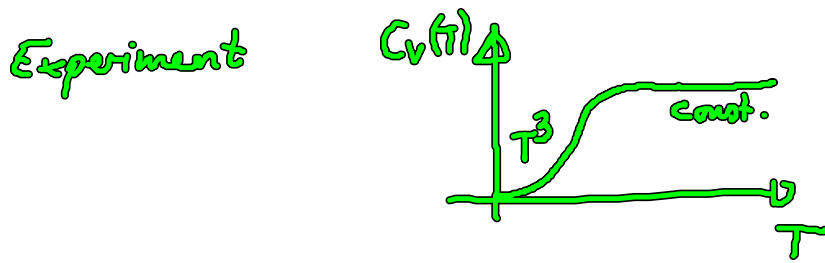


Weiter zu 4. Wärmekapazität



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

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

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)

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

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

$$E = 3pN k_B T$$

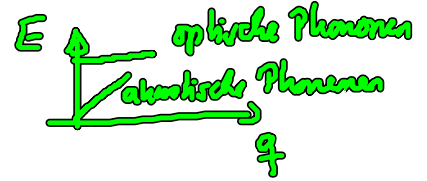
Wärmekapazität $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N k_B = \text{const.}$

Dulong-Petit-Gesetz ^{p=1} (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

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

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

Kugelkoordinaten

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

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 $\omega(q) = c_s q$
[gute Näherung für akustische Phononen] ↑
mittlere Schallgeschwindigkeit

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

(Kugelsymmetrie, Vereinfachung der Integration)

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

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

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

↑
akustische Zweige

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

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

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

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

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

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

$T \rightarrow 0$ (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

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

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

\parallel
 $\frac{6\pi^2 N}{V}$ Debye-Reit 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

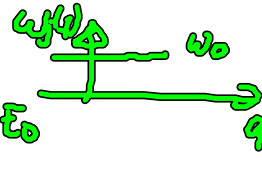
Θ_D und Debye-Frequenz ω_D : $k_B \Theta_D = h c_s q_D = h \omega_D$

Typische Werte $\Theta_D \approx 10^2 - 10^3 \text{ K} \Rightarrow E \sim 10^{-2} \text{ eV}$
 (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:
$$E = \sum_{j,q} \hbar \omega_j(q) \left[\frac{1}{e^{\hbar \omega_j(q)/k_B T} - 1} \right] + E_0$$



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

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

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

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

Entwicklung der Exponentialfkt.

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

klein gegenüber der

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

Dulong-Petit Gesetz $\gamma=1$

Grenzfalle tiefe Temperaturen: Exponentialfkt. sehr hoch, so daß die 1 im Nenner vernachlässigt

werden kann

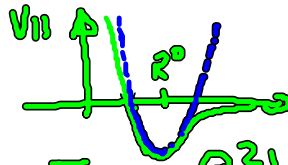
$$E = E_0 + 3pN \frac{h\nu_0}{k_B T} e^{-h\nu_0/k_B T}$$

$$C_V = 3pN \frac{(h\nu_0)^2}{k_B T} \frac{1}{T^2} e^{-h\nu_0/k_B T} \rightarrow 0$$

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



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

Kraftkonstanten

• Klassische Theorie

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

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

d. p. Eigenwerte

d. akustische Moden (Schwingung in Phase)

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

• Quantenmechanische Theorie

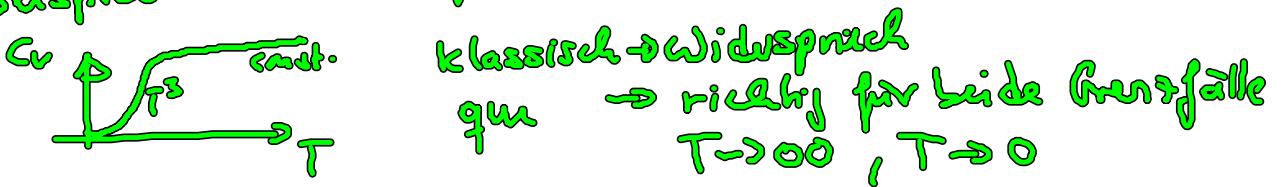
$$H = \frac{1}{2} \sum_j [\pi_j(q,t) \pi_j^\dagger(q,t) + \omega_j^2(q) Q_j^\dagger(q,t) Q_j(q,t)]$$

uncoupled harmonic oscillators

2. Quantisierung $\sum_j \hbar \omega_j(q) [b_{qj}^\dagger b_{qj} + \frac{1}{2}]$

Gitterschwingungen quantisiert: Phononen (nahezu $\omega \rightarrow 0$)
 ↓
 Methoden der statistischen Physik

• Beispiel: Wärmekapazität



• Vereinfachte Modelle

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

V Zweck Quantisierung \rightarrow Markowitz

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 niedrigerer Ordnung berücksichtigt.

Ionen \vec{R}_n
 $\vec{R}_n^0 + \vec{u}_n$

\vec{R}_n^0
 starres Gitter

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

↓ Kapitel IV

Phononen
 quantisierte Gitterschwingungen
 $\omega_j(q)$

Kapitel III

Quasielektronen $\epsilon_{k\lambda}$

dynamisches Ionengitter (R_n nicht fest)

Elektron-Phonon- $\omega\omega$

schwache Kopplung

[ohmsche Leitfähigkeit
 mit Phononen als Bad für
 Elektronen]

starke Kopplung

(Supraleitung mit Phonondynamik)
 Kapitel IX

↓ Kapitel VIII

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

$$\approx \sum_i \sum_n V_{e-i}(r_i - R_n^{(0)}) + \sum_i \sum_n u_n \cdot \nabla_{R_n} V(r_i - R_n) \Big|_{R_n^0}$$

Taylor-Entwicklung

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

1. Term von Taylor
 $\omega\omega$ der Elektronen
 mit dem zeitabh.
 Potential der Ionen

2. Quantisierung der Elektron-Phonon-WW → Gitterverzerrungen

Zweck Quantisierung des H-Operators mit Heisenberg-Operatoren

$$\psi^{\dagger}(r,t) = \sum_{\mathbf{q}} \underbrace{\psi_{\mathbf{q}}^*(r)}_{\text{Bloch-Fkt.}} \underbrace{a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(t)}_{\text{Leitungs-Operatoren}}$$

$$\psi_{\mathbf{q}}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{q}r} u_{\mathbf{q}}(r)$$

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

$$u_{\mathbf{q}}^{\dagger}(t) = \sum_{j\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\rho_j(\mathbf{q})}} A_j^{\alpha}(\mathbf{q}) \underbrace{(b_{-\mathbf{q}j}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}j})}_{Q_j(\mathbf{q})} e^{i\mathbf{q}R_n}$$

Entwicklung des periodischen Gitterpotentials in eine Fourier-Reihe

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

Bloch-Funktionen einsetzen, nach Einheitszelle entwickeln
 → Kronecker, die die Impulserhaltung beschreiben

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

WW-Hamiltonian zwischen Elektronen und Phononen
 in 2. Quantisierung

⇒ ausführlicher als
 Übungsaufgabe

Elektron-Phonon-Matrix-Element

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