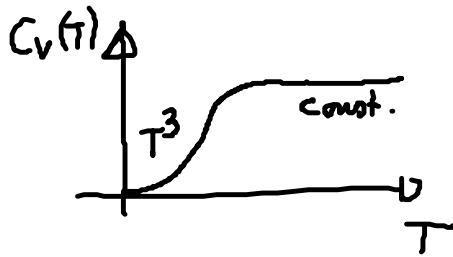


## Weiter zu 4. Wärmekapazität

Experiment



Klassische Beschreibung

$$E = 3pNk_B T \rightarrow C_V = 3pNk_B = \text{const.}$$

gute Beschreibung für hohe Temperaturen  $T$ , aber Widerspruch zum Experiment für kleine  $T$

### 4.2 Quantenmechanische Beschreibung

$$E = \sum_{q,j} \hbar \omega_j(q) \left[ n_{qj} + \frac{1}{2} \right] \quad \text{mit} \quad n_{qj} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_j(q)/k_B T} - 1}$$

Grenzfallbetrachtung:

- Hohe Temperaturen (klassische Grenzfall)

Taylorentwicklung der Exponentialfunktion

$$k_B T \gg \hbar \omega_j(q) \quad \text{für alle } j, q$$

gilt, da Phonon-Energie nach oben begrenzt ist (optische Phononen)

$$E = \sum_{q,j} \hbar \omega_j(q) \left[ \frac{1}{1 + \frac{1}{k_B T} \hbar \omega_j(q) - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

$$= \sum_{q,j} k_B T \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_j(q)}{k_B T} \right] \underset{\text{hohe } T}{\approx} \sum_{q,j} k_B T$$

$$E = 3pN k_B T$$

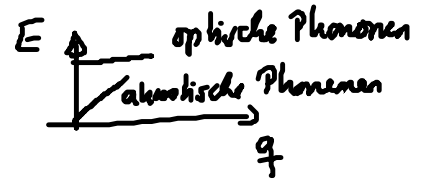
Wärme Kapazität  $C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N k_B = \text{const.}$

Dulong-Petit-Gesetz <sup>p=1</sup> (gültig für hinreichend hohe Temperaturen)

- Niedrige Temperaturen

Für jedes T gibt es akustische Phononen mit  $\hbar \omega_j(q) < k_B T$ ,  
da  $\hbar \omega_j(q) \rightarrow 0$  für  $q \rightarrow 0$

Entwicklung nach kleinen Parametern nicht möglich



Annahme: T so klein, dass nur akustische Phononen im linearen Dispersionsbereich  $\omega = c_s q$  angeregt werden

$$E = E_0 + \sum_{qs} \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1} = E_0 + \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int d^3q \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1}$$

$$= E_0 + \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s)^3} \int d^3x \frac{x^3}{e^x - 1} \quad \text{mit der Substitution } x = \frac{\hbar c_s}{k_B T} q$$

3 akustische Zweige möglich

$$\frac{dx}{dq} = \frac{\hbar c_s}{k_B T}$$

$$= E_0 + \frac{V}{(2\pi)^3} 3 \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s)^3} \underbrace{4\pi}_{\text{Winkelintegration}} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad \frac{\pi^4}{15}$$

$$= E_0 + \frac{\pi^2}{10} \frac{V}{(\hbar c_s)^3} (k_B T)^4$$

d.h.  $E \sim T^4$  im 3d System

$$C_V = \frac{2\pi^2}{5} \frac{V}{(\hbar c_s)^3} k_B^4 T^3$$

in Übereinstimmung mit Experiment

## 4.3 Debye Modell

Vereinfachtes Modell, das beide Grenzfälle ( $T \rightarrow \infty$ ,  $T \rightarrow 0$ ) korrekt beschreibt.

Annahme: - lineare Dispersion  $\omega(q) = \underset{p}{c_s} q$   
[gute Näherung für akustische Phononen] mittlere Schallgeschwindigkeit

- BZ wird durch einen Kugel vom Radius  $q_D$  ersetzt.  $q_D$  muss so bestimmt werden, dass die Zahl der Zustände gleich  $N$  ist

(Kugelsymmetrie, Vereinfachung der Integration)

$$\sum_{|q| \leq q_D} 1 \stackrel{!}{=} N = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{q_D}^3 d^3 q \cdot 1 = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_D} dq q^2$$
$$= \frac{V}{2\pi^2} \frac{q_D^3}{3}$$

$$\Rightarrow q_D = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}} \quad \text{Debye - Wellenzahl}$$

$$E = E_0 + 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|q| \leq q_D} d^3 q \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1}$$

akustische  
Zweige

$$= E_0 + 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_D} \frac{\hbar c_s q^3}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1} dq$$

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{q_D} \hbar c_s q^3 \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1}}_{-\frac{1}{(e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1)^2} e^{\hbar c_s q / k_B T} \left( -\frac{\hbar c_s q}{k_B T^2} \right)} dx$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar c_s} \right)^3 k_B \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{mit } x_D = \frac{\hbar c_s q_D}{k_B T}$$

Substitution  $x = \frac{\hbar c_s q}{k_B T}$

für  $x_D \rightarrow \infty$ :  $\frac{4\pi^4}{15}$

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

$T \rightarrow 0$  (Grenzfalle tiefer Temperaturen)  
 $\rightarrow x_D \rightarrow \infty$

Für hohe Temperaturen entwickelt man den Integranden für  $x_D \rightarrow \infty$

$$\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{x^4 (1+x)}{(1+x-1)^2} \approx x^2$$

Damit folgt für die Integration

$$C_V = \frac{3V}{2\pi^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar c_s} \right)^3 k_B \int_0^{x_D} dx x^2 = \frac{3V}{2\pi^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar c_s} \right)^3 k_B \frac{1}{3} x_D^3$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} k_B q_D^3 = 3 k_B N \quad \left( \frac{\hbar c_s q_D}{k_B T} \right)^3$$

$\parallel$   
 $6\pi^2 \frac{N}{V}$  Dulong-Petit Gesetz

Für mittlere  $T$  muß man die Debye-Funktion numerisch berechnen

$$\int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Definition der Debye-Temperatur

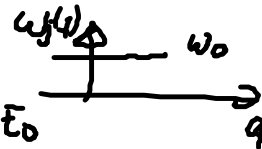
$\Theta_D$  und Debye-Frequenz  $\omega_D$ :  $k_B \Theta_D = \hbar c_s q_D = \hbar \omega_D$

Typische Werte  $\Theta_D \approx 10^2 - 10^3 \text{ K} \Rightarrow \bar{E} \sim 10^{-2} \text{ eV}$   
 (Anpassung an exp. Ergebnisse) klein im Vergleich zu Elektronen mit  $E \approx 1 \text{ eV}$  in Übereinstimmung mit der Born-Oppenheimer Näherung

#### 4.4. Einstein Modell

Geeignet für optische Phononen, da Annahme  $\omega_j(q) = \omega_0$  für alle  $j, q$

Energie: 
$$E = \sum_{qj} \hbar \omega_j(q) \left[ \frac{1}{e^{\hbar \omega_j(q)/k_B T} - 1} \right] + E_0$$



$$\approx E_0 + 3pN \frac{\hbar \omega_0}{e^{\hbar \omega_0/k_B T} - 1}$$

Wärmekapazität: 
$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3pN \hbar \omega_0 \frac{1}{(e^{\hbar \omega_0/k_B T} - 1)^2} e^{\hbar \omega_0/k_B T} \frac{\hbar \omega_0}{k_B T^2}$$

$$= 3pN \frac{(\hbar \omega_0)^2}{k_B} \frac{1}{T^2} \frac{e^{\hbar \omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar \omega_0/k_B T} - 1)^2}$$

Grenzfälle hohe Temperaturen  $k_B T \gg \hbar \omega_0$

Entwicklung der Exponentialfkt.

$$C_V = 3pN \frac{(\hbar \omega_0)^2}{k_B} \frac{1}{T^2} \frac{1 + \frac{\hbar \omega_0}{k_B T}}{\left(1 - \frac{\hbar \omega_0}{k_B T} - 1\right)^2}$$

klein gegenüber der 1

$$= 3pN \frac{(\hbar \omega_0)^2}{k_B} \frac{1}{T^2} \frac{k_B^2 T^2}{(\hbar \omega_0)^2} = 3pN k_B \stackrel{p=1}{=} 3N k_B$$

Dulong-Petit Gesetz

Grenzfälle tiefe Temperaturen: Exponentialfkt. sehr hoch, so daß die 1 im Nennor vernachlässigt

werden kann

$$E = E_0 + 3pN \hbar \omega_0 e^{-\hbar \omega_0 / k_B T}$$

$$C_V = 3pN \frac{(\hbar \omega_0)^2}{k_B T} \frac{1}{T^2} e^{-\hbar \omega_0 / k_B T}$$

Das exp. gemessene  $T^3$ -Verhalten für die Wärmekapazität bei tiefen  $T$  gilt nicht im Einstein-Modell  
 Grund: Akustische Phononen gehen nicht ein.

### Zusammenfassung Kapitel IV

• Harmonische Näherung



$$V_{i-i} = V(R^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha\beta} \underbrace{\frac{\partial^2 V_{i-i}}{\partial R_{\mu\alpha} \partial R_{\nu\beta}}}_{\phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}} \bigg|_{R^{(0)}} u_{\mu\alpha} u_{\nu\beta}$$

Kraftkonstanten

• Klassische Theorie

$$m_{\mu} \ddot{u}_{\mu\alpha} = - \sum_{\alpha'\mu'} \phi_{\mu\mu'}^{\alpha\alpha'} u_{\mu'\alpha'}$$

Eigenwertgleichung  $\omega_q^2 A_{\mu}^{\alpha}(q) = \sum_{\mu'\alpha'} \phi_{\mu\mu'}^{\alpha\alpha'}(q) A_{\mu'}^{\alpha'}(q)$

d. p. Eigenwerte

d. akustische Moden (Schwingung in Phase)

d. (p-1) optische Moden (gegenseitig schwingend)

• Quantenmechanische Theorie

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, j} \left[ \Pi_j(\mathbf{q}, t) \Pi_j^\dagger(\mathbf{q}, t) + \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j^\dagger(\mathbf{q}, t) Q_j(\mathbf{q}, t) \right]$$

uncoupled harmonic oscillators

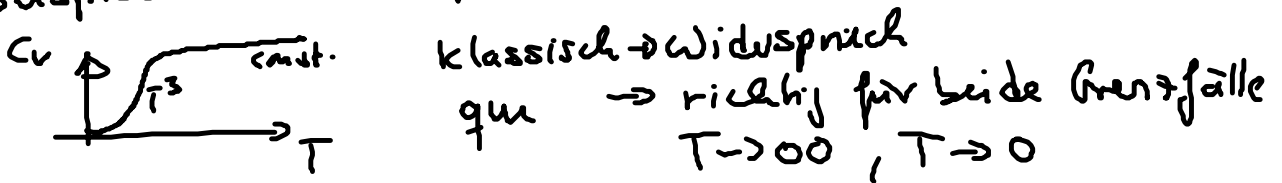
2. Quantisierung  $\mathbf{q}, j$

$$= \sum_{\mathbf{q}, j} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \left[ b_{\mathbf{q}, j}^\dagger b_{\mathbf{q}, j} + \frac{1}{2} \right]$$

Gitterschwingungen quantisiert: Phononen (nahezu  $\omega \rightarrow 0$ )

↓  
Methoden der  
statistischen Physik

• Beispiel: Wärmekapazität



• Vereinfachte Modelle

Debye Modell  $\hbar \omega_j(\mathbf{q}) = \hbar c_s q$  akustische Phononen  
 Einstein Modell  $\hbar \omega_j(\mathbf{q}) = \hbar \omega_0$  optische Phononen

V Zweck Quantisierung  $\rightarrow$  Markov Richtu

VI Elektron-Phonon-Wechselwirkung

1. Einleitung

Entkopplung der Elektronen- und Gitterdynamik (Born-Oppenheimer)  
 Korrekturen in der Größenordnung  $\sqrt{\frac{m_e}{m_i}} \approx 10^{-2}$

Nun werden Korrekturen in niedrigster Ordnung berücksichtigt.

Ionen  $\vec{R}_n$   
 $\vec{R}_n^0 + \vec{u}_n$   $\xrightarrow[\text{starrs Gitter}]{\vec{R}_n^0}$

Elektronen  $\vec{r}_j$  im statischen Potential  
 der Ionen  
 $\sum_n V_{e-i} (r_i - \vec{R}_n^{(0)}) = V(r_i)$   
 Kapitel III

↓ Kapitel IV  
 Phononen  
 quantisierte Gitterschwingungen  
 $\omega_j(q)$

↓  
 Quasielektronen  $\epsilon_{k\lambda}$

⎵  
 dynamisches Ionengitter ( $R_n$  nicht fest)  
 Elektron-Phonon-WW

↙  
 Schwache Kopplung  
 [ohmsche Leitfähigkeit  
 mit Phononen als Bad für  
 Elektronen]

↘  
 starke Kopplung  
 (Supraleitung mit Phonondynamik)  
 Kapitel IX

↓  
 Kapitel VIII

$$H_{e-i} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{n=1}^{N_i} V_{e-i} (r_i - R_n)$$

$$\approx \sum_i \sum_n V_{e-i} (r_i - R_n^{(0)}) + \underbrace{\sum_i \sum_n u_n \cdot \nabla_{R_n} V(r_i - R_n)}_{\text{1. Term von Taylor}}$$

Taylor-Entwicklung

0. Term  
 Elektronenbewegung  
 im starren Gitter  $H_{e-i}^{(0)}$   
 → Kapitel III

1. Term von Taylor  
 WW der Elektronen  
 mit dem zeitabh.  
 Potential der Ionen



## 2. Quantisierung der Elektron-Phonon-WW $\rightarrow$ Gitterverzerrungen

Zweck Quantisierung des H-Operators mit Heisenberg-Operatoren

$$\psi^+(r,t) = \sum_{\ell} \underbrace{\varphi_{\ell}^*(r)}_{\text{Bloch-Fkt.}} a_{\ell}^{\dagger}(t) \quad \text{Leiters-Operatoren}$$

$$\varphi_{\ell}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_{\ell} \cdot \mathbf{r}} u_{\ell}(r)$$

$$H \rightarrow \int d^3r \psi^+(r,t) H(r,p) \psi(r,t) \quad \text{genau im Kapitel V}$$

$$u_{\ell}^{\alpha}(r) = \sum_{j\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_j(\mathbf{q})}} A_j^{\alpha}(\mathbf{q}) \underbrace{(b_{-\mathbf{q}j}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}j})}_{Q_j(\mathbf{q})} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n}$$

Entwicklung des periodischen Gitterpotentials in eine Fourier-Reihe

$$V_{e-i}(r - \mathbf{R}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot (r - \mathbf{R}_n)} V_{\mathbf{q}}$$

Bloch-Funktionen einsetzen, nach Einheitszelle entwickeln  
 $\rightarrow$  Kronecker, die die Impulserhaltung beschreiben

$$\Rightarrow H_{e-i} = \sum_{j\mathbf{q}} \sum_{k\lambda} D_{\mathbf{q}j} (b_{-\mathbf{q}j}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}j}) a_{\lambda\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\lambda\mathbf{k}}$$

WW-Hamiltonian zwischen Elektronen und Phononen  
 in 2. Quantisierung

$\Rightarrow$  ausführlicher als  
 Übungsaufgabe

Elektron-Phonon-Matrix-Element

$$D_{\mathbf{q}j} = - \frac{i\sqrt{\hbar}}{\sqrt{2m\omega_j(\mathbf{q})}} V_{\mathbf{q}} \vec{A}(j,\mathbf{q}) \cdot \vec{q} \quad \text{Maß für die Kopplungsstärke}$$