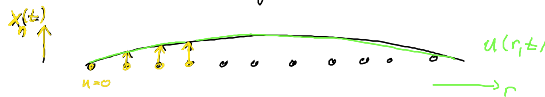
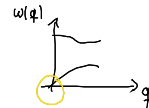
+ virtuelle Prozesse

• Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten erfolgt numerisch

↳ endliche Lebensdauer τ .

3.6. Langwelliger Grenzfall des akustischen Zweiges

Wellenlänge $\lambda \sim \infty$ ($q \rightarrow 0$), d.h. Schwingungsamplitude ändert sich wenig von $E\bar{z}$ zu $E\bar{z}$



Übergang zur Kontinuumsbeschreibung (o.B.d.A. Masse der Basisatome im Schwerpunkt → Bravaisgitter $a=1$)

Bewegungsgleichung

$$(I) \quad M \ddot{X}_{ni} = - \sum_{mj} W_{ui, mj} X_{mj}$$

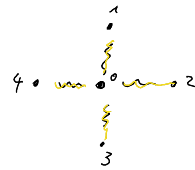
↑
Kraftkonstanten aus Lastm. Näherung

$$W_{ni, mj} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_{ni} \partial R_{mj}}$$

► Def. Verschiebungsfeld $u(\underline{r}, t)$ so dass an Gitterpunkten gilt:
 $u_i(\underline{r} = \underline{R}_n, t) = X_{ni}(t)$

Symmetrien von $W_{ui, mj}$

- (i) $W_{ui, mj} = W_{uj, ni}$ (Vertauschen der Ableitung)
- (ii) $W_{ni, mj} = W_{oi, (m-u)_j}$ (Translationsinvarianz)
- (iii) $\sum_n W_{oi, nj} = 0$ (sonst eff. resultierende Kraft)
- (iv) $W_{oi, nj} = W_{oi, -nj}$ (Inversionsymmetrie)



Annahme: u verändert sich langsam auf Längenskalen des Gitters (Entwicklung um einen Gitterpunkt $\underline{R}_n = 0$)

$$\Rightarrow \underbrace{u_j(\underline{R}_n)}_{X_{nj}} = u_j(0) + \sum_k \left(\frac{\partial u_j}{\partial r_k} \right)_{0=\underline{R}_n} R_{nk} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 u_j}{\partial r_k \partial r_l} \right)_{0} R_{nk} R_{nl} + \dots$$

Einsetzen in (I)

$$M \ddot{u}_i(0) = \sum_j \left(\underbrace{\sum_m W_{oi, mj}}_{0 \text{ wegen (iii)}} \right) u_j(0) - \sum_{jk} \underbrace{\sum_m W_{oi, mj} R_{mk}}_{\sum_{m>0} (W_{oi, mj} R_{mj} + W_{oi, -mj} R_{-mk}) = 0} \left(\frac{\partial u_j}{\partial r_k} \right)_0 - \frac{1}{2} \sum_{mjkl} W_{oi, mj} R_{nk} R_{nl} \left(\frac{\partial^2 u_j}{\partial r_k \partial r_l} \right)_0$$

$\sum_{m>0} (W_{oi, mj} R_{mj} + W_{oi, -mj} R_{-mk}) = 0$
 $= W_{oi, mj} R_{mj} - R_{mk}$
 wegen (iv)

mit Elastizitätstensor $C_{ijkl} = -\frac{1}{2V} \sum_m W_{oi, mj} R_{nk} R_{nl}$

$$\Rightarrow \boxed{\rho u_i(0, t) = \sum_{jkl} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_j(0, t)}{\partial r_k \partial r_l}} \quad \hat{=} \text{Wellengleichung}$$

• Eigenschaften von \underline{C} : $3^4 = 81$ Komponenten

$$C_{ijke} = C_{ijlk} = C_{klij} \quad \rightarrow \text{nur 21 \u00fc} \underbrace{\text{unabh\u00e4ngige}} \text{Komponenten}$$

$$= C_{ijkl}$$

↑
falls Zentralkräfte wirken $\rightarrow 15$ Komponenten