3.5 Thermodynamik der Gitterschwingungen, Debye- und Einstein-Modell

Die innere Energie E der Phononen (= nicht-ww. Bosonen) lässt sich (wie immer) als Erwartungswert des Hamilton-Operators angeben:

$$E = \langle \hat{H}_{harm} \rangle = \sum_{\vec{q}j} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left(\langle \hat{b}^+_{\vec{q}j} \hat{b}_{\vec{q}j} \rangle + \tfrac{1}{2} \right)$$

Dabei gilt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Eigenwerte der Besetzungszahloperatoren

$$\hat{n}_{\vec{q}j} \equiv \hat{b}^+_{\vec{q}j} b_{\vec{q}j}$$

im (groß) kanonischen Ensemble:

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}$$

$$Z = \sum_n \exp\left[-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}\right] = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \left(n \exp\left[-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}\right]\right)$$

$$= -\frac{kT}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} \ln \sum_n e^{-n\frac{\hbar\omega}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Das Einsetzen der Bose-Funktion liefert

$$\boxed{E = \sum_{\vec{q},j} \hbar\omega_j(\vec{q}) \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/k T} - 1} + \frac{1}{2} \right)}$$

mit der Nullpunktenergie $E_0 = \sum_{\vec{q} j} \frac{1}{2} \hbar\omega_j(\vec{q})$

In 2 Grenzfällen ist eine analytische Abschätzung möglich:

1. Grenzfall hoher Temperaturen

Da das Phononenspektrum nach oben begrenzt ist, existieren Temperaturen, für die gilt:

$$k_B T \gg \hbar\omega_j(\vec{q}) \quad \forall\ j, \vec{q}$$

Ein Entwickeln der Exponentialfunktion liefert

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

NR: Setze $x = \frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{k_T} \rightarrow (1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots - 1)^{-1} + \frac{1}{2}$

$$= \frac{1}{x}\left(\frac{1}{1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2 + \dots} + \frac{x}{2} \right)$$

$$= \frac{1}{x}\left(1 - \cancel{\frac{x}{2}} - \frac{x^2}{6} + \frac{x^2}{4} + \dots + \cancel{\frac{x}{2}} \right)$$

Fehler in Czycholl!

$$= \frac{1}{x} + \frac{x}{12} + \dots$$

(37) $$E = \sum_{\vec{q},j} k_B T \left(1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{k_B T} \right)^2 + \dots \right)$$

In führender Ordnung verbleibt das Dulong-Petit-Gesetz $E(T) = dNr\, k_B T$ $\quad(k_B T \gg \hbar\omega)$

($\frac{1}{2} k_B T$ pro Freiheitsgrad, hier kin. + pot. Energie)

2. Grenzfall tiefer Temperaturen

Im thermodynamischen Limes gibt es für jede Temperatur T Eigenmoden mit $\hbar\omega_j(\vec{q}) < k_B T$. Daher ist keine Entwicklung wie oben möglich, zumindest nicht für die akustischen Phononenzweige. Man kann aber annehmen, dass nur Phononen im linearen Bereich der akustischen Phononen angeregt werden:

$$E - E_0 = \sum_{\vec{q}} \sum_{s=1}^{d} \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / kT} - 1}$$

mit den Schallgeschwindigkeiten c_s

Mit Übergang zu Integralen und $x = \frac{\hbar c_s q}{k_B T}$ erhalten wir:

$$E - E_0 = \frac{V}{2\pi^d} \sum_s \frac{(k_B T)^d}{(\hbar c_s)^d} k_B T \int_{1.BZ} d^d x \, \frac{x}{e^x - 1}$$

Dabei wird das Integral auch über Bereiche der 1.BZ erstreckt, in denen die lineare Approximation nicht mehr gültig ist. Dies ist aber unproblematisch, da dort für tiefe Temperaturen die Besetzungswahrscheinlichkeiten exponentiell klein sind (ebenso wie für die optischen Phononenzweige).

Mit dem gleichen Argument können die Integrationsgrenzen nach Unendlich ausgedehnt werden. Dann erhält man speziell für $d=3$:

$$E - E_0 = \frac{V}{(2\pi)^3}\, 3\, \frac{(k_B T)^4}{(\hbar \bar{c}_s)^3}\, 4\pi \int_0^\infty dx\, \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{10} \frac{V}{(\hbar \bar{c}_s)^3} (k_B T)^4$$

mit der gemittelten Schallgeschwindigkeit $\bar{c}_s$ und unter Benutzung von $\int_0^\infty dx\, \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$

Es gilt also (wie bei Photonen) ein T^4-Gesetz.

Insgesamt folgt für die spezifische Wärme:

$$C_v = \frac{1}{V}\frac{\partial E}{\partial T} \xrightarrow{T \to 0} \frac{2}{5}\pi^2 k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{c}_s}\right)^3$$

$$\xrightarrow{T \to \infty} 3\,\frac{N}{V}\, r\, k_B$$

Dieses Verhalten ist experimentell i.A. gut bestätigt. Eine Interpolation ist möglich mit dem Debye-Modell, das diese Grenzfälle per Konstruktion einhält.

(i) $\omega(\vec{q}) = c_s q$

(ii) BZ $\rightarrow$ Kugel mit Radius q_D

mit gleichem Volumen

$$q_D = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}} \qquad \text{(für } d=3\text{)}$$

Für die innere Energie ergibt sich (exakt):

$$E - E_0 = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|q|<q_D} d^3q \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q/k T} - 1} = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_D} dq \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q/kT} - 1}$$

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

Mit der Debye-Temperatur Θ_D und der Debye-Frequenz ω_D $\quad (k_B \Theta_D = \hbar c_s q_D = \hbar \omega_D)$ und

$V = \frac{6\pi^2 N}{q_D^3}$ folgt:

$$\boxed{E - E_0 = 9N \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 k_B T \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}}$$