Für die spezifische Wärme erhält man im Debye-Modell analog:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T}(E - E_0) = \frac{3}{2\pi^2}\int_0^{q_D} dq\, \hbar c_s q^3 \frac{\partial}{\partial T}\left[\exp\left(\frac{\hbar c_s q}{k_B T}\right) - 1\right]^{-1}$$

$$= \frac{3}{2\pi^2}\int_0^{q_D} dq\, \hbar c_s q^3 \frac{\hbar c_s q}{k_B T^2} \frac{\exp\left[\frac{\hbar c_s q}{k_B T}\right]}{\left[\exp\left(\frac{\hbar c_s q}{k_B T}\right) - 1\right]^2}$$

$$= \frac{3}{2\pi^2}\left(\frac{k_B T}{\hbar c_s}\right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx\, \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$= \frac{9N}{V}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx\, \underbrace{\frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}}_{\frac{x^4}{4\sinh^2(x/2)}}$$

Für tiefe Temperaturen kann man die obere Integrationsgrenze durch ∞ ersetzen: $\int_0^\infty dx\, \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2} = \frac{4\pi^4}{15} \approx 25{,}97$

und erhält damit: $C_V \approx 234 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{N}{V} k_B \qquad (T \to 0)$

Für hohe Temperaturen kann man den Integranden entwickeln: $C_V \xrightarrow{T\to\infty} 9\frac{N}{V}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx\, x^2 = 3\frac{N}{V} k_B$

entsprechend dem Dulong-Petit-Gesetz für 3 akustische Zweige.

Für mittlere Temperaturen muss man die Debye-Funktionen $f_D(x) = \int_0^x dy \frac{y^3}{e^y - 1}$ bzw. $\tilde{f}(x) = \int_0^x dy \frac{y^4 e^y}{(e^y-1)^2}$ numerisch berechnen (oder Tabellen benutzen).

Experimentell durch Anpassung an c_V-Messungen bestimmte Werte für Θ_D liegen meist im Bereich von $10^2 - 10^3\,K$, was Energien von einigen $10^{-2}\,eV$ entspricht:

Element:	K	Al	C (Diamant)
Θ_D :	100 K	394 K	1860 K

($1\,eV \mathrel{\hat{=}} 12000\,K$). Damit bestätigt sich die Born-Oppenheimer-Abschätzung für einen Faktor $\sqrt{\frac{m}{M}}$ gegenüber elektronischen Energieskalen (die typisch bei $1 - 10\,eV$ liegen). Wegen $q_D \approx \frac{\pi}{a} \approx 10^{10}\,m^{-1}$ ist Θ_D auch etwa proportional zur Schallgeschwindigkeit:

$$\hbar c_s q = k_B \Theta_D \quad \text{mit} \quad c_s \approx 10^2 - 10^3\,\frac{m}{s}$$

Das Einstein-Modell macht die (eher für optische Phononen gerechtfertigte) Annahme $\omega_j(\vec{q}) = \omega_E \;\; \forall j, \vec{q}$

$$\rightsquigarrow \quad E(T) = E_0 + 3Nr \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1}$$

alle eingeschlossenen Freiheitsgrade, ggf. $r \to r-1$ oder Beiträge einzeln

$$C_V(T) = \frac{1}{V}\frac{\partial E}{\partial T} = 3\frac{N}{V}r\frac{(\hbar\omega_E)^2}{k_B T^2}\frac{e^{\hbar\omega_E/k_BT}}{(e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1)^2}$$

$$= 3\frac{N}{V}r k_B \frac{\Theta_E}{T^2}\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2}$$

mit der Einstein-Temperatur $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$

Für hohe Temperaturen erhält man wieder $\left(e^{\Theta_E/T} \approx 1+\frac{\Theta_E}{T}\right)$

$$E-E_0 = 3Nr\,k_BT\,; \quad c_V = 3\frac{N}{V}r\,k_B,$$

bei tiefen Temperaturen (mit $e^{\Theta_E/T}-1 \approx e^{\Theta_E/T}$) jedoch

$$E-E_0 \sim 3Nr\,k_B\Theta_E\,e^{-\Theta_E/T};$$

$$c_V \sim 3\frac{N}{V}r\,k_B\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\Theta_E/T}$$

also eine exponentielle Unterdrückung, wie sie für Systeme mit einer Energielücke charakteristisch ist.

3.6 Phononen-Zustandsdichte

Für viele Anwendungen, z.B. für die Berechnung der spezifischen Wärme, benötigt man gar nicht die volle Information $\omega_j(\vec{q})$; es reicht zu wissen, wieviele Zustände in einem bestimmten Frequenzintervall angeregt werden können. Zustandsdichte: # Schwingungsmoden pro Intervall $d\omega$ und pro Einheitszelle (oder pro Volumen):

$$n(\omega) = \frac{1}{N} \sum_j \sum_{\vec{q}} \delta(\omega - \omega_j(\vec{q}))$$ *

$$= \frac{V}{N} \sum_j \int_{1.BZ} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \delta(\omega - \omega_j(\vec{q}))$$

Offenbar gilt: $n(\omega)\Delta\omega = \int_\omega^{\omega+\Delta\omega} d\omega' n(\omega')$

$$= \frac{1}{N} \sum_{j,\vec{q}} \int_\omega^{\omega+\Delta\omega} d\omega' \delta(\omega - \omega_j(\vec{q}))$$

$$= \frac{1}{N} \cdot \#\text{ Zustände in } [\omega, \omega+\Delta\omega]$$

Folglich ist $n(\omega)$ auf dr normiert: $\int_0^\infty d\omega\, n(\omega) = dr$

Alle Größen, die sich durch die Frequenz (oder Energie) der Eigenmoden ausdrücken lassen, können jetzt als 1-dimensionales ω-Integral geschrieben werden:

$$\tilde{Q} = \frac{1}{N} \sum_{j\vec{q}} Q(\omega_j(\vec{q})) = \int_0^\infty d\omega\, n(\omega)\, Q(\omega)$$

Frage: wie berechnet man $n(\omega)$ in der Praxis?

Betrachte die durch $\omega_j(\vec{q}) = \omega$ definierte Fläche $S_j(\omega)$ im $\vec{q}$-Raum: die partielle Zustandsdichte $n_j(\omega)$ ist proportional dem Volumen, das von $S_j(\omega)$, $S_j(\omega + d\omega)$

eingeschlossen wird:

$$n(\omega)\,d\omega = \frac{V}{N}\sum_j \int_{S_j(\omega)} \frac{ds}{(2\pi)^d}\, dq_\perp ,$$

wobei $dq_\perp$ den Abstand zwischen den Flächen angibt.

Mit $\omega_j(\vec{q}+d\vec{q}) = \omega_j + \vec{\nabla}_{\vec{q}}\,\omega_j(\vec{q})\cdot d\vec{q} = \omega + d\omega$

folgt: $d\omega = \vec{\nabla}_{\vec{q}}\,\omega_j(\vec{q})\cdot d\vec{q} = |\vec{\nabla}_{\vec{q}}\,\omega_j(\vec{q})|\, dq_\perp$

$$\Rightarrow \boxed{n(\omega) = \frac{V}{N}\sum_j \frac{1}{(2\pi)^d}\int_{S(\omega)} \frac{d\omega}{|\vec{\nabla}_{\vec{q}}\,\omega_j(\vec{q})|}}$$

Formal lässt sich die Zustandsdichte auch als Imaginärteil einer retardierten Green-Funktion schreiben:

$$n(\omega) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left\{\sum_j \sum_{\vec{q}} \frac{1}{\omega + i0^+ - \omega_j(\vec{q})}\right\}$$

Dies ist wegen $\lim_{\delta\to 0} \mathrm{Im}\frac{1}{x+i\delta}$ äquivalent zu $*$.

Beispiel: einatomige lineare Kette

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{k}{m}}\left|\sin\frac{qa}{2}\right|$$

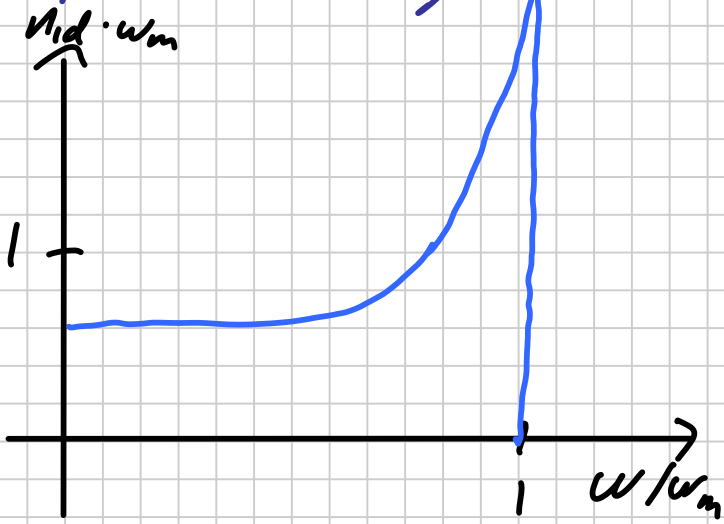
$$\overset{q>0}{\Rightarrow} \frac{d\omega}{dq} = a\sqrt{\frac{k}{m}}\cos\left(\frac{qa}{2}\right) = a\sqrt{\frac{k}{m}\left(1-\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right)}$$

← Faktor 2 wegen $q = \pm|q|$

$$\Rightarrow n_{1d}(\omega) = \frac{2a}{(2\pi)\,a\sqrt{\frac{k}{m}-\frac{\omega^2}{4}}} = \frac{2}{\pi}\frac{1}{\sqrt{\omega_m^2-\omega^2}}$$

mit der Maximalfrequenz $\omega_m = 2\sqrt{\frac{k}{M}}$.

Man erhält also eine (inverse) Wurzel-Singularität an der oberen Bandkante, eine typische van-Hove-Singularität für d=1



Für das Debye-Modell (in 3 Dimensionen) ergibt sich:

$$n_D(\omega) = \begin{cases} \frac{3a^2}{2\pi^2 c_s^3}\,\omega^2 & \text{für } 0 \le \omega \le \omega_D \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

und für das Einstein-Modell gilt stets:

$$n_E(\omega) = d\,r\,\delta(\omega - \omega_E)$$