

Kwantum theorie van het harmonisch kristal

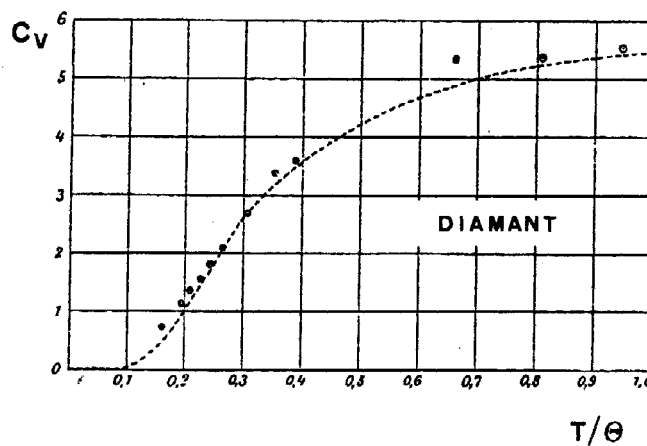
1. Inleiding

De soortelijke warmte van een systeem bij constant volume wordt gegeven door:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

We moeten dus de energie van het kristal bepalen. Daartoe zullen we een kristal bestaande uit N atomen beschouwen als $3N$ onafhankelijke harmonische oscillatoren (driedimensionele beweging rond de roosterplaats). Daar we dus $3N$ vrijheidsgraden hebben, is volgens de klassieke equipartitie wet de totale energie gelijk aan $3N k_B T = 3RT$. (voor de vibratie beweging van een harmonische oscillator geldt: $\langle E_k \rangle = \langle E_p \rangle = \frac{1}{2} k_B \langle x^2 \rangle$ zodat we zowel voor E_p als voor E_k $\frac{1}{2} k_B T$ hebben, dus samen $k_B T$). In het klassiek geval wordt de warmtecapaciteit bij constant volume dus gegeven door $3R$. Dit is de wet van Dulong en Petit.

Vergelijken we deze theoretische formule echter met de experimentele resultaten, dan zien we dat er voor lage temperatuur geen goede overeenkomst is.



We moeten dus overstappen naar een kwantummechanische beschrijving.

2. Formulering

Rekening houdend met het feit dat elke harmonische oscillator enkel discrete energiewaarden $\sum_{\vec{k}} (n_{\vec{k}} + \frac{1}{2}) \hbar \omega(\vec{k})$ ¹ heeft, kunnen we de totale energie bepalen door de som van de energie van de afzonderlijke modes te nemen: $E = \sum_{\vec{k}s} (n_{\vec{k}s} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(\vec{k})$, waarbij de $s = 1$ tot $3N$, en $k = 0$ tot het eind van de 1^e Brillouin zone.

Verwaarlozen we de nulpuntsenergie (is niet T - afhankelijk en heeft dus geen invloed op c_v) dan kan de gemiddelde energie als volgt worden bepaald. Volgens de Boltzmann distributie wet wordt de verhouding van twee opeenvolgende (in evenwicht zijnde) niveaus ($n' = n+1$) gegeven door $e^{-(E_{n'} - E_n)/k_B T} = e^{-\hbar \omega/k_B T}$, waardoor

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_{\vec{k}=0}^{\infty} n_{\vec{k}s} \hbar \omega_s(\vec{k}) e^{-n_{\vec{k}s} \hbar \omega_s / k_B T}}{\sum_{\vec{k}=0}^{\infty} e^{-n_{\vec{k}s} \hbar \omega_s / k_B T}}$$

$$\text{Met } \sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x} \quad \text{en} \quad \sum_{i=0}^{\infty} i x^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=0}^{\infty} x^i = x \frac{1}{(1-x)^2}$$

$$\Rightarrow \langle \epsilon \rangle = \frac{\hbar \omega_{\vec{k}s} e^{-n_{\vec{k}s} \hbar \omega_{\vec{k}s} / k_B T} / (1 - e^{-\hbar \omega_{\vec{k}s} / k_B T})^2}{1 / (1 - e^{-\hbar \omega_{\vec{k}s} / k_B T})} = \frac{\hbar \omega_{\vec{k}s} e^{-n_{\vec{k}s} \hbar \omega_{\vec{k}s} / k_B T}}{1 - e^{-\hbar \omega_{\vec{k}s} / k_B T}} = \frac{\hbar \omega_{\vec{k}s}}{e^{\hbar \omega_{\vec{k}s} / k_B T} - 1}$$

Voor de totale energie vinden we zo $\langle E \rangle = \sum_{\vec{k}s} \frac{\hbar \omega_{\vec{k}s}}{e^{\hbar \omega_{\vec{k}s} / k_B T} - 1}$, waardoor de specifieke warmte in het kwantummechanische geval gegeven wordt door:

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_{\vec{k}s} / k_B T} - 1}$$

¹ Dit is analoog aan de discrete energieën van elektronen in een atoom, daarom spreekt men hier van fononen, cfr fotonen.

3. Specifieke warmte bij hoge temperatuur

Wanneer $k_B T / \hbar$ groot is ten opzicht van alle fonon frekwenties, kan de exponentiële functie in een reeks worden ontwikkeld:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots} = \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12} + \dots, x = \frac{\hbar \omega_{\vec{k}s}}{k_B T}$$

Wanneer we nu enkel de eerste term houden, wordt $\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\vec{k}s}}{e^{\hbar \omega_{\vec{k}s} / k_B T} - 1}$ herleid tot

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \hbar \omega_{\vec{k}s} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_{\vec{k}s}} \right) = k_B \frac{3N}{V}, \text{ de wet van Dulong en Petit.}$$

Wanneer we de hogere termen in rekening brengen, voeren we dus de kwantummechanische hoge T - correcties in op de wet van Dulong en Petit. Daar de tweede term T - onafhankelijk is en dus geen rol speelt, nemen we onmiddellijk de volgende:

$$\Delta c_v = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \hbar \omega_{\vec{k}s} \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}s}}{12 k_B T} \right) = \frac{\hbar^2}{12 V k_B T^2} \sum_{\vec{k}s} \omega_{\vec{k}s}^2$$

Deze term wordt echter van belang bij een temperatuur vanaf welke het kristal ook anharmonisch gedrag begint te vertonen zodat ze moeilijk waarneembaar is. In vele gevallen is het kristal zelfs al gesmolten.

4. Specifieke warmte bij lage temperatuur

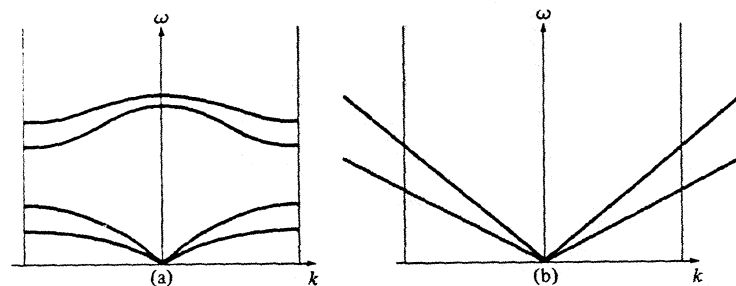
Beschouw opnieuw de formule voor de warmtecapaciteit $\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1}$.

Voor een groot kristal kan de sommatie vervangen worden door een integratie over de eerste Brillouin zone: $\sum_s \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} d\vec{k}^{(1)}$. Modes met $\hbar \omega_s(\vec{k}) \gg k_B T$ zullen, ten gevolge van de exponentiële term, slechts een verwaarloosbare bijdrage geven en mogen dus verwaarloosd worden. Voor de drie ⁽²⁾ akoestische takken gaat echter $\vec{k} \rightarrow 0$ wanneer $\omega_s(\vec{k}) \rightarrow 0$, ongeacht de temperatuur. Het zijn dus enkel deze modes die een niet-verwaarloosbare bijdrage zullen blijven geven.

Samengevat kunnen we dus volgende vereenvoudigingen doorvoeren:

- Omdat het integrand verwaarloosbaar is, behalve wanneer $\hbar \omega_s(\vec{k})$ van de zelfde grootte orde is als $k_B T$ (dit is in de buurt van $\vec{k} = 0$), kan de integratie over de 1^e Brillouin zone vervangen worden door een integratie over de volledige k -ruimte.
- Zelfs bij een polyatomaire basis kunnen de optische modes verwaarloosd worden daar deze naar beneden toe begrensd zijn.
- Wanneer $k_B T/\hbar$ veel groter is dan de frekwenties vanaf dewelke de akoestische dispersiecurve een afwijking vertoont tov het lineair model bij lange golflengte, mogen we gebruik maken van de lineaire (lange golflengte) benadering (22.65) voor de drie akoestische takken: $\omega = c_s(\hat{k})k$.

Dit alles kan worden samengevat in volgende figuur:



- Typische dispersie relaties van de normale modes voor een diatomair kristal.
- De vereenvoudigde dispersie relaties: de dispersierelaties voor de akoestische takken worden verondersteld lineair te zijn (en oneindig doorlopend) en die voor de optische takken worden verwaarloosd. Dit mag omdat ten gevolge van de exponentiële term enkel die nabij $k = 0$ een belangrijke bijdrage geven (daarom 'lineair'), en idem voor die met kleine ω (daarom 'verwaarloosd').

⁽¹⁾ Volume van de k -ruimte is $(2\pi)^3/V$ per toegelaten \vec{k} -waarde.

⁽²⁾ Voor een polyatomair kristal zijn er altijd 3 akoestische takken en 3p-3 optische.

De vereenvoudigingen hebben dus als gevolg dat $\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1}$ kan vervangen worden door $\frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{\hbar c_s(\hat{k})k}{e^{\hbar c_s(\hat{k})k/k_B T} - 1} d\vec{k}$.

Om dit te berekenen,

* gaan we over op poolcoördinaten waarbij $d\vec{k} = k^2 dk d\Omega$

$$\Rightarrow c_v = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{\hbar c_s(\hat{k})k}{e^{\hbar c_s(\hat{k})k/k_B T} - 1} k^2 dk d\Omega$$

* stellen we $\frac{\hbar c_s(\hat{k})k}{k_B T} = x$

$$\begin{aligned} \Rightarrow c_v &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{(k_B T) x}{e^x - 1} \left(\frac{k_B T}{\hbar c_s(\hat{k})} \right)^2 x^2 \frac{k_B T}{\hbar c_s(\hat{k})} dx d\Omega \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s(\hat{k}))^3} \frac{x^3}{e^x - 1} dx d\Omega \end{aligned}$$

* maken we gebruik van $1/c^3$, het gemiddelde van de inverse derde machten van de lange-golflengte fasesnelheden van de drie akoestische takken: $\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{1}{4\pi} \frac{1}{c_s(\hat{k})^3} d\Omega$, waardoor we het volgende krijgen:

$$\Rightarrow c_v = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} 12\pi \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$\text{Met } \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx = 6 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$\Rightarrow c_v = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \frac{\pi^4}{15}$$

De soortelijke warmtecapaciteit bij lage T wordt dus gegeven door:

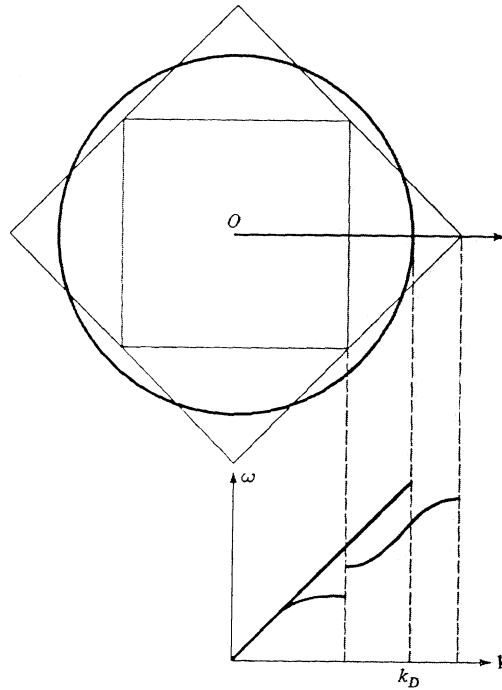
$$c_v = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3$$

Daar verschillende elastische parameters rechtstreeks verband houden met c , kan dit experimenteel geverifieerd worden (zie appendix)

5. Specifieke warmte voor tussenliggende temperaturen

a. Het Debye model

Debeye stelde voor om alle vibratie takken te vervangen door slechts drie takken, met voor alle drie dezelfde dispersierelatie: $\omega = ck$. Vervangen we opnieuw, voor grote N (zoals bij lage T) de som door een integratie (uit te voeren over een bol met straal $k_D^{(1)}$ die de N toegelaten golfvectoren bevat, ipv over de eerste Brillouin zone),



figuur: * de 1^e twee zones van het vierkant rooster worden vervangen door een cirkel met een zelfde totale oppervlak

* het totale spectrum wordt vervangen door een lineair spectrum (i/d cirkel)

dan wordt hierdoor de formule voor de warmtecapaciteit:

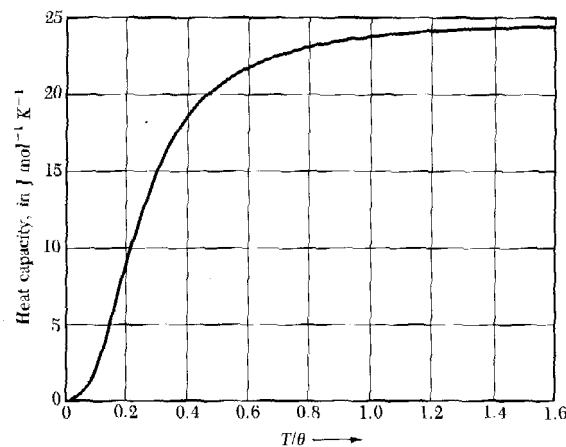
$$\begin{aligned}
 c_v &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \int_0^{k_D} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} d\vec{k} \\
 &= 3 \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{k_D} \frac{\hbar \omega(\vec{k})}{e^{\hbar \omega(\vec{k})/k_B T} - 1} d\vec{k} = 3 \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{k_D} \frac{\hbar ck}{e^{\hbar ck/k_B T} - 1} k^2 dk \int d\Omega \\
 &= 3 \frac{\hbar c}{2\pi^2} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{k_D} \frac{k^3}{e^{\hbar ck/k_B T} - 1} dk
 \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Voor een polyatomaire basis nemen we p maal dit volume.

Definiëren we nu de Debeye frekwentie en de Debeye temperatuur als volgt: $\omega_D = k_D c$ en $k_B \theta_D = \hbar \omega_D$ en voeren we een nieuwe integratie variabele in: $x = \hbar c k / k_B T \rightarrow \theta_D / T$, dan is:

$$c_v = 9 n k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

In de k -ruimte neemt elke golfvector een volume $(2\pi)^3/V$ in zodat het totaal volume $N(2\pi)^3/V$ overeenkomt met $4\pi k_D^3/3$. Daaruit kan de dichtheid $n = N/V$ bepaald worden: $n = k_D^3/(6\pi^2)$.



Hoge temperatuurslimiet: $T \gg \theta_D$

Wanneer we werken bij een temperatuur die beduidend hoger is dan θ_D , kunnen we een reeksontwikkeling uitvoeren en de integraal berekenen:

$$\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \rightarrow \int_0^{\theta_D/T} x^4 e^x \left[\frac{1}{x} - \dots \right]^2 dx \rightarrow \int_0^{\theta_D/T} x^4 \left[\frac{1}{x} \right]^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3$$

$$\Rightarrow c_v = \frac{9}{3} n k_B = 3 \frac{N}{V} k_B$$

Dit geeft dus opnieuw de wet van Dulong en Petit.

Lage temperatuurslimiet: $T \ll \theta_D$

De bovengrens van de integratie kan uitgebreid worden tot oneindig, zodat we voor de energie

krijgen: $u = 9 n k_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 9 n k_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}$, dus:

$$\Rightarrow c_v = \frac{12 \pi^4}{5} n k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Dus $c_v \sim T^3$, zoals experimenteel vereist.

Dit resultaat kan ook bekomen worden door de formule voor de warmtecapaciteit bij lage temperatuur te combineren met $n = k_D^3/(6\pi^2)$ en $k_B\theta_D = \hbar\omega_D$:

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{2 \pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 = \frac{2 \pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \frac{c}{\omega_D / k_D} \frac{\omega_D}{k_B \theta_D / \hbar} \right)^3 = \frac{2 \pi^2}{5} k_B \left(\frac{T k_D}{\theta_D} \right)^3 \\ &= \frac{n}{k_D^3 / 6\pi^2} k_D^3 \frac{2 \pi^2}{5} k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 6 \pi^2 n \frac{2 \pi^2}{5} k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \frac{12 \pi^4}{5} n k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \end{aligned}$$

Een tabel met waarden voor θ_D kan hierna gevonden worden.

Merken we op dat k_D een maat is voor de inverse afstand tussen de deeltjes en θ_D een maat voor de temperatuur waarboven alle modes geëxciteerd worden. Deze laatste kan bijvoorbeeld bepaald worden door het verloop van de (via de formule hierboven) berekende c_v te doen overeenstemmen met de experimentele kromme bij lage T ⁽²⁾.

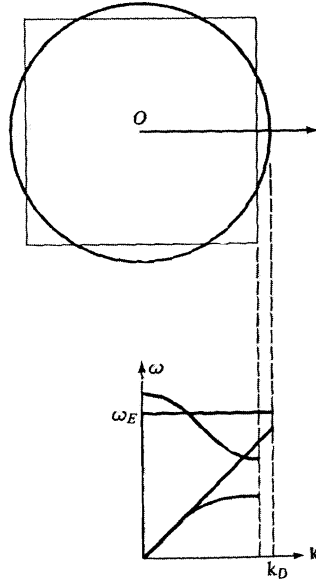
De Debye temperatuur voor roostervibraties komt dus overeen met de Fermi temperatuur voor elektronen. Beide geven ze aan vanaf welke temperatuur de kwantum statistiek (lage T) moet vervangen worden door klassieke statistiek (hoge T). Voor elektronen is dit altijd beneden T_F , terwijl voor roostervibraties de typische temperatuur een grootte orde van 100K heeft, zodat zowel kwantum als gewone statistiek kan voorkomen.

⁽²⁾ Het verband tussen c en het exacte fonon spectrum wordt dus gegeven door (zie ook hiervoor):

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{1}{4\pi c_s(\hat{k})^3} d\Omega.$$

b. Het Einstein model

In het Einstein model hebben de optische takken een frequentie ω_E die niet afhankelijk is van k : de Einstein frequentie.



figuur: Debeye benadering voor de akoestische tak
Einstein benadering voor de optische tak

Daardoor geeft $9 n k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$ enkel de bijdrage van de akoestische takken.

Elke optische tak daarentegen geeft een energie bijdrage $u^{\text{opt}} = \frac{n \hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1}$. Voor p takken (polyatomaire basis) geeft dit dus:

$$c_v^{\text{opt}} = p \frac{\partial u^{\text{opt}}}{\partial T} = p n k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_E / k_B T}}{(e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1)^2}$$

Opnieuw kunnen we een temperatuur definiëren: de Einstein temperatuur: $k_B \theta_E = \hbar \omega_E$.

$$c_v^{\text{opt}} = p n k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E / T}}{(e^{\theta_E / T} - 1)^2}$$

Hoge temperatuurslimiet: $T \gg \theta_E$

$$\Rightarrow \lim_{\frac{\theta_E}{T} \rightarrow 0} c_v^{\text{opt}} = p n k_B \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = p n k_B \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2 (1 + x + x^2/2 + \dots)}{(x + x^2/2 + \dots)^2} = p n k_B$$

Dus zoals vereist, de wet van Dulong en Petit.

Lage temperatuurslimiet: $T \ll \theta_E$

$$\Rightarrow c_v^{\text{opt}} \cong p n k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T})^2} = p n k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-(\theta_E/T)}$$

Wanneer de temperatuur naar nul gaat, zal c_v^{opt} nul worden maar niet volgens T^3 .

Bekijken we nu hoe we de Einstein frekwentie kunnen relateren met elastische eigenschappen. De elastische eigenschappen van een materiaal worden gekenmerkt door de elasticiteitsmodulus van Young: $Y = \sigma/\epsilon$. Hierbij is ϵ de rek die het atoom ondergaat tgv van de terugroepende kracht $F_E = m\omega_E^2 x$. Wanneer het atoom een afmeting a heeft, wordt de rek gegeven door $\epsilon = x/a$. De overeenkomstige rekspanning wordt gegeven door $\sigma = F/S = m\omega_E^2 x/a^2$. De Youngmodulus wordt dus gegeven door:

$$Y = \frac{m \omega_E^2}{a^2}$$

De Einstein frekwentie kan dus bepaald worden uit deze modulus. Wanneer er echter ook rekening wordt gehouden met de beweging van de overige atomen, bekomen we:

$$\omega_E \cong A \sqrt{\frac{a Y}{m}}, \text{ met } A \cong 2$$

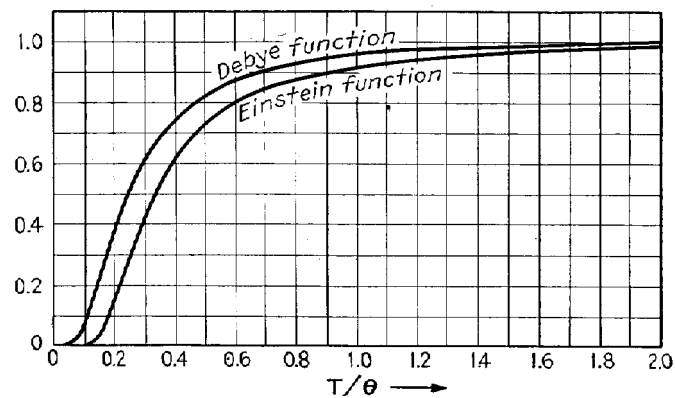
Voeren we nu ook nog de makroskopische grootheden massadichtheid $\rho = m/a^3$ en molaire massa $M_A = mN_A$ in, dan bekomen we:

$$\omega_E \cong A \sqrt[6]{\frac{N_A^2 Y^3}{\rho M^2}}$$

Hieruit kan men afleiden dat harde en lichte materialen met lage molaire massa (bijvoorbeeld diamant) een grotere Einstein frekwentie en Einsteintemperatuur zullen hebben dan zachte en zware materialen met hoge molaire massa (bijvoorbeeld lood)

	Y [10^{11} N/m ²]	ρ [kg/m ³]	M [10^{-3} kg]	θ_E akoestisch [K]	θ_E thermisch [K]
C (diamant)	8.30	3.5	12	1316	1220
Al	0.69	2.7	27	303	240
Pb	0.18	11.4	207	62	67

Tot slot ziet U hieronder nog het verloop van c_v voor enerzijds het Debeye model en anderzijds het Einstein model.



6. Invloed van de fononen en de elektronen op de totale warmtecapaciteit

Bedoeling is om te bepalen vanaf welke temperatuur de soortelijke warmte meer bepaald wordt door de elektronen dan door de roostervibraties.

Uit het Sommerfeld model (2.81) halen we $c_v^{\text{el}} = Z \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) n k_B$. Delen we dit nu door de uitdrukking voor de specifieke warmte (van de fononen) bij lage T: $c_v^{\text{fon}} = \frac{12 \pi^4}{5} n k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$, dan vinden we:

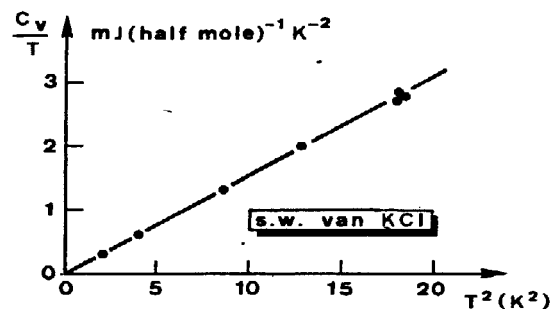
$$\begin{aligned} \frac{c_v^{\text{el}}}{c_v^{\text{fon}}} &= Z \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) n k_B \cdot \frac{5}{12 \pi^4 n k_B} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 \\ &= Z \frac{5}{24 \pi^2} \frac{k_B}{\epsilon_F} \frac{\theta_D^3}{T^2} = Z \frac{5}{24 \pi^2} \frac{1}{T_F} \frac{\theta_D^3}{T^2} \end{aligned}$$

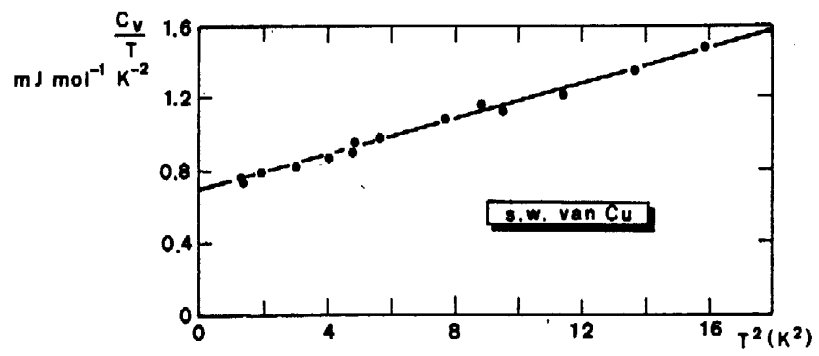
Dus vanaf een temperatuur T_0 begint de fononen bijdrage die van de elektronen te overheersen, met

$$T_0 = \sqrt{\frac{5}{24 \pi^2}} \left(\frac{Z \theta_D^3}{T_F} \right)^{1/2} = 0.145 \left(\frac{Z \theta_D}{T_F} \right)^{1/2} \theta_D$$

Daar de Debeye temperaturen ongeveer op kamertemperatuur liggen (vb voor Pb: 88K en voor Fe: 420K), maar de Fermi temperaturen van de grootte orde 1000^{en} K (vb voor Pb: $11 \cdot 10^4 \text{K}$ en voor Fe: $13 \cdot 10^4 \text{K}$) zijn, is T_0 slechts enkele procent van θ_D . Daarom zal de T^3 term in C_v slechts optreden bij lage temperatuur.

De invloed van elektronen op c_v , kan ook nagegaan worden door experimenteel de soortelijke warmte te bepalen voor enerzijds isolatoren en anderzijds geleiders. Voor isolatoren wordt dit verband gegeven door $\propto T^3$, terwijl er voor geleiders nog een term γT bijkomt.





7. Niveau dichtheid van de fononen

Veel rooster eigenschappen hebben de volgende vorm:

$$\frac{1}{V} \sum_{\bar{k}, s} Q(\omega_s(\bar{k})) = \sum_s \int \frac{1}{(2\pi)^3} Q(\omega_s(\bar{k})) d\bar{k}$$

Wanneer we de dichtheid per eenheidsvolume van de normale modes (niveaudichtheid van de fononen): $g(\omega)$ invoeren, dan verkrijgen we een frekwentie integraal: $\int g(\omega) Q(\omega) d\omega$. Vergelijken we dit met het voorgaande, dan zien we dat:

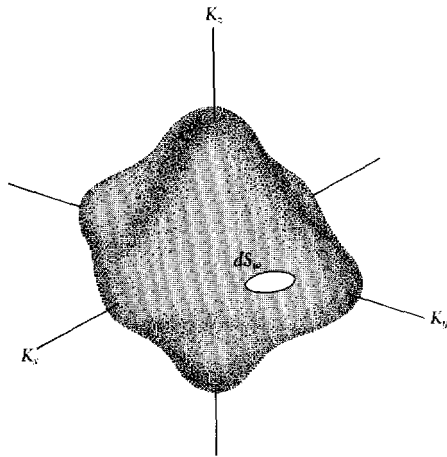
$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{1}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_s(\bar{k})) d\bar{k}$$

Elke normale mode komt dus overeen met een mogelijk niveau voor een enkel fonon.

Analoog aan de niveaudichtheid voor elektronen (8.63), kan $g(\omega)$ ook voorgesteld worden als:

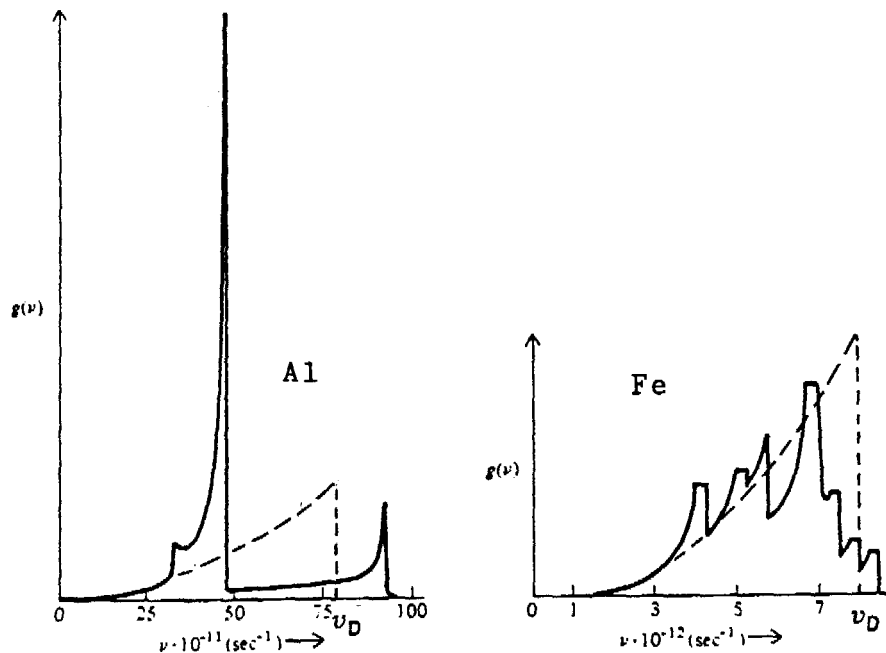
$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla \omega_s(\bar{k})|} d\bar{S}$$

waarbij de integratie gebeurt over het oppervlak (in de eerste zone) waarvoor $\omega_s(\bar{k}) = \omega = \text{constant}$.



Element of area dS_ω on a constant frequency surface in \mathbf{k} space. The volume between two surfaces of constant frequency at ω and $\omega + d\omega$ is equal to $\int dS_\omega d\omega / |\nabla_{\mathbf{k}} \omega|$.

Daar $\omega_s(\bar{k})$ periodiek is, zal de groepssnelheid voor sommige frekwenties wegvallen, zodat er singulariteiten zullen optreden in $g(\omega)$. Dit zijn de van Hove singulariteiten, naar analogie met de elektronen.



- In het Debye geval, vinden we:

$$g_D(\omega) = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{k_D} k^2 \delta(\omega - ck) dk$$

$$= \begin{cases} 0 & , \omega > \omega_D \\ \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} & , \omega < \omega_D \end{cases}$$

Het parabolisch verloop is een minder goede benadering (zie figuur). De oppervlakte onder de curve $g_D(\omega)$ is echter wel dezelfde als voor de correcte figuur (tgv k_D). Daardoor verkrijgen we bij hoge temperatuur de wet van Dulong en Petit. Wanneer we c vastleggen

volgens $\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{1}{4\pi} \frac{1}{c_s(\bar{k})^3} d\Omega$, zullen we in de omgeving van $\omega = 0$ wel een

goede overeenstemming vinden tussen de bekomen figuur en de werkelijke figuur. Daardoor verkrijgen we bij lage temperatuur de juiste uitdrukking voor c_v .

- Voor het Einstein model verkrijgen we voor een optische tak de volgende benadering:

$$g_E(\omega) = \int_{zone} \frac{1}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_E) d\bar{k} = n \delta(\omega - \omega_E)$$

Dit zal goede resultaten geven op voorwaarde dat Q niet te veel verandert ifv ω .

8. Analogie met een zwarte straler

Bij de theorie van de soortelijke warmte hebben we gezien dat we bij lage temperatuur, de klassieke theorie moeten aanpassen. Een soortgelijke aanpassing moet gebeuren wanneer we de energiedichtheid van een zwarte straler willen bepalen. Dit is gekend onder de Rayleigh-Jeans catastrofe. Ook hier is de oorzaak te vinden in de veronderstelling dat elke mode een energie bijdrage $k_B T$ geeft. Volgende tabel geeft een vergelijking tussen beide theoriën:

	<i>fononen</i>	<i>fotonen</i>
aantal normale modes	3p modes voor elke \bar{k} $\omega = \omega_s(\bar{k})$	twee modes voor elke \bar{k} $\omega = c k$
golfvector	\bar{k} is beperkt tot de eerste Brillouin zone	\bar{k} is arbitrair
thermische energiedichtheid	$\sum_s \int \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{e^{\hbar \omega_s(\bar{k})/k_B T} - 1} d\bar{k}$	$2 \int \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c k}{e^{\hbar c k/k_B T} - 1} d\bar{k}$

Daar EM straling transversaal moet zijn, is er geen longitudinale tak, zodat het foton spectrum slechts 2 takken heeft. Daarom wordt de \sum_s vervangen door een factor 2 (of $2/3$ in de uitkomst). Er is geen maximale foton vector, zodat voor fotonen de bovengrens niet k_D is, maar ∞ . We kunnen dus de thermische energie dichtheid voor een zwarte straler bepalen via de uitdrukking van c_v voor lage T ⁽¹⁾:

$$c_v = \frac{2 \pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3$$

$$\Rightarrow u^{\text{fon}} = \frac{\pi^2}{10} \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3} T^4$$

Dit geeft de Stefan-Boltzmann wet:

$$u^{\text{fot}} = \frac{2}{3} u^{\text{fon}} = \frac{\pi^2}{15} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}$$

Ook de thermische energie dichtheid in het interval $(\omega, \omega+d\omega)$ kan bepaald worden: $\frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/k_B T} - 1} g(\omega) d\omega$. De niveaudichtheid kan gehaald worden uit (2/3 van) de Debeye formule (zonder de beperking van k_D): $g(\omega) = \frac{1}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}$. Dit geeft de stralingswet van Planck:

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3 \frac{1}{e^{\hbar \omega/k_B T} - 1} d\omega$$

¹ Dit kan ook als volgt worden ingezien. Ongeacht de temperatuur zullen er (bijna) oneindig veel modes zijn waarvoor $\hbar c k$ groter is dan $k_B T$.