- Wärmekapazität $\quad C_V = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V \qquad$ (auch C_p)

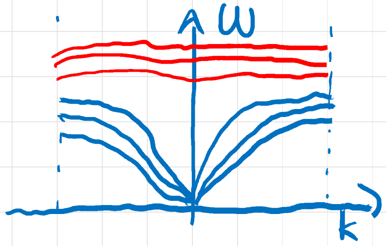
- Dulong-Petit: $\quad C_V = 3 N_J k_B = 3 \nu R_J$ ← für tiefe T falsch

- Bose-Einstein $\quad \bar{n} = \dfrac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1}$

- $$C_V = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\Big|_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\sum_{\vec{k},p} \bar{n}_p(\vec{k})\, \hbar\, \omega_p(\vec{k}) \right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\sum_p \int \frac{\hbar\omega}{e^{-\hbar\omega/k_BT} - 1}\, D_p(\omega)\, d\omega \right)$$

- Zustandsdichte $\quad Z(\vec{k}) \leftrightarrow D(\omega) \qquad D(\omega)\, d\omega = Z(\vec{k}) \int_{\omega}^{\omega + d\omega} d^3k$

- Debye Näherung



->

$$D(\omega) = \underset{\uparrow\, 6}{3}\, \frac{V}{2\pi^2}\, \frac{\omega^2}{v^3}$$

$$C_V = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\Big|_V = \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{\hbar\omega/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega/k_BT}-1\right)^2}\, \omega^2\, d\omega$$

2.) $T \ll \Theta_D \Rightarrow \frac{\hbar\omega_D}{k_BT} \gg 1 \Rightarrow$ Für $\omega \geq \omega_D : \bar{u} \approx 0$

$\Rightarrow$ Verschiebe Integrationsgrenze von $\omega_D \to \infty$; $\omega_D = \frac{k_B}{\hbar}\Theta_D$

substituiere $x = \frac{\hbar\omega}{k_BT}$; $dx = \frac{\hbar}{k_BT}\,d\omega$; $d\omega = \frac{k_B T}{\hbar}\,dx$

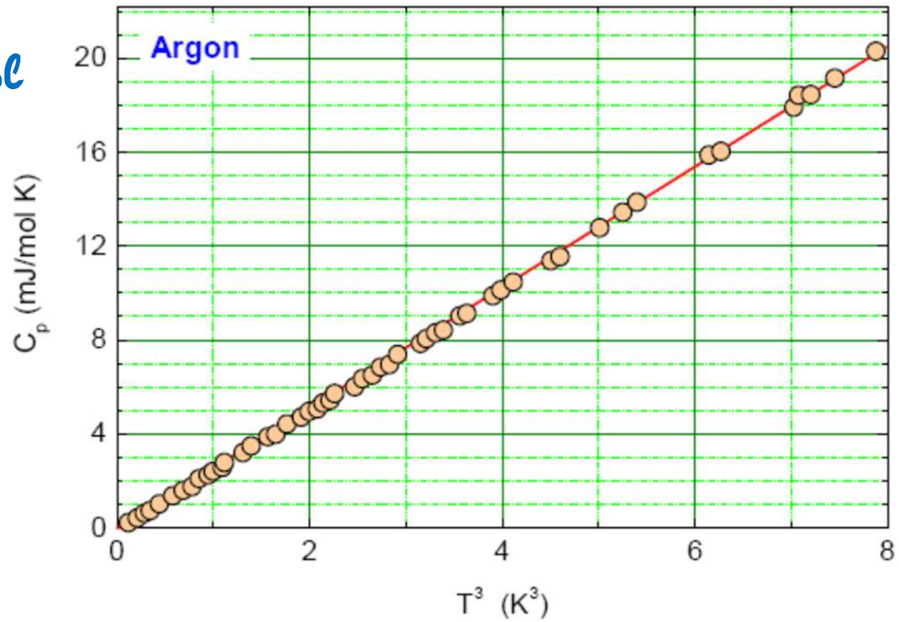
$\Rightarrow$

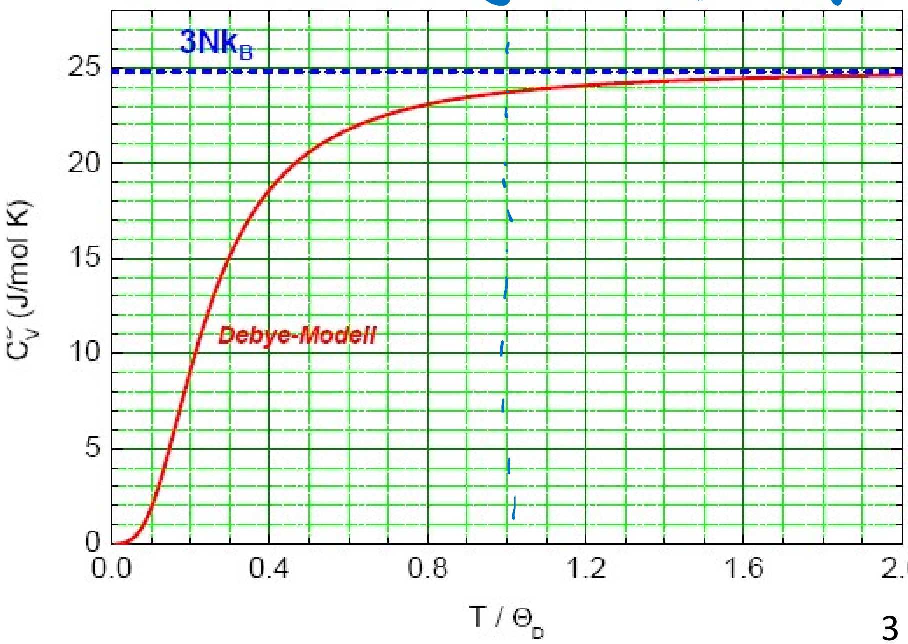
$$C_V \simeq 9Nk_B \frac{\hbar^3}{k_B^3\Theta_D^3} \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2}\, \omega^2 \frac{k_B T}{\hbar}\, dx = 9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\, dx}_{4\pi^4/15}$$

$$\omega^2 = \left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \cdot \left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^2$$

Also für $T \ll \Theta_D$ ist $\boxed{C_V \approx \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3}$ Debyesches T^3 Gesetz

- Das Debysche T^3-Gesetz ist eine ausgezeichnete Näherung für die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen
- Über den gesamten Temperaturbereich ist die Näherung ebenfalls gut.
- Typischerweise wird Θ_D als Fit-parameter verwendet um die





Übereinstimmung mit dem Experiment zu verbessern.

- Für Elemente oft

  $\Theta_D \approx 300\ K$

  $\Rightarrow$ Quanteneffekte in C_V bei Raumtemperatur

- Merke:

  $T < \Theta_D$: QM, Moden frieren aus

  $T > \Theta_D$: klassische Mechanik
  alle Moden angeregt

Debyetemperaturen und Wärmeleitfähigkeiten der Elemente

	Be 1440 2.00	*Debye Temperatur (K)* *Thermische Leitfähigkeit bei 300K (W/cmK)*										B ... 0.27	C 2230 1.29	N	O	F	Ne 75 ...
Na 158 1.41	Mg 400 1.56	...										Al 428 2.37	Si 645 1.48	P	S	Cl	Ar 92 ...
K 91 1.02	Ca 230 ...	Sc 360 0.16	Ti 420 0.22	V 380 0.31	Cr 630 0.94	Mn 410 0.08	Fe 470 0.80	Co 445 1.00	Ni 450 0.91	Cu 343 4.01	Zn 327 1.16	Ga 320 0.41	Ge 374 0.6	As 282 0.50	Se 90 0.02	Br	Kr 72 ...
Rb 56 0.58	Sr 147 ...	Y 280 0.17	Zr 291 0.23	Nb 275 0.54	Mo 450 1.38	Tc ... 0.51	Ru 600 1.17	Rh 480 1.50	Pd 274 0.72	Ag 225 4.29	Cd 209 0.97	In 108 0.82	Sn 200 0.67	Sb 211 0.24	Te 153 0.02	I	Xe 64 ...
Cs 38 0.36	Ba 110 ...	La 142 0.14	Hf 252 0.23	Ta 240 0.58	W 400 1.74	Re 430 0.48	Os 500 0.88	Ir 420 1.47	Pt 240 0.72	Au 165 3.17	Hg 71.9 ...	Tl 78.5 0.46	Pb 105 0.35	Bi 119 0.08	Po	At	Rn 64 ...
Fr	Ra	Ac	...														
...			Ce ... 0.11	Pr ... 0.13	Nd ... 0.16	Pm	Sm ... 0.13	Eu	Gd 200 0.11	Tb ... 0.11	Dy 210 0.11	Ho ... 0.16	Er ... 0.14	Tm ... 0.17	Yb 120 0.35	Lu 210 0.16	...
...			Th 163 0.54	Pa	U 207 0.28	Np ... 0.06	Pu ... 0.07	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	...

- Die noch einfachere Einstein-Näherung für die Zustandsdichte ist

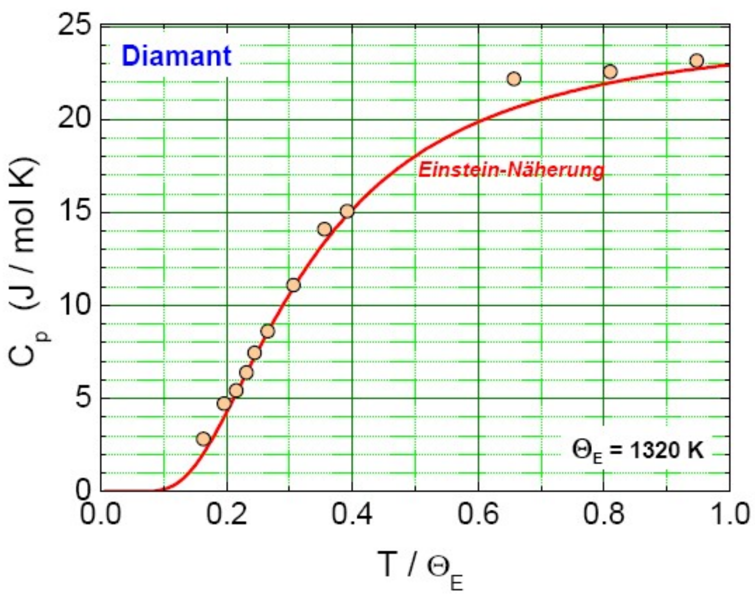
$$D(\omega) = 3N\,\delta(\omega - \omega_E) \quad \text{(alle Oszillatoren haben gleiche Frequenz)}$$

Dann ist $\bar{U} = 3N\hbar\omega_E \cdot \bar{n} = \dfrac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_BT} - 1}$

mit $k_B \cdot \Theta_E = \hbar\omega_E$

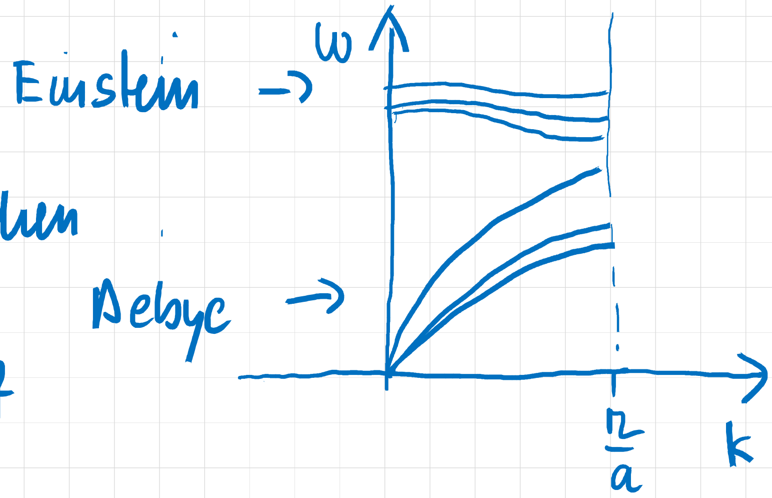
$$C_V = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\Big|_V = 3Nk_B\Theta_E \frac{\frac{\Theta_E}{T^2}\, e^{\Theta_E/T}}{\left(e^{\Theta_E/T} - 1\right)^2}$$

$$= 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{\left(e^{\Theta_E/T} - 1\right)^2}$$



- Für $T \gg \Theta_3$ $\rightarrow$ Dulong - Petit
- Insgesamt gibt auch die Einsteinsche Näherung c_V über den gesamten T-Bereich ganz gut wieder
- Insbesondere bei Kristallen mit vielen Basisatomen wird $D(\omega)$ für die akustischen Zweige durch Debye, $D(\omega)$ für die optischen Zweige durch Einstein genähert

$\Rightarrow$ sehr gute Beschreibung von C



6.2 Anharmonische Effekte

In harmonischer Näherung:
- keine thermische Ausdehnung
- keine WW zwischen Gitterwellen
- $c_p = c_V$
- elastische Konstanten unabhängig von p, T

- Entwickeln wir das WW-Potential zwischen Atomen zu höheren Termen in der Auslenkung (hier 1D-Festkörper als Beispiel) so ist:

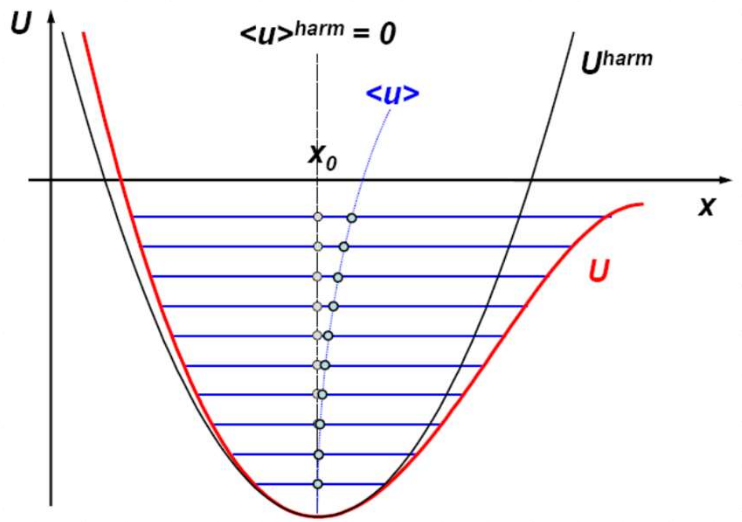
$$V = V(x_0) + \underbrace{\frac{\partial V}{\partial x}\Big|_{x_0}}_{=0} \cdot u + \underbrace{\frac{1}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\Big|_{x_0}}_{a} u^2 + \underbrace{\frac{1}{6}\frac{\partial^3 V}{\partial x^3}\Big|_{x_0}}_{-b} u^3 + \dots$$

$$= V_{eq} \qquad\qquad V_{harm} + V_{anh}$$

Für den Längenausdehnungskoeffizient erhalten wir

$$\alpha_L = \frac{1}{L}\frac{dL}{dT} = \frac{3b}{4a^2}\frac{k_B}{x_0}$$

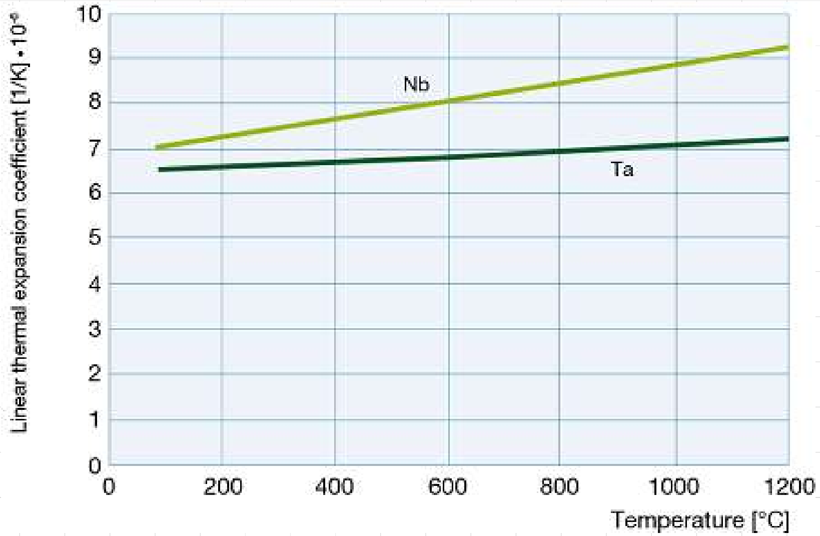
anharmonischer Koeffizient



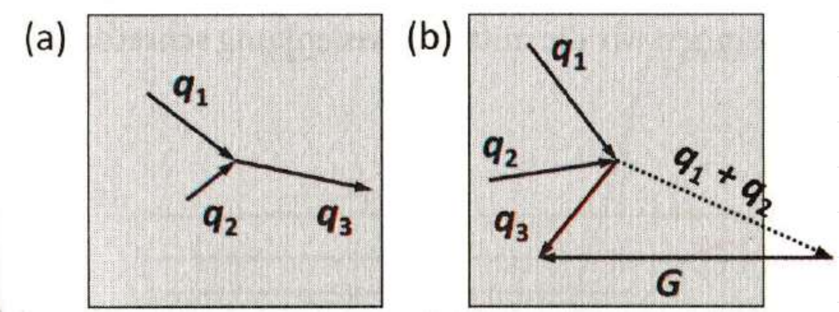
Anschaulich ist die Ursache der Längen- oder Volumenänderung ($\alpha_V = 3\alpha_L$)

die Änderung der Gleichgewichtslage aufgrund des asymmetrischen interatomaren Potentials

Der Längenausdehnungskoeffizient selber ist i. A. schwach T-abhängig aufgrund von Termen von Potenz > 3 im Potential



- Damit sich im Gleichgewicht die Besetzungszahlen $\bar{n}$ gemäß Bose-Einstein einstellen können, müssen Phononen miteinander wechselwirken können.



Normalprozess   Umklappprozess

In harmonischer Näherung besitzen Phononen keine WW, die freie Weglänge eines Phonons wäre unendlich.
Aufgrund von Anharmonizität gibt es Dreiphononenprozesse für die

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \qquad \text{Energiesatz}$$

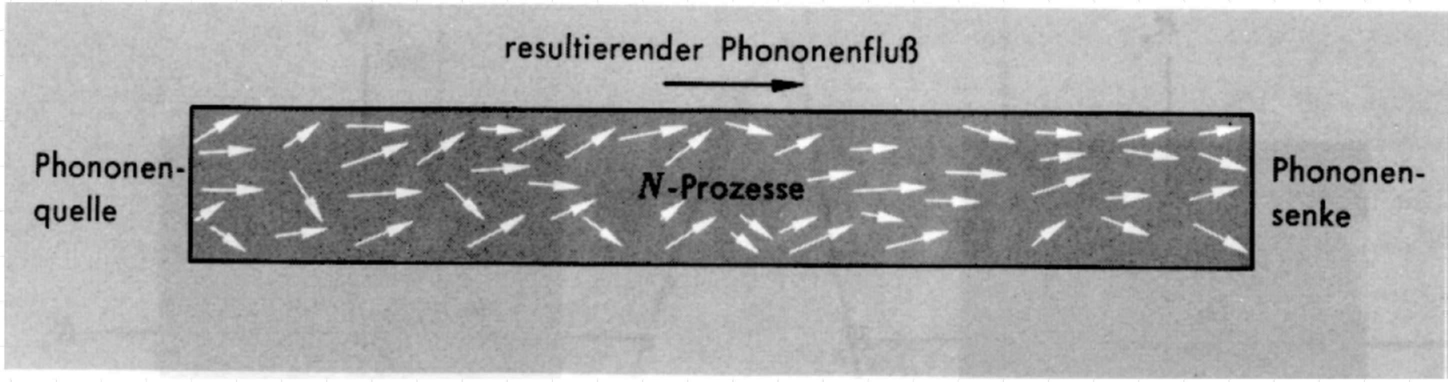
und

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G} \qquad \text{Kristallimpulserhaltung}$$

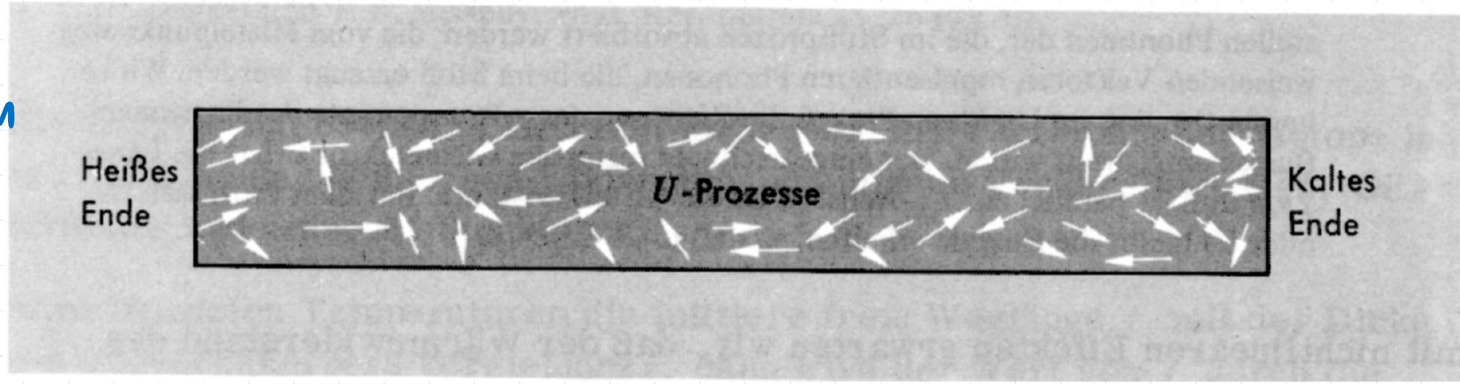
Bleiben $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$ in der 1. BZ, so ändert sich der gesamte Phononenimpuls nicht (Normalprozess), nur wenn $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$

außerhalb der 1. BZ, ändern rez. Gittervektoren den Gesamtphononenimpuls.

Hat man eine Phononenquelle und eine Phononensenke an den Enden eines stabförmigen Festkörpers, so führen Normalprozesse zu einem Durchfluss von Phononen ohne jeden Widerstand.



Erst Umklappprozesse führen ins lokale Gleichgewicht und bewirken Wärme-widerstand.



- Wir definieren die Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ durch

$$\vec{j}_Q = \varkappa \cdot \nabla T \qquad \vec{j}_Q = \text{Wärmestromdichte}, \ \frac{J}{m^2 s}$$