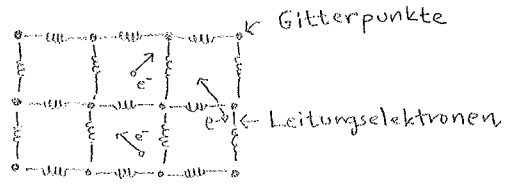


2.5 Phononengas [TF33]

Ausgangslage:

Neben den Leitungselektronen spielen in einem Festkörper auch das Kristallgitter sowie die folglich Gitterschwingungen eine enorm wichtige Rolle.



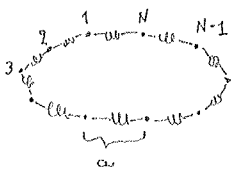
Erster Versuch:

Einstein hat früh (1907) versucht, die Gitterpunkte als unabhängige „Oszillatoren“ in den jeweiligen Potentialfallen zu beschreiben. Technisch gesehen ist dies relativ einfach: in der Tat geht es genau um Aufgabe 3 auf Übungsblatt 1. Auch wenn das Verhalten der Wärmekapazität bei hohen Temperaturen ( $C_V \approx 3k_B N$  bei  $k_B T \gg \hbar \omega_0$ ) im Einklang mit Experimenten ist (das Dulong-Petit-Gesetz aus 1819), ist die Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen ( $C_V \approx 3k_B N \left(\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}}$  bei  $k_B T \ll \hbar \omega_0$ ) viel zu klein.

Was fehlt?

Die Schwingungen der niedrigsten Energie sind nicht unabhängige Bewegungen an jedem Ort, sondern kohärente Schwingungen von allen Gitterpunkten. In der Tat kann das Gesamtpotential nur von Relativabständen abhängig sein. Die kohärenten Schwingungsmodi heißen Phononen. Diese Physik und damit auch  $C_V$  bei niedrigen Temperaturen wurden von Debye entdeckt (1912).

1-dimensionales Gitter:



Wir bestimmen zuerst die Dispersionsrelation in einer Dimension. Dies kann sogar klassisch gemacht werden ( $\omega_k$  statt  $\epsilon_p$ ;  $\epsilon = \hbar \omega$ ,  $p = \hbar k$ ).

$$U := \frac{1}{2} m \omega_0^2 \sum_{n=1}^N (x_{n+1} - x_n)^2, \quad x_{N+1} := x_1$$

$$\Rightarrow m \ddot{x}_n = -\frac{\partial U}{\partial x_n} = -\frac{\partial}{\partial x_n} \left\{ \frac{m \omega_0^2}{2} \left[ \dots + (x_n - x_{n-1})^2 + (x_{n+1} - x_n)^2 + \dots \right] \right\}$$

$$= -m \omega_0^2 [-x_{n-1} + 2x_n - x_{n+1}]$$

Durch Fourier-Analyse kann das System abgekoppelt werden.  
Ansatz:  $x_n(t) = C e^{-i\omega_k t + i k n a}$

$$\Rightarrow -\omega_k^2 = -\omega_0^2 [-e^{-ika} + 2 - e^{ika}] = \omega_0^2 \left( e^{\frac{ika}{2}} - e^{-\frac{ika}{2}} \right)^2$$

$$\Leftrightarrow \omega_k = \left(\frac{1}{2}\right) 2\omega_0 \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$$

Wegen Periodizität kann  $k$  in der Brillouin-Zone  $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$  liegen. Für  $k \ll \frac{1}{a}$  sind also Energien  $\ll \hbar \omega_0$  gut möglich.

3-dimensionales Gitter:

Die obige Betrachtung soll auf drei Dimensionen verallgemeinert werden. Dabei werden auch einige Approximationen, wie im ursprünglichen Debye-Modell, eingeführt, um für teils analytische Näherungen zu erlauben.

\*  $N_x =: L_x$  ist endlich

Wie auf Seite 2, führt dies dazu, dass Impulse (oder Wellenvektoren) diskret sind. Mit der Ausnahme des BECs können aber diskrete Summen letztendlich durch Integrale ersetzt werden:

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Rightarrow \sum_{\vec{k}} \rightarrow L_x L_y L_z \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{dk_x}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{dk_y}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{dk_z}{2\pi}$$

\* Es gibt drei Schwingungsrichtungen

Für gegebenes  $\vec{k}$  gibt es eine „longitudinale“ ( $\parallel \vec{k}$ ) und zwei „transversale“ ( $\perp \vec{k}$ ) Schwingungsmodi.

Die Gesamtanzahl der Schwingungsmodi ist  $3N$  (vgl. Dulong-Petit).

Diese müssen im Integrationsmass miteinbezogen werden:

$$3 L_x L_y L_z \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{dk_x}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{dk_y}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{dk_z}{2\pi} = 3 \frac{L_x}{a} \frac{L_y}{a} \frac{L_z}{a} = 3 N_x N_y N_z = 3N$$

\* Bei kleinen Wellenvektoren ist die Dispersionsrelation linear

Wie auf Seite 21:

$$\omega_k^2 = 4\omega_0^2 \left[ \sin^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{k_z a}{2}\right) \right]$$

$$|k| \ll \frac{1}{a} \approx \omega_0^2 a^2 k^2, \quad k^2 := k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

Wir bezeichnen  $\omega_0 a =: c_s$  (Schallgeschwindigkeit), und benutzen dann die drehsymmetrische Form  $\omega_k = c_s k$ .

\* Kompensation für die drehsymmetrische lineare Näherung

Weil  $N$  fixiert ist, muss das Volumen des  $\vec{k}$ -Raums beschränkt sein. Wir führen den maximalen Wert  $\omega_D := c_s k_{max}$  ein. Es folgt die Bedingung

$$3N = 3V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Theta(k_{max} - k) = \frac{3V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k_{max}^3}{3} \quad (*)$$

$$\Leftrightarrow \frac{6\pi^2 N}{V} = k_{max}^3 = \left(\frac{\omega_D}{c_s}\right)^3 \Leftrightarrow \omega_D = c_s \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

In der Regel wird das Integrationsmass als  $\omega_D$

$$3N \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_D^3}$$

ausgedrückt, wobei die Bedingung (\*) erfüllt ist.

Phononen:

Nach der bis jetzt rein klassischen Betrachtung führen wir ein Quantengas ein. Und zwar, weil es 3 Polarisationszustände gibt, geht es um Spin-1 Teilchen, also Bosonen. Diese heissen Phononen, d.h. Quanten von Schall- bzw. Dichtewellen.

Ein Schwingungsmodus mit Wellenvektor  $\vec{k}$  entspricht einem Phonon mit Impuls  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  und Energie  $\epsilon_p = \hbar\omega_k$ .

Ein wenig aufpassen müssen wir mit der Teilchenzahl  $N$ . Diese bezeichnet die Anzahl der Gitterpunkte, und bleibt fixiert. Die Anzahl der Phononen ist dagegen nicht fixiert: wie bei einem harmonischen Oszillator, kann die Besetzungszahl von jedem Schwingungsmodus zwischen null und unendlich variieren. Die "mittlere" Phononenzahl wird durch die Temperatur bestimmt (vgl. Aufgabe 2 auf Übungsblatt 6).

- Fazit:
- \* die Anzahl der Gitterpunkte  $N$  ist keine thermodynamische Variable, und wird nicht als Argument gezeigt;
  - \* bei der kanonischen Zustandssumme kann die Anzahl der Phononen nicht fixiert werden, deshalb ist  $\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T,V} = 0$ .

Mit diesen Kenntnissen und dem Integrationsmass aus Seite 22 können thermodynamische Grössen ähnlich wie auf Seite 11 hingeschrieben werden:

$$p(T)V \approx p_0 V - 9 k_B T N \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_D^3} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) ,$$

$$E(T,V) \approx E_0(V) + 9N \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{\omega_D^3} \cdot \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} .$$

Hier wurden Grundzustandsbeiträge  $p_0, E_0$  hinzugefügt. Häufig werden die weiteren Hilfsvariablen

$$k_B T_D := \hbar \omega_D , \quad x := \frac{\hbar \omega}{k_B T} , \quad x_D := \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = \frac{T_D}{T}$$

definiert, wobei

$$E(T,V) \approx E_0(V) + \frac{9N k_B T}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{dx x^3}{e^x - 1} .$$

Wärmekapazität \*  $T \ll T_D$  (niedrige Temperaturen)

Wenn  $T \ll T_D$ , ist  $x_D \gg 1$ . Wir erhalten

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx x^3 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty dx x^3 e^{-nx} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} \int_0^\infty dy y^3 e^{-y} = \frac{\pi^4}{15}$$

$y = nx$        $\int_0^\infty dy y^3 e^{-y} = \frac{\pi^4}{20}$        $3! = 6$

Korrekturen dazu werden in Aufgabe 1 auf Übungsblatt 6 bestimmt.

Es folgt

$$E(T, V) \stackrel{T \ll T_D}{\approx} E_0(V) + \frac{9 N k_B T}{x_D^3} \cdot \frac{\pi^4}{15}$$

$$C_V(T, V) \stackrel{T \ll T_D}{\approx} \frac{9 N k_B^4 \cdot 4 T^3}{(\hbar \omega_D)^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} = \frac{12 \pi^4}{5} \cdot \frac{k_B N T^3}{T_D^3}$$

Hier gibt es einen qualitativen Unterschied zum Einstein-Modell (vgl. Seite 21). Zusammengefasst lautet die Vorhersage

$$C_V \stackrel{T \ll T_D}{\approx} \begin{cases} \alpha T + \beta T^3 & \text{für Leiter} \\ \beta T^3 & \text{für Isolatoren,} \end{cases}$$

(Seite 19)

was auch experimentell beobachtet werden kann.

\*  $T \gg T_D$  (hohe Temperaturen)

Wenn  $T \gg T_D$ , ist  $x_D \ll 1$ . Wir erhalten

$$\int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \approx \int_0^{x_D} dx x^2 = \frac{x_D^3}{3}$$

$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots$

$$\Rightarrow E(T, V) \stackrel{T \gg T_D}{\approx} E_0(V) + 3 N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V(T, V) \stackrel{T \gg T_D}{\approx} 3 k_B N$$

In diesem Bereich finden wir das Dulong-Petit-Gesetz wieder.

— o —

Wenn  $T$  sehr gross ist, bricht die Annahme eines quadratischen Potentials (vgl. Seite 21) zusammen.

Letztendlich löst sich der reale Kristall auf, und geht in die flüssige Phase über.

— o —