

Spezifische Wärme des Gitters

a) klass. Grenzfall : $kT \gg \hbar\omega_j$

spezif. Wärme

$$C_V = \frac{1}{V_g} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3 \frac{sN}{V_g} k$$

$$c_V = 3 \frac{N}{A} k = 3R$$

(Dulong-Petit'sches Gesetz)

s Atome pro El.z.
N Elementarzellen

bezogen auf
Grundvol.
des Kristalls V_g

bezogen auf 1 Mol
 N_A Avogadrozahl

b) Tiefe Temperaturen (Quantenlimites) : Frequenzen mit $\hbar\omega_j \gg kT$
tragen nicht bei zu

$$U = \sum_{j, \underline{q}} \left(\frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_j}{kT}) - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_j$$

\Rightarrow Näherungen :

(i) Beschränkung auf akust. Phononen

(ii) lin. Näherung der Dispersionsrelation : $\omega_j(\underline{q}) = v_j(\Omega)q$

(iii) $\sum_{\underline{q}} \xrightarrow{V_g \text{ groß}} \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d^3q \rightarrow \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3q$ \underline{q}
 Ω : Raumwinkel

(Integrand trägt nicht bei für große q : $\hbar\omega \gg kT$)

Bemerkung zum Übergang $\sum_{\underline{q}} \rightarrow \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d^3q$

erlaubte q -Werte: $\underline{q} = (h\underline{q}_1 + k\underline{q}_2 + l\underline{q}_3) \frac{1}{N^{1/3}}$
 $1 \leq h, k, l \leq N^{1/3}$

N q -Werte in der 1. BZ, falls N Elementarzellen im Grundgebiet V_g liegen

Zahl der q -Zustände im Volumenelement d^3q der BZ:

$$z d^3q = N \frac{d^3q}{V_{BZ}} = \frac{V_g}{(2\pi)^3} d^3q$$

mit $V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{Wigner-Zelle}}} = \frac{(2\pi)^3}{V} N$

Für große V_g liegen die Zustände im q -Raum dicht!

Übergang $d^3q \rightarrow d\omega$

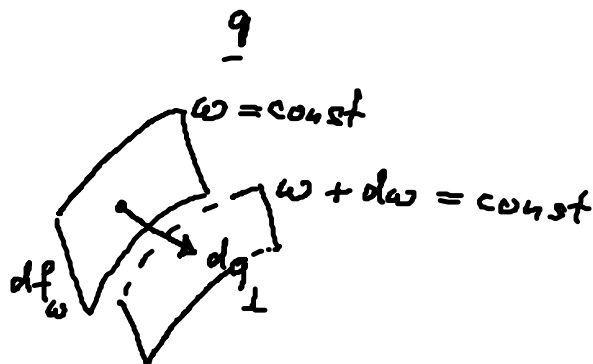
(Zustandschichte auf der Energieskala)

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

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

mit $d^3q = df_{\omega} dq_{\perp}$

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



ergibt sich die Zustandsdichte $z(\omega)$

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

$$U \approx \sum_j \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3q \left(\frac{\hbar v_j q}{\exp(\frac{\hbar v_j q}{kT}) - 1} \right) + \underbrace{\sum_j \frac{1}{2} \hbar v_j q}_{E_0 \text{ Nullpunktenergie}}$$

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

mit $x = \frac{\hbar v_j q}{kT}$, $d^3q = \underbrace{q^2 dq}_{\left(\frac{kT}{\hbar v_j}\right)^3 x^2 dx} d\Omega$

Mit $\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx = 6 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$ ergibt sich

$$U = \frac{\pi^2}{10} \frac{V_g}{\hbar^3} (kT)^4 \underbrace{\frac{1}{3} \sum_j \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{v_j(\Omega)^3}}_{\frac{1}{\bar{v}^3}}$$

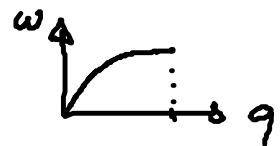
(Phasengeschw. der akust. Phon., kubisch gemittelt über alle 3 Zweige j und alle Richt. v. q)

spezif. Wärme:

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

asymptot. Verh. für $T \rightarrow 0$

(„eingefrorene“ Freiheitsgrade der Phononen)



c) Mittlerer Temperaturbereich

(typisch: unterhalb Zimmertemperatur)

Debye-Näherung:

(i) Beschränkung auf akust. Phononen

(ii) lin. Dispersionsrel. $\omega(q) = vq$ mit einem, Ω -unabh. v

(iii) $\int_{1.BZ} d^3q \rightarrow \int_{Kugel} d^3q$, so dass Zahl der Zustände q dieselbe ist (d.h. dasselbe)

Volumen im q -Raum)

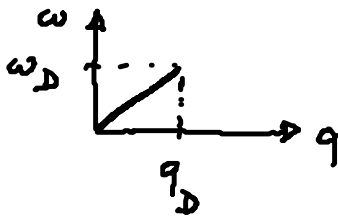
\Rightarrow Spektrum $\omega(q)$ abschneiden bei q_D bzw ω_D (Debye-Frequenz)

mit $sN = \frac{V_q}{(2\pi)^3} \int_{q \leq q_D} d^3q = \frac{V_q}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_D} q^2 dq = \frac{V_q}{6\pi^2} q_D^3$

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

mit $n := \frac{sN}{V_q} = \frac{s}{V}$ Ionen-dichte
Wigner-Seitz

$$\omega_D = q_D v$$



$\Rightarrow U = \frac{V_q}{(2\pi)^3} 3 \int_{q \leq q_D} d^3q \frac{\hbar \omega q}{\exp(\frac{\hbar \omega q}{kT}) - 1} + E_0$ (3 Polarisationsricht. des akust. Zweigs)

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

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

mit Debye-Temp. Θ_D

$$k\Theta_D = \hbar \omega_D$$

$T \approx \Theta_D$: Freiheitsgrade beginnen einzufrieren

$T \ll \Theta_D$: extremer Quanten-Limes $f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \rightarrow \frac{\pi^4}{15}$

$$c_v \sim T^3$$

$T \gg \Theta_D$: klass. Grenzfall $f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \approx \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3$

$$c_v \approx \frac{(k\Theta_D)^3}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} k = 3nk$$

Beispiele : Si $\Theta_D = 625 K$

Diamant 1860 K

Ge 360 K

Pb 88 K

$$\text{allg. : } c_v = \frac{1}{V_g} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{3}{(2\pi)^2} \int_0^{q_D} dq \frac{\hbar \omega q}{\exp\left(\frac{\hbar \omega q}{kT}\right) - 1} \right]$$

$$c_v = 3nk f_D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$$

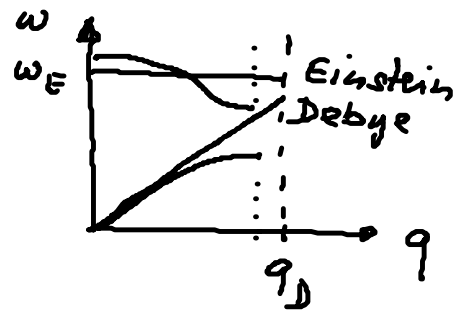
$$\text{mit } f_D(x) := \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^4 e^y dy}{(e^y - 1)^2}$$

Einstein-Näherung

(i) Beschränkung auf opt. Phononen

(ii) $\omega_j(q) = \omega_E$ (konstant)

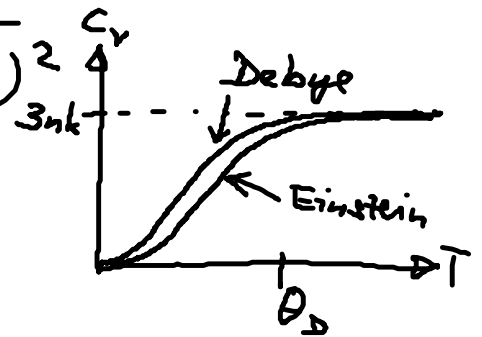
$$\Rightarrow U = \underbrace{3N}_{\substack{\text{opt.} \\ \text{Zweige}}} \left(\frac{\hbar \omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{kT}\right) - 1} \right) + E_0$$



$$c_v = 3nk f_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)$$

Beitrag der opt. Phononen

$$\text{mit } f_E(x) := \frac{x^2}{(e^x - 1)^2}$$



$$k \Theta_E = \hbar \omega_E$$

Einstein-Temp.
 Θ_E