# 5. Thermische Eigenschaften



$N$ EZ und $r$ Atome pro EZ $\Rightarrow$ $3rN$ Moden

Jede Mode hat eigene Frequenz $\omega(\vec{q})$; Energie $\hbar\omega(\vec{q})$.
Wieviele Zustände (Moden) gibt es pro Energie-intervall?

## 5.1 Zustandsdichte

Annahmen: $N$ EZ, Volumen $V$,
am Rand periodisch fortgesetzt,
d.h. keine spez. Randmoden.

$\Rightarrow$ Alle Eigenschaften wiederholen sich nach $N^{1/3}$ EZ:

$$e^{i N^{1/3} \vec{q}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)} = 1 \; ; \quad \vec{q} = q_1 \vec{g}_1 + q_2 \vec{g}_2 + q_3 \vec{g}_3$$

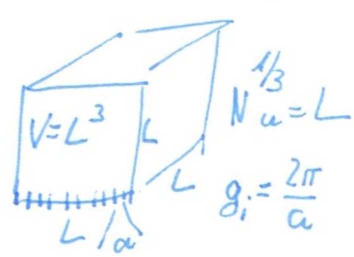
$$q_i = \frac{n_i}{N^{1/3}}; \quad n_i = 0, 1, \ldots, N^{1/3} - 1$$

$$= 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \text{ bis } \vec{G}\vec{q} \le \tfrac{1}{2} G^2$$

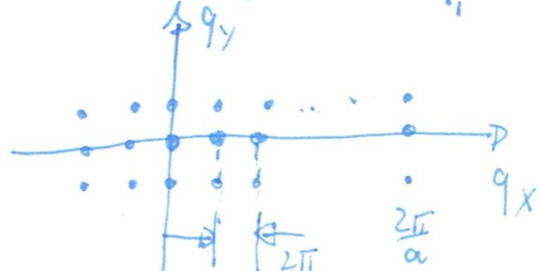
Zahl der möglichen, diskreten $q_i$-Werte $= N$

Dichte d. erlaubten $\vec{q}$-Werte im reziprok. Raum: $\dfrac{N}{\vec{g}_1(\vec{g}_2 \times \vec{g}_3)}$

$$\boxed{\frac{N}{\vec{g}_1(\vec{g}_2 \times \vec{g}_3)} = \frac{V}{(2\pi)^3}} \qquad (5.1)$$




Beispiel: kub. Gitter: $q_i = n_i / N^{1/3}$



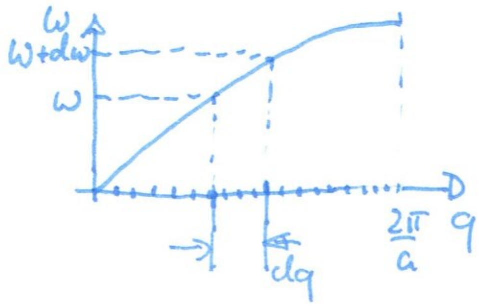

quasi-kontinuierlich für sehr große $N$

Zahl d. Zustände Z im Frequenz-Intervall $d\omega$:

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} d^3q \qquad (5.2)$$

$\hat{=}$ Volumen zwischen den Flächen $\omega(\vec{q}) = \text{const.}$ und $\omega + d\omega = \text{const.}$

- Zustandsdichte in 1D

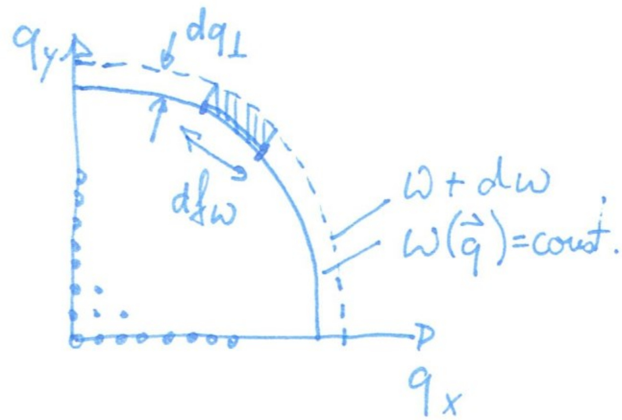



$$Z(\omega)d\omega = \frac{L}{2\pi} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} dq$$

$$\frac{d\omega}{dq} = v_g$$

$$= \frac{L}{2\pi} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} \frac{1}{v_g}\, d\omega = \frac{L}{2\pi v_g}\, d\omega$$

- Zustandsdichte in 3D




$$d^3q = df_\omega \cdot dq_\perp$$

$$d\omega = |\mathrm{grad}_q\, \omega|\, dq_\perp$$

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} dq_\perp\, df_\omega$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{const}} \frac{df_\omega}{|\mathrm{grad}_q\, \omega|} \cdot d\omega \qquad (5.3)$$

$\omega(\vec{q})$ hat waagerechte Tangenten in mehrere Richtungen

$\rightarrow$ $Z(\omega)$ hat Singularität (van Hove-Singularität).

Beispiel: kubischer Kristall, 1 Atom / EZ
kleine Frequenzen.

2 transversale Phononen und 1 longitudinale Mode.

$\omega(\vec{q}) = \text{const.}$ $\hat{=}$ Kugeloberfläche

$|\text{grad}_q \omega| = c_i$ (unabh. von $\vec{q}$)   $c_i = c_L$ longit.
$c_i = c_T$ transvers.

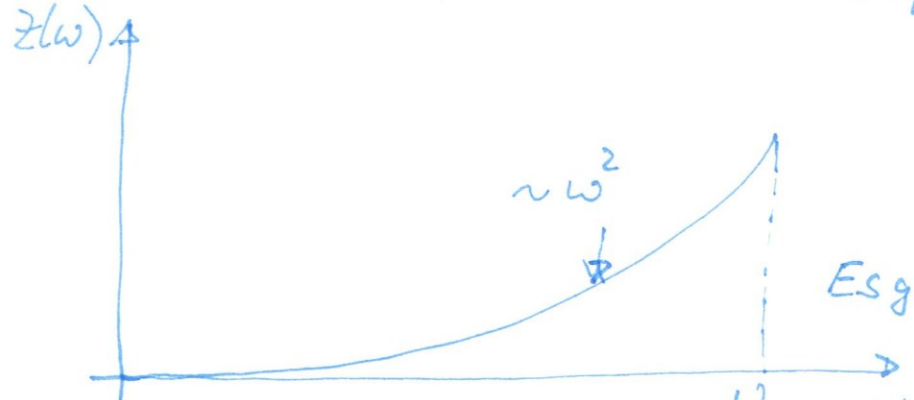
(5.3):

$$Z_i(\omega)\,d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{const}} \frac{df_\omega}{|\text{grad}_q \omega|}\, d\omega$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{const}} \frac{df_\omega}{c_i}\, d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{c_i}\, d\omega$$

$$q = \frac{\omega}{c_i} \rightarrow \; = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^{\cancel{3}2}}{c_i^3}\, d\omega$$

$$Z(\omega)\,d\omega = \sum_i Z_i(\omega)\,d\omega = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right)\omega^2\, d\omega \quad (5.4)$$




$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega)\,d\omega = 3N$$

Es gibt nur 3N Moden!

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Schwingungszustand (Mode) besetzt ist?

## 5.2. Bose-Verteilung / Boltzmann-Verteilung

Beispiel harmon. Oszillator mit Energie $E_n$

$E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ im Temperaturbad $T$

Wahrscheinlichkeit mit der Zust. $n$ angenommen wird:

$$P_n \propto e^{-E_n/k_B T} \qquad \text{Boltzmann-V.}$$

Normierungsbedingung liefert Vorfaktor:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1 \Rightarrow C\cdot\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}} = C\cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}\sum_{n=0}^{\infty}\left(e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)^n$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \qquad = C\cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)^{-1} = 1$$

$$\Rightarrow \qquad P_n = \left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}n}$$

Therm. Mittelwert der Energie $\langle E_n\rangle_T =: \varepsilon(\omega,T)$

$$\varepsilon(\omega,T) = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = \left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)\hbar\omega\sum_{n=0}^{\infty}\left(n+\frac{1}{2}\right)e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}n}$$

$$= \left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)\hbar\omega\left[\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{2}e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}n} + \sum_{n=0}^{\infty} n\, e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}n}\right]$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(1-x)^2} \rightarrow = \left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)\hbar\omega\left[\frac{1}{2}\frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} + \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)^2}\right]$$

$$= \hbar\omega\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}\right]$$

$$E_n = \left(\frac{1}{2}+n\right)\hbar\omega \implies \langle E_n\rangle_T = \left(\frac{1}{2}+\langle n\rangle_T\right)\hbar\omega$$

mit $\underbrace{\langle n\rangle_T = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}}$ Bose - Verteilung

Übertragung auf Gitterschwingungen:

nicht-wechselw. Teilchen (Phononen)

eindeutig beschrieben durch $\vec{q}$ und Mode $i$

Quantenzahl $n \hat{=}$ Zahl d. Teilchen im Zustand $\vec{q}, i$

Erwartungswert $\langle n\rangle_T \hat{=}$ Amplitude d. Schwingung.

## 5.3 Spezifische Wärme

$C = \frac{dU}{dT}$; Bestimme innere Energie $U$ durch Summation über alle Eigenfrequenzen $\omega$.

$$U(T) = \frac{1}{V}\int_0^\infty Z(\omega)\,\varepsilon(\omega,T)\,d\omega \qquad (5.5)$$

Für Festkörper wird Ausdehnung vernachlässigt: $c_V = c_p = C$

$\omega_i = c_i\, q$ (Debye'sche Näherung)

Einsetzen in (5.5) $\rightarrow$

$$C = \frac{d}{dT}\left\{ \frac{1}{V} \int_0^{\omega_D} \mathcal{E}(\omega,T) \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) \omega^2 \, d\omega \right\}$$

$$= \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 \frac{d}{dT}\mathcal{E}(\omega,T)\, d\omega \qquad (5.6)$$

Festlegung der maximalen Frequenz $\omega_D$

$$\int_0^{\omega_D} z(\omega)\, d\omega = 3rN$$

$$\int_0^{\omega_D} \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) \omega^2 \, d\omega = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right) \frac{1}{3}\omega_D^3 = 3rN$$

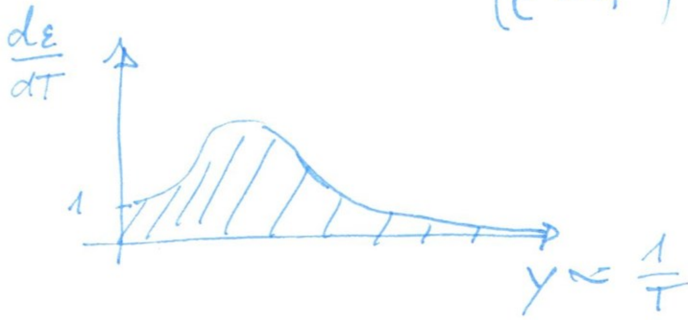
nach $\omega_D$ auflösen: $\qquad \omega_D = \sqrt[3]{\dfrac{9rN}{\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}\right)}}$

Definition d. Debye-Temperatur $\Theta_D$:

$$k_B \cdot \Theta_D =: \hbar \omega_D$$

N.R.: $\displaystyle \frac{d}{dT}\mathcal{E}(\omega,T) = \frac{d}{dT}\left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\right) = \hbar\omega \frac{+\frac{\hbar\omega}{kT^2} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2}$

$\displaystyle \frac{\hbar\omega}{k_B T} =: y \Rightarrow \quad = k_B T \cdot y \cdot \frac{\frac{1}{T} y e^y}{(e^y - 1)^2} = k_B \frac{y^2 e^y}{(e^y - 1)^2}$



$$(5.6)\quad C=\frac{1}{2\pi^2}\,2\pi^2\,\frac{9rN}{V\omega_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\underbrace{\frac{k_B^2T^2}{\hbar^2}}_{=\omega^2/y^2}\underbrace{k_B\frac{y^4e^y}{(e^y-1)^2}}_{d\varepsilon/dT\cdot y^2}\underbrace{\frac{k_BT}{\hbar}dy}_{d\omega}$$

$$=\frac{9rN}{V}\,\frac{k_B}{\omega_D^3}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{y^4e^y}{(e^y-1)^2}\,dy$$

$$=\frac{9rN}{V}k_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{y^4e^y}{(e^y-1)^2}\,dy \qquad (5.7)$$

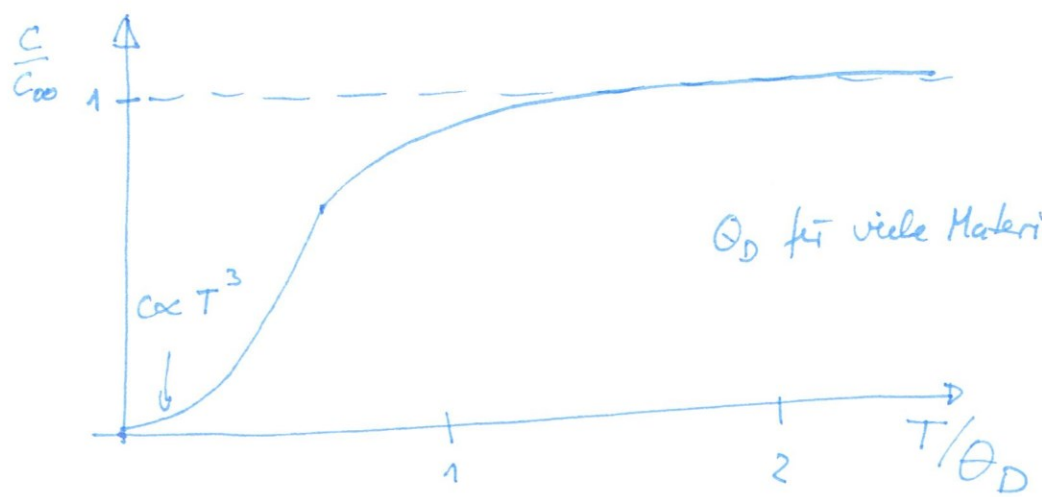
---

$$T\gg 0 \rightarrow\ =\frac{9rN}{V}k_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}y^2\,dy=\frac{9rN}{V}k_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\cdot\frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3$$

$$=\underline{\underline{\frac{3rN}{V}k_B}}\qquad \text{(Gesetz v. Dulong-Petit)}$$

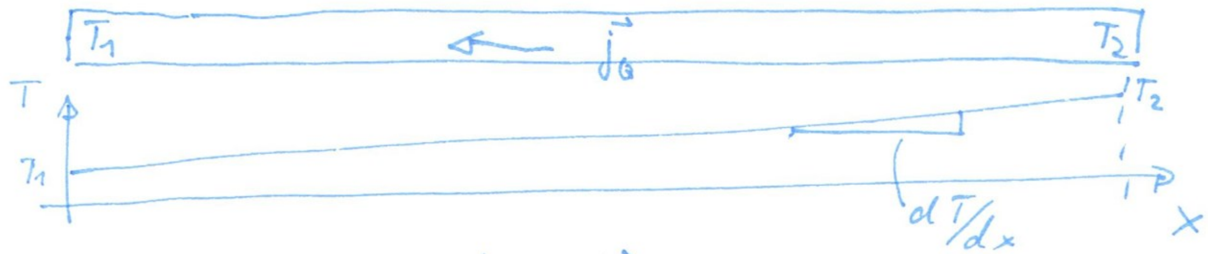
$$T\ll\Theta_D\rightarrow\ =\frac{9rN}{V}k_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{y^4e^y}{(e^y-1)^2}\,dy=\frac{9rN}{V}k_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\cdot\frac{4}{15}\pi^4$$

$$=\underline{\underline{\frac{3rN}{V}k_B\cdot\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3}}$$




$\Theta_D$ für viele Materialien $<300K$

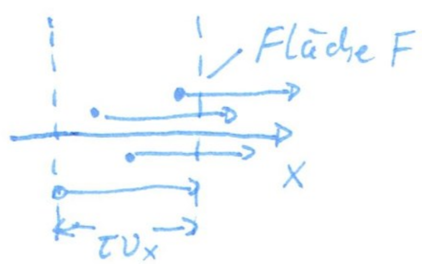
## 5.4. Wärmeleitung durch Phononen




Wärmestromdichte $\vec{j}_Q = -K \operatorname{grad} T$; $j_{Q,x} = -K \frac{dT}{dx}$

Koeffizient d. Wärmeleitfähigkeit $\underline{\underline{K}}$

$\langle n \rangle_T \longrightarrow \langle n \rangle_T (\vec{r})$; $\frac{dT}{dx} \ll 1 K \mathring{A}^{-1}$




$\vec{v}$: Geschw. der Phononen.

Analog Modell für d. Strom:

$$j_{Q,x} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q},i} \hbar\omega \langle n \rangle_T v_x$$

Im therm. Gleichgewicht ist $\cancel{\hbar\omega}\langle n \rangle_T = \text{const.}$; $v_x = \frac{d\omega}{dq_x} \Rightarrow j_{Q,x} = 0$

Abweichung vom Gleichgewicht:

$$j_{Q,x} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q},i} \hbar\omega \underbrace{\left( \langle n \rangle - \langle n \rangle_0 \right)} v_x$$

wird mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung berechnet.

Boltzmanngleichung

$$\frac{d\langle n\rangle}{dt} = \left.\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Diffusion}} + \left.\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Zerfall}}$$

Stationärer Wärmefluss; $T$ hängt nicht v. $t$ ab.

$$\frac{d\langle n\rangle}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Diff}} = -\left.\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Zerfall}}$$

a) $$\left.\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Zerfall}} = -\frac{\langle n\rangle - \langle n\rangle_0}{\tau}$$ Relaxationsansatz

b) $$\left.\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Diff.}} = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\Big(\langle n(x - v_x\Delta t)\rangle - \langle n(x)\rangle\Big)$$

$$= -v_x\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial x} = -v_x\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial T}\cdot\frac{\partial T}{\partial x}$$

Daher:

$$-v_x\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\langle n\rangle - \langle n\rangle_0}{\tau}$$

$$\hookrightarrow \quad \langle n\rangle - \langle n\rangle_0 = -v_x\tau\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} \approx -v_x\frac{\partial\langle n\rangle_0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\tau$$

$$\rightarrow \quad \underline{j_{Q,x}} = \frac{1}{V}\sum_{\vec{q},i}\hbar\omega(\langle n\rangle - \langle n\rangle_0)v_x = \underline{-\frac{1}{V}\sum_{\vec{q},i}\hbar\omega\tau v_x^2\frac{\partial\langle n\rangle_0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}}$$

Im Folgenden Annahme: isotrope Systeme

$v_x^2 = \frac{1}{3}v^2$; <u>Mittl. freie Weglänge</u> für Phononen:

$$\boxed{\lambda =: v\cdot\tau}$$

$$j_{Q,x} = \underbrace{-\frac{1}{3V}\sum_{\vec{q},i} v \cdot \lambda \cdot \frac{\partial}{\partial T}\left(\hbar\omega\langle n\rangle_0\right)}_{=:\,K} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$K = \frac{1}{3V}\sum_{\vec{q},i} \underbrace{v^{w}(\vec{q},i)}_{\text{Gruppengeschw.}}\ \underbrace{\lambda(\vec{q},i)}\ \underbrace{\frac{\partial}{\partial T}\varepsilon(\omega,T)}_{\text{wie bei } c\,!}$$

$\lambda(\vec{q},i)$ wird bestimmt durch:

- <u>Zerfall eines Phonons</u> $\vec{q}_1 \to \vec{q}_2 + \vec{q}_3$

  $\vec{q}_1 = \vec{q}_2 + \vec{q}_3$ ; $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3$

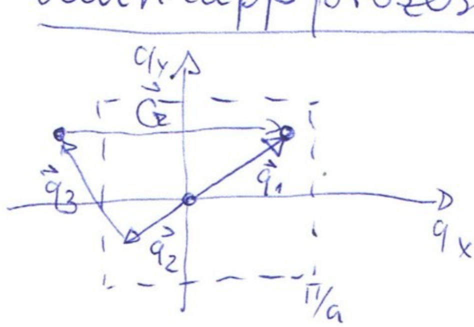
  Projektion von $\vec{q}_1$ ist so groß wie $\vec{q}_2 + \vec{q}_3$.

  $\to$ Wärmetransport wird durch Stöße gar nicht gestört!

- <u>Streuung an Störstellen</u> d. Kristalls, Oberflächen.

  $\to \lambda(\vec{q},i) = \text{const.}$ (Abstand d. Störstellen).

- <u>Umklappprozesse</u> (bei hohem $T$)




$\vec{q}_1 = \vec{q}_2 + \vec{q}_3 + \vec{G}_z$

$\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$

Voraussetzung für den Prozess:

$$2|\vec{q}_1| \geq G, \quad \text{d.h.} \quad 2\hbar|\vec{q}_1| v \geq \hbar\omega_D = k_B\Theta_D$$

Wahrscheinlichkeit dafür (Boltzmann-Faktor)

$$P \propto e^{-\frac{1}{2}\frac{k_B\Theta_D}{k_B T}}$$

$\Rightarrow$ freie Weglänge $\lambda \propto \frac{1}{P} \propto e^{+\frac{\Theta_D}{2T}}$