

Visualisierung von Kristallstrukturen und Kristalleigenschaften:

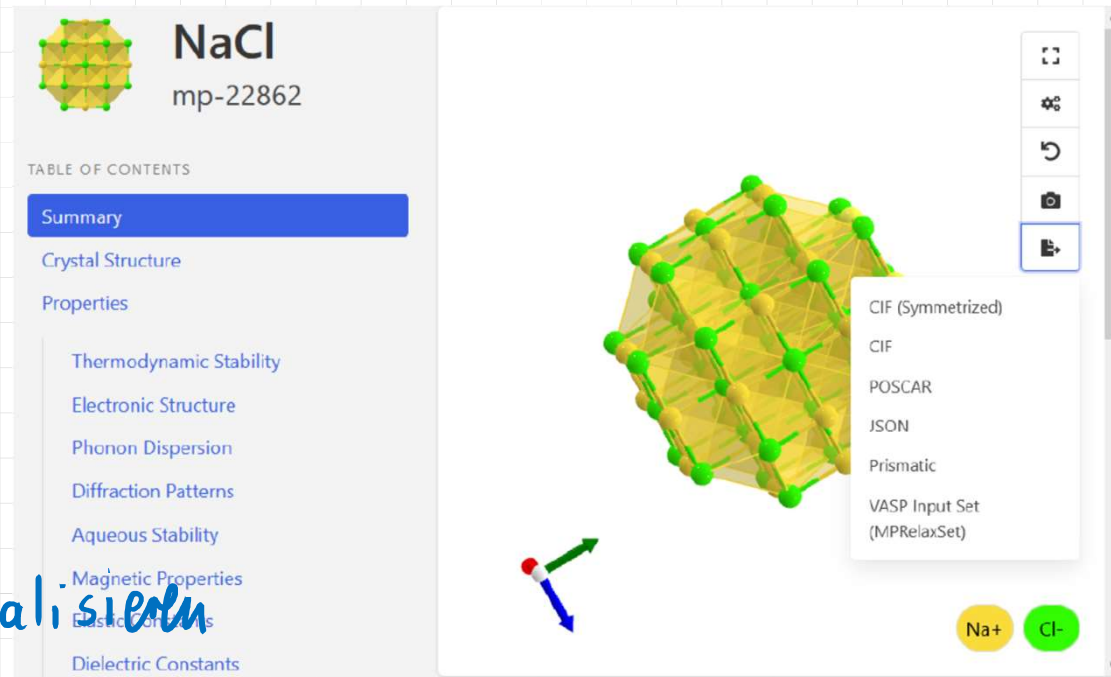
- Tippen Sie: „chemische Formel“ materials project
also z. B.: NaCl materials project

in ihre Suchmaschine

- Installieren sie Vesta

<http://jp-minerals.org/vesta/en/>

- Exportieren sie als CIF - file,
öffnen sie es in VESTA
- VESTA bietet fast unerschöpfliche
Möglichkeiten zum Basteln und Visualisieren



- Phonon $\hat{=}$ Quantum des Auslenkungsfeldes, Quasiteilchen
Energie $\hbar \omega_p(\vec{k})$; Kristallimpuls $\hbar \vec{k}$
- Gesamte Schwingungsenergie $E = \sum_{\vec{k}, p} \left(n_{\vec{k}, p} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_p(\vec{k})$
 \uparrow Phononen besetzungszahl
- Energie- und Kristallimpulserhaltung bei Stoßprozessen im Kristall
 Energiesatz $E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'} = \pm \hbar \omega_{pho}$ + Erzeugung
 Kristallimpulssatz $\hbar \vec{k} - \hbar \vec{k}' = \pm \hbar \vec{k}_{pho} + \hbar \vec{G}$ - Vernichtung
- inelastische Neutronenstreuung (Dreiachsenspektrometer) } Messung von
 Ramanstreuung (Stokes u. Anti-Stokes Linie) } Phononen

6. Thermische Eigenschaften des Kristallgitters

Beiträge der Gitterschwingungen zu :

- (i) Wärmekapazität
- (ii) Wärmeleitfähigkeit

Für Metalle kommt noch ein elektronischer Beitrag hinzu

6.1 Wärmekapazität

Wärmekapazität $C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\text{zugeführte Wärme}}{\text{Temperaturänderung}}$

Entsprechend 1. Hauptsatz ist $dU = dQ + p dV$

Also $C_V = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$

Experimentell ist es einfacher $p = \text{konst}$ zu halten:

$$C_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p$$

Allgemein ist $C_p - C_v = TV \alpha^2 \cdot B < \begin{matrix} \alpha \hat{=} \text{Volumenausdehnungskoeff.} \\ B \hat{=} \text{Kompressionsmodul} \end{matrix}$

Harmonische Näherung $\alpha = 0 \Rightarrow C_p = C_v$

Tatsächlich: Abweichung C_p von $C_v \leq 1\% \Rightarrow$ hier vernachlässigt.

Statistische Physik: Jeder quadratischen Orts- oder Impulskoordinate in Gesamtenergie ist mittlere Energie $\frac{1}{2} k_B \cdot T$ zuzuordnen

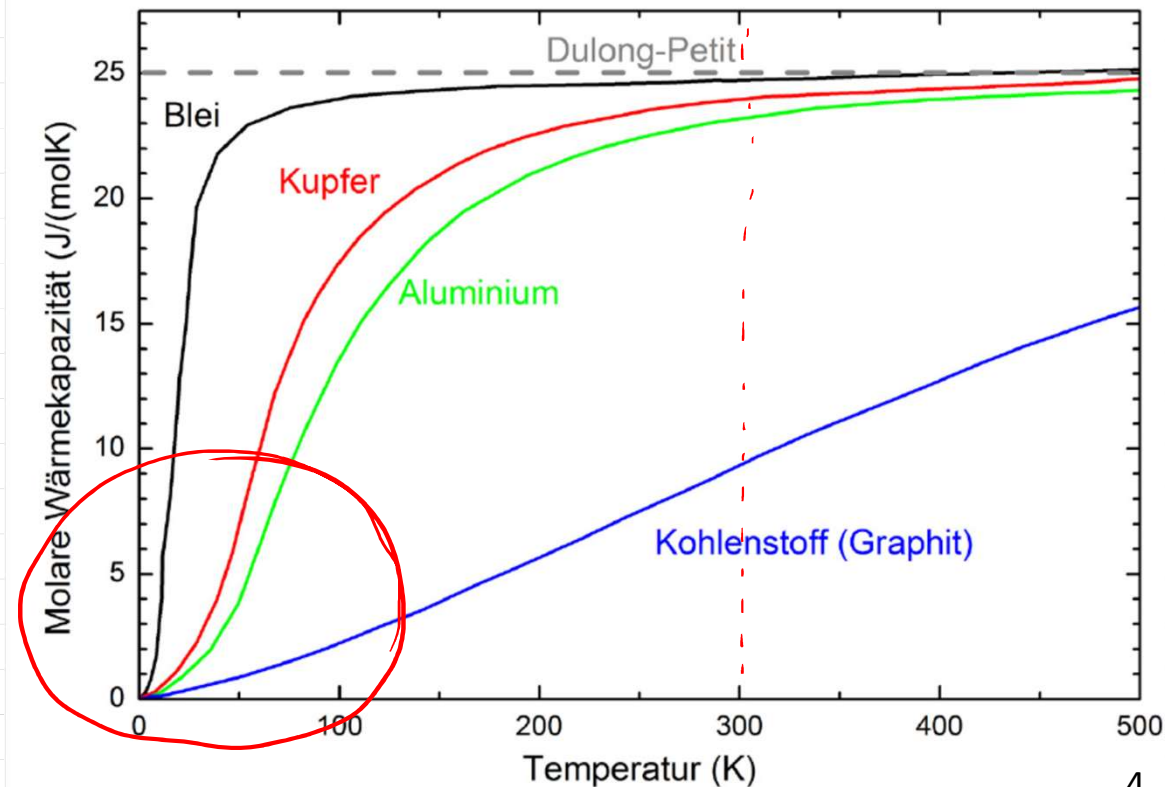
Also für $3N_f$ Oszillatoren (N_f Atome)

$$\left[E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) ; E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} k r^2 = \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2) \right]$$

Also ist $C_V = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \bigg|_V = \frac{d}{dT} (3 N_f k_B T) = 3 N_f k_B = 3 \nu_f \cdot R$ gleich
von
Dulong-
Petit

Gesetz von Dulong - Petit ist für hohe T oft ganz gut erfüllt, versagt aber immer dramatisch für tiefe T

Eine angemessene Beschreibung muss die Quantisierung der Gitterschwingungen berücksichtigen



Qualitativ: Bei tiefen T wird für viele Zweige p (optische Zweige) oder für große \vec{k} in akustischen Zweigen $\hbar \omega_p(\vec{k}) \ll k_B T$. Der Zweig oder die Mode ist ausgefroren, die Energiefluktuationen sind zu klein um ein Phonon zu erzeugen. Klassisch dagegen kann kontinuierlich Energie zugeführt werden.

Quantitativ: Wieviele Phononen auf $\omega_p(\vec{k})$ bei T ?

[Im Folgenden $\omega_p(\vec{k}) \rightarrow \omega$ und $n_p(\vec{k}) \rightarrow n$]

Wahrscheinlichkeit P Oszillator mit Frequenz ω in einem

Zustand mit Energie E_n ist durch Boltzmannfaktor gegeben

$$P(E_n) = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_{e=0}^{\infty} e^{-E_e/k_B T}} \quad \begin{array}{l} \leftarrow \text{Boltzmannfaktor} \\ \leftarrow \text{Normierung auf 1} \end{array}$$

Mit $k_B T = \frac{1}{\beta}$ und $E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ ist

$$P(n) = \frac{e^{-\hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \beta}}{\sum_e e^{-\hbar \omega \left(e + \frac{1}{2}\right) \cdot \beta}} = \frac{e^{-\hbar \omega n \beta}}{\sum_e e^{-\hbar \omega e \beta}}$$

Die mittlere Besetzungszahl \bar{n} zu ω ist damit

$$\bar{n} = \sum_n n P(n) = \frac{\sum_n n e^{-\hbar \omega n \beta}}{\sum_e e^{-\hbar \omega e \beta}}$$

mit $e^{-\hbar\omega\beta} = x$ und $\bar{n} = \frac{\sum_n n x^n}{\sum_c x^e}$

Die geometrische Reihe hat den Wert $\sum_{e=0}^{\infty} x^e = \frac{1}{1-x}$

Weiter ist $\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = x \sum_{n=0}^{\infty} n x^{n-1} = x \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d}{dx} (x^n) = x \frac{d}{dx} \left(\sum_{n=0}^{\infty} x^n \right)$

$$= x \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-x} \right) = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Also ist $\bar{n} = \frac{x}{1-x} = \frac{e^{-\hbar\omega\beta}}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}}$ oder $\boxed{\frac{1}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} = \bar{n}}$

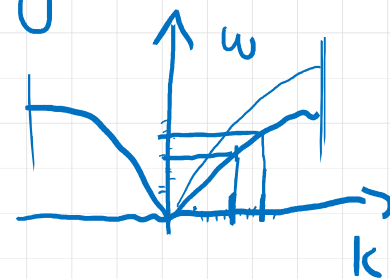
Dies ist Bose - Einstein Verteilung ohne Teilchenzahlerhaltung

Die thermische Energie des gesamten Kristalls ist also

$$\bar{U}_{th} = \sum_{\vec{k}, p} \left(\bar{n}_p(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_p(\vec{k}) = U_0 + \underbrace{\sum_{\vec{k}, p} \bar{n}_p(\vec{k}) \hbar \omega_p(\vec{k})}_{\bar{U}}$$

Und C_V ist

$$C_V = \left. \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right|_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{\vec{k}, p} \frac{\hbar \omega_p(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_p(\vec{k}) \beta} - 1} \right)$$



- \vec{k} liegen dicht im \vec{k} -Raum $\Rightarrow \omega$ liegen dicht im ω -Raum $\Rightarrow \sum \rightarrow \int$
- Berechnung für Zweige separat $\bar{U} = \sum_p \bar{U}_p: \bar{U}_p = \int \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega \beta} - 1} D_p(\omega) d\omega$

$D_p(\omega) = \text{Zustandsdichte im Frequenzraum} = \frac{\# \text{ Zustände}}{\text{Frequenzintervall}}$

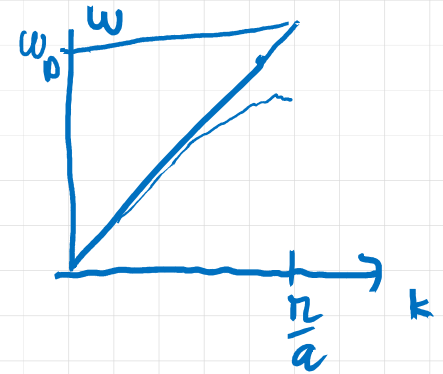
$$D_p(\omega) d\omega = \underbrace{\frac{V}{(2\pi)^3}}_{\text{k-Raum Zustandsdichte}} \underbrace{\int_{\omega(\vec{k})}^{\omega(\vec{k}) + d\omega(\vec{k})} d^3 k}_{\text{k-Raum Volumen zwischen } \omega \text{ und } \omega + d\omega}$$

k-Raum Zustandsdichte k-Raum Volumen zwischen ω und $\omega + d\omega$

Debye Näherung: einkleinige Basis, $\omega = v \cdot k$

$$v_e = v_{tr} = v$$

$$D_e(\omega) d\omega = D_{t,2}(\omega) d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^2} \frac{d\omega}{v}$$



$$D(\omega) = D_e(\omega) + D_{t_1}(\omega) + D_{t_2}(\omega) = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}$$

Die maximale oder Debye Frequenz ergibt sich aus

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N \quad \# \text{ Eigenfrequenzen}$$

Also $\frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{3} \frac{\omega_D^3}{v^3} = 3N \Leftrightarrow \frac{3V}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{v^3} = \frac{9N}{\omega_D^3} \Leftrightarrow D(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}$

$$\bar{U} = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega \beta} - 1} D(\omega) d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega \beta} - 1} \omega^2 d\omega$$

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

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

Integral näherungsweise analytisch lösbar für $T \gg \Theta_D$ oder $T \ll \Theta_D$ mit

$$\hbar\omega_D = k_B \cdot \Theta_D \quad \swarrow \text{Debye Temperatur}$$

$$1. \quad T \gg \Theta_D \Rightarrow \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \ll 1 \text{ für alle } \omega < \omega_D \Rightarrow \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$$

$$\left. \begin{array}{l} e^{\hbar\omega/k_B T} \approx 1 \\ e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \approx \frac{\hbar\omega}{k_B T} \end{array} \right\} C_V \approx \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3Nk_B \stackrel{!}{=} \text{feste Wärmekapazität}$$

$$C_V = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \Big|_T = \frac{g N k_B}{\omega_0^3} \int_0^{\omega_0} \frac{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar \omega / k_B T}}{\left(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1\right)^2} \omega^2 d\omega$$

2.) $T \ll \theta_0 \Rightarrow \frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \gg 1 \Rightarrow \text{Für } \omega \geq \omega_0 : \bar{n} \approx 0$

\Rightarrow Verschiebe Integrationsgrenze $\omega_0 \rightarrow \infty$ $\omega_0 = \frac{k_B}{\hbar} \cdot \theta_0$

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

\Rightarrow

$$C_V \approx g N k_B \frac{\hbar^3}{k_B^3 \theta_0^3} \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \omega^2 \frac{k_B T}{\hbar} dx = g N k_B \left(\frac{T}{\theta_0}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$\omega^2 = \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^2$

$\underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx}_{4\pi^4/15}$