

## Näherung der Wärmekapazität im mittleren Temperaturbereich

### Debye-Näherung

- Deckung der Gesamtzahl der Schwingungsmoden

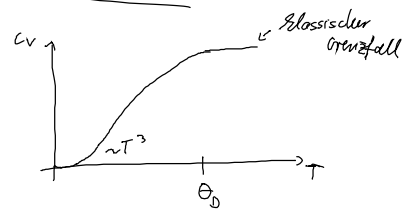
$$s \cdot N \stackrel{!}{=} \frac{V_q}{(2\pi)^3} \int d^3q = \frac{V_q}{6\pi^2} q_D^3$$

$$q \leq q_D$$

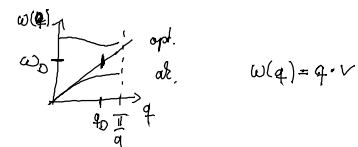
$$\rightarrow q_D = (6\pi^2 \cdot n)^{1/3}$$

$n$ : Ionendichte

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



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  $\Theta_D$   
 $\hbar \omega_D = \hbar v \omega_D$

$T \leq \Theta_D$ : 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

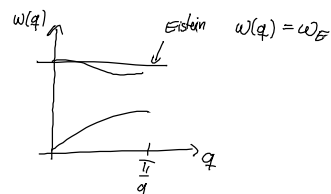
### Einstein Modell

(i) Beschränkung auf opt. Phononen

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

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

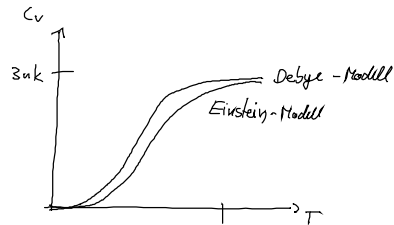
↑  
opt. zweise.



$\rightarrow c_v = 3nk f_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$  ;  $f_E(x) = \frac{x^2}{(e^x - 1)^2}$  ;  $\frac{1}{2}\Theta_E = \hbar\omega_E$   
↑ Einstein Temperatur

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

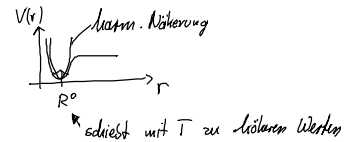
$c_v$  &  $u$  wachsen für  $T \rightarrow 0$  exponentiell (schneller als  $c_v \sim T^3$ )



### 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.

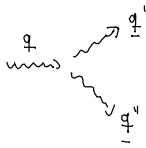
Hamilton Op.:  $H = H_0 + H_3 + H_4$   
↑ ↑ ↑  
harm. kub. quartisch

mit  $H_3 := \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \sum_{\alpha/\beta/\gamma} \omega \binom{\alpha\beta\gamma}{ijk} X_{\alpha i} X_{\beta j} X_{\gamma k}$

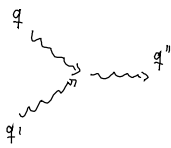
Transformation auf Normalkoordinaten

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

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



1 Phonon zerfällt in 2



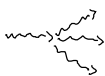
2 Phononen zerfallen in 1



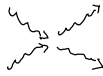
virtuelle Prozesse  
(virtueller Energiesatz)

Analog:

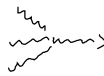
$$H_4 = \frac{1}{4!} \sum_{\underline{q}\underline{q}'\underline{q}''\underline{q}'''} \dots$$



1 → 3



2 → 2



3 → 1

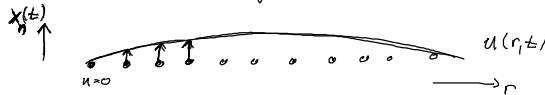
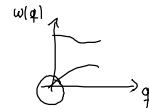
+ virtuelle Prozesse

• Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten erfolgt numerisch

↳ endliche Lebensdauer  $\tau$ .

### 3.6. Langwelliger Grenzfall des akustischen Zweiges

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



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

Bewegungsgleichung

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

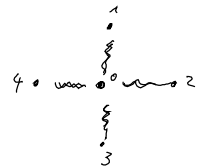
↑  
Kraftkonstanten aus Lastm. Näherung

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

► Def. Verschiebungsfeld  $\underline{u}(\underline{r}, t)$  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:  $\underline{u}$  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)

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

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

$$C_{ijke} = C_{ijkl} = C_{klij} \quad \rightarrow \text{nur 21 unabhängige Komponenten}$$

$$= C_{ijkl}$$

↑  
falls Zentralkräfte wirken  $\rightarrow 15$  Komponenten