

Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

14.12.2010

Im Prinzip folgen diese Größen mit $P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$ aus der freien Energie $F(T, V, N)$.

Im Folgenden nehmen wir einen Isolator an, für den die elektronischen Beiträge zu K und $\frac{\partial P}{\partial T}$ exponentiell klein sind (bei $T < T_{\text{melt}}$).

Um die phononischen Beiträge zu berechnen, entwickeln wir um eine künstlich veränderte Gleichgewichtslage $V \neq V_0$, was volumenabhängige Eigenfrequenzen $\omega_\mu(V)$ bedingt:

$$\hat{H} = V_f(\vec{R}_0) + \sum_{\mu} \hbar \omega_{\mu}(V) \left(\hat{n}_{\mu} + \frac{1}{2} \right)$$

$$\Rightarrow F(T, V, N) = F_0 + \frac{1}{\beta} \sum_{\mu} \left\{ \ln \left[1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mu}(V)} \right] + \frac{1}{2} \beta \hbar \left[\omega_{\mu}(V) - \omega_{\mu}(V_0) \right] \right\},$$

$$\text{wobei } F_0 = F(0, V_0, N) = V_f(\vec{R}_0) + \sum_{\mu} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mu}(V_0)$$

Mit den Grüneisen-Parametern $\gamma_{\mu} = - \frac{\partial(\ln \omega_{\mu})}{\partial(\ln V)}$

folgt der Druck im Phononensystem als

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \sum_{\mu} \left[\frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\mu}} - 1} + \frac{1}{2} \right] \frac{\epsilon_{\mu}}{V} \gamma_{\mu}$$

$$NR: \gamma_{\mu} = - \frac{\partial (\ln \omega_{\mu}) / \partial V}{\partial (\ln \Omega) / \partial V} = \frac{\frac{1}{\omega_{\mu}} \frac{\partial \omega_{\mu}}{\partial V}}{\frac{1}{\Omega}} = \frac{\Omega}{\omega_{\mu}} \frac{\partial \omega_{\mu}}{\partial V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{k_B}{V} \sum_{\mu} \gamma_{\mu} g(\omega_{\mu}); \quad g(\omega_{\mu}) \equiv \left[\frac{\frac{1}{2} \beta \epsilon_{\mu}}{\sinh(\frac{1}{2} \beta \epsilon_{\mu})} \right]^2$$

Wegen $C_{V,N} = k_B \sum_{\mu} g(\omega_{\mu})$ kann man umschreiben:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = V^{-1} C_{V,N} \langle \gamma_{\mu} \rangle_g; \quad \langle \gamma_{\mu} \rangle_g = \frac{\sum_{\mu} \gamma_{\mu} g(\omega_{\mu})}{g(\omega_{\mu})}$$

↑
eine Art gewichtetes Mittel

Mit der spezifischen Wärme $c_{V,N} \equiv V^{-1} C_{V,N}$ folgt für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten insgesamt:

$$\bar{\alpha}_N = \frac{\kappa_{T,N}}{V} C_{V,N} \langle \gamma_{\mu} \rangle_g = \kappa_{T,N} c_{V,N} \langle \gamma_{\mu} \rangle_g$$

Aus dieser Darstellung können wir schon das asymptotische Verhalten für $T \rightarrow 0$ ableiten: da $g(\omega_{\mu}) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ (für $\omega_{\mu} > 0$) sollten die $\langle \gamma_{\mu} \rangle_g$ jeweils gegen Konstanten $\neq 0$ laufen. Gleiches gilt für

$$\kappa_{T,N}^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} \stackrel{T \rightarrow 0}{\sim} \sum_{\mu} \frac{\epsilon_{\mu}}{2V} \gamma_{\mu} \left[1 + \gamma_{\mu} - \frac{\partial \ln(\gamma_{\mu})}{\partial \ln(V)} \right]$$

(6)

Somit folgt für $T \rightarrow 0$: $\bar{\alpha}_n \propto c_{v,n} \propto T^d$

Qualitativ ist der Ausdehnungskoeffizient also durch die spezifische Wärme, quantitativ jedoch durch die Grüneisen-Parameter bestimmt.

3.8.3 Berechnung der Grüneisen-Parameter für Bravais-Gitter mit 1-atomiger Basis

Wir entwickeln jetzt V_f nicht um \vec{R}_0 , sondern um $(1+\epsilon)\vec{R}_0$ mit $\epsilon \ll 1$. Inklusive quadratischer Ordnungen in $\delta\vec{R} \equiv \vec{R} - (1+\epsilon)\vec{R}_0$ erhalten wir:

$$\begin{aligned} V_f(\vec{R}) &= V_f((1+\epsilon)\vec{R}_0 + \delta\vec{R}) \\ &= V_f((1+\epsilon)\vec{R}_0) + \frac{\partial V_f}{\partial \vec{R}}((1+\epsilon)\vec{R}_0) \cdot \delta\vec{R} \\ &\quad + \frac{1}{2} \delta\vec{R} \frac{\partial^2 V_f}{\partial \vec{R}^2}((1+\epsilon)\vec{R}_0) \cdot \delta\vec{R} + \mathcal{O}(\delta\vec{R}^3) \end{aligned}$$

Wir betrachten jetzt die Ordnungen auf der rechten Seite:

0. Ordnung:

$$\begin{aligned} V_f((1+\epsilon)\vec{R}_0) &= V_f(\vec{R}_0) + \epsilon \underbrace{\frac{\partial V_f}{\partial \vec{R}}(\vec{R}_0)}_{=0 \text{ n.v.}} \cdot \vec{R}_0 + \frac{1}{2} \epsilon^2 \vec{R}_0 \cdot \frac{\partial^2 V_f}{\partial \vec{R}^2}(\vec{R}_0) \cdot \vec{R}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^3) \\ &= V_f(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \epsilon^2 \vec{R}_0 \cdot \mathbf{B} \vec{R}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^3) \end{aligned}$$

Neben dem linearen verschwindet auch der quadratische Term: $V_f((1+\epsilon)\vec{R}_0) = \underline{V_f(\vec{R}_0)} + \mathcal{O}(\epsilon^3)$

Beweis: $(B \cdot \vec{R}_0)_{\vec{m}''} = \sum_{\vec{m}'_i} B_{(\vec{m}'_i)(\vec{m}'_i)} m'_i$
 $= \sum_{\vec{m}'_i} B_{e e'} (\vec{m}'' - \vec{m}'_i) m'_i = \sum_{\vec{m}''_i} B_{e e'} (\vec{m}''_i) (m_{e'} - m''_{e'})$
 $= \sum_{e'} m_{e'} \left[\sum_{\vec{m}''} B_{e e'} (\vec{m}''_i) \right] - \sum_{e'} \left[\sum_{\vec{m}''} B_{e e'} (\vec{m}''_i) m''_{e'} \right] = 0^{(*)}$

1. Ordnung: $\frac{\partial V_f}{\partial \vec{R}}((1+\epsilon)\vec{R}_0) = \underbrace{\frac{\partial V_f}{\partial \vec{R}}(\vec{R}_0)}_{=0 \text{ n.v.}} + \epsilon \frac{\partial^2 V_f}{\partial \vec{R}^2}(\vec{R}_0) \vec{R}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2)$
 $= \epsilon B \vec{R}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2) = \mathcal{O}(\epsilon^2)$

Schließlich liefert die 2. Ordnung:

$$\frac{\partial^2 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu}((1+\epsilon)\vec{R}_0) = \frac{\partial^2 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu}(\vec{R}_0) + \epsilon \frac{\partial^3 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu \partial R_\rho}(\vec{R}_0) R_{0\rho} + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

$$= B_{\mu\nu} + \epsilon C_{\mu\nu\rho} R_{0\rho} + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

$$= \underline{B_{\mu\nu}} + \epsilon \underline{B''_{\mu\nu}} + \mathcal{O}(\epsilon^2); \quad \boxed{B''_{\mu\nu} = C_{\mu\nu\rho} R_{0\rho}}$$

Insgesamt: $V_f(\vec{R}) = V_f(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \delta \vec{R} \cdot (B + \epsilon B''') \delta \vec{R} + \mathcal{O}(\vec{R}^3) + \mathcal{O}(\epsilon^3)$

Die kanonische Transformation $\hat{\vec{p}} = \frac{\hat{\vec{p}}}{\sqrt{m}}$; $u = \sqrt{m} \delta \vec{R}$

führt also auf einen Hamilton-Operator der Form

(63)

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\vec{p}')^2 + V_f(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \vec{u}' \cdot B'(\epsilon) \vec{u}' + \mathcal{O}(\vec{u}'^3) + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

$$\text{mit } B'_{\mu\nu}(\epsilon) = \frac{1}{m} [B_{\mu\nu} + \epsilon B_{\mu\nu}^{(1)}] = B'_{\mu\nu}(0) + \frac{\epsilon}{m} B_{\mu\nu}^{(1)}$$

Wir untersuchen jetzt die führenden Effekte einer kleinen Volumenänderung ($\mathcal{O}(\epsilon)$) auf das Spektrum kleiner Schwingungen ($\mathcal{O}(\vec{u}'^2)$).

Dazu führen wir eine kanonische Transformation $\mathcal{O} \vec{u}' = \xi$; $\mathcal{O} \vec{p}' = \pi$ durch, die $B'(0)$ diagonalisiert:

$$\mathcal{O} B'(0) \mathcal{O}^T = B_D(0) = \text{diag}(\omega_1^2(0), \dots, \omega_{nd}^2(0))$$

und definieren analog die Matrix $B_D(\epsilon)$:

$$B_D(\epsilon) \equiv \mathcal{O} B'(\epsilon) \mathcal{O}^T = B_D(0) + \frac{\epsilon}{m} \mathcal{O} B^{(1)} \mathcal{O}^T$$

Achtung: $B_D(\epsilon)$ ist nur in führender Ordnung in ϵ diagonal!

Wir bestimmen die Eigenwerte in Störungstheorie

1. Ordnung:

$$\omega_\mu^2(\epsilon) = \vec{e}_\mu \cdot [B_D(0) + \frac{\epsilon}{m} \mathcal{O} B^{(1)} \mathcal{O}^T] \cdot \vec{e}_\mu + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

$$= \omega_\mu^2(0) + \frac{\epsilon}{m} \vec{v}_\mu^T \cdot B^{(1)} \vec{v}_\mu + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (\Delta)$$

(64)

Hierbei ist $\vec{v}_\mu = U^T \hat{e}_\mu$ ein Eigenvektor von $B'(0)$

Wegen $U = (1+\epsilon)^d U_0 \rightarrow \ln(U/U_0) = d \ln(1+\epsilon) = d\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^2)$

folgt:
$$\gamma_\mu = - \frac{\partial(\ln w_\mu)}{\partial(\ln U)} = - \frac{1}{2d} \frac{\partial(\ln w_\mu^2)}{\partial \epsilon} = - \frac{\vec{v}_\mu \cdot B'' \vec{v}_\mu}{2w_\mu^2 M d}$$

Somit sind die Grüneisen-Parameter bei 1-atomiger Basis vollständig durch B''' bzw. die kubischen Ableitungen $C_{\mu\nu\sigma}$ des effektiven Potentials $V_f(\vec{R})$ (jenseits der harmonischen Näherung) bestimmt.

Wie in Abschnitt 3.7.4 des van-Dongen-Skripts gezeigt, lässt sich dieses Ergebnis auch für Gitter mit mehratomiger Basis (z.B. hcp oder Diamant) bei gleichen Atommassen.