

3. Thermische Eigenschaften

wie können wir Effekte wie Wärmekapazität, Wärmeleitung, thermische Expansion, ... schneller verstehen?

thermische Anregung von Gittervibrationen
Charakteristik, Anzahl, Propagation dieser Vib.

betrachten hier nur das Gitter, elektronische Beiträge später

3.1. Harmonische Gitterschwingungen

Zunächst 1-dimensional

im 1-d Potential betrachten wir nur 1. Term

$$V(x) = \underbrace{V(a)}_{\text{willkürlich}} + \frac{dV}{dx}(x-a) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dx^2} (x-a)^2 + \dots$$

willkürlich

↳ harmonische Schwingungen

- für eine Masse M $M \frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma x$

Frequenz $\omega = \sqrt{\gamma/M}$

Energie Summe aus pot. und kinetischer Energie

$$E = \frac{1}{2} M v^2 + \frac{1}{2} \gamma x^2$$

Amplitude aus Äquipartitionsprinzip, d.h. für jede Koordinate* Beitrag $\frac{1}{2} k_B T$ zur mittleren Energie des Systems, also

$$\frac{1}{2} \gamma x_{\max}^2 = k_B T \quad \text{oder} \quad x_{\max} = \left(\frac{2 k_B T}{\gamma} \right)^{1/2}$$

* Ort und Impuls

x_{\max} typischerweise klein gegen Gitterabstände
aber wegen Bindung der Atome wie Gitter
sind die Schwingungen gekoppelt.

a) betrachte zunächst Kette identischer Atome
von unendlicher Länge und Oszillationen
entlang der Kette (1-d Problem)

Kette charakterisiert durch 1 Gittervektor der
Länge a , reziproker Gitter ebenfalls 1-d
reziproker Gittervektor der Länge $b = 2\pi/a$
Atome durch Federn mit Kraftkonst γ ver-
bunden

Bewegungsgleichung $M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\gamma(u_n - u_{n-1}) + \gamma(u_{n+1} - u_n)$
 u_n Position von Atom n rel. zur Gleichgewichtslage

allg. Lösung der Form $u_n(t) = u \exp(i(ka_n - \omega t))$

Wellenvektor der Osz $k = 2\pi/\lambda$

in Bewegungsgleichung

$$-M\omega^2 \exp(i(ka_n - \omega t)) = -\gamma(2 - \exp(-ika) - \exp(ika)) \times \exp(i(ka_n - \omega t))$$

$$+ M\omega^2 = 2\gamma(1 - \cos(ka))$$

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2\gamma(1 - \cos(ka))}{M}} = 2\sqrt{\frac{\gamma}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \Rightarrow \boxed{\text{Fig 3-1}}$$

"Dispersionsrelation"

Lösungen sind Wellen, die entlang der Kette
propagieren. Sind allerdings nur an den Gitter-
punkten n definiert.

Dispersionsrelation periodisch mit Periode des
reziproken Gittervektors $2\pi/a$!

d.h. Bewegung aller Atome der Kette kann diese Periodizität beschrieben werden wobei genug, Lösungen für Länge des Kristallen Gitternetzes zu kennen, also z.B. im Intervall $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$

"erste Brillouinzone"

generelle Definition: 1. BZ Region aller Punkte die einem Kristallinen Gitterpunkt (z.B. deren Ursprung bei $k=0$) näher sind als jeden anderen \leftrightarrow entspricht der Wigner-Seitz-Zelle im Ortsraum

b) Kette endlicher Länge, N -Atome

\rightarrow Randbedingungen

wähle sogenannte zyklische oder periodische Randbed. (Born, von Karman) $u_{N+n}(t) = u_n(t)$ (Spezialfall wäre, beide Enden fest zu halten, dann nur stehende Wellen)


\rightarrow Einschränkung der möglichen Wellenzahlen

$$k = \frac{2\pi}{aN} m \text{ mit } m \text{ ganzzahlig}$$

$$\text{da } \exp(ika) = \exp(ika(N+n))$$

da Oszillation periodisch im Kristallinen Gitter, d.h. invariant unter Addition von $\frac{2\pi}{a}$ zu k , gibt es nur N verschiedene Frequenzen. In der ersten Brillouinzone

$$-N/2 \leq m \leq N/2$$

 Fig 3-2

Lösung wie unendliche Kette, aber nur an N Punkten zwischen $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$

je länger Kette, desto näher am Kontinuum

c) quantisierte Vibrationen - Phononen
auf jeder der M Oszillatorfrequenzen baut
sich harm. Oszillatorspektren mit äquivalen-
tanten Zuständen auf

$$E_l = (l + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad l \text{ ganzzahlig}$$

⇒ Fig 3-3

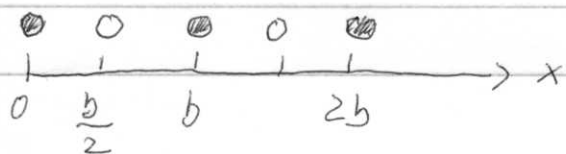
für jeden der M Oszillatorfrequenzen
Energiezustände $E_l(k) = (l + \frac{1}{2}) \hbar \omega(k)$
d.h. k ist eine 2. Quantenzahl für das
System von M Oszillatoren, jede Vibrations-
zustand eindeutig durch (k, l) beschrieben

den Oszillator k im angeregten Zustand l nennt
man ein "Phonon"

Vibrationsmode, an der alle M Atome teil-
nehmen, nicht lokalisiert an einem Atom!

Phonon: Schwingungsquantum, das erzeugt
und vernichtet werden kann und dessen
Propagation z.B. Wärmeleitung beschreibt.
Phonon ist Boson (wie Photon), Statistik
z.B. für Wärmekapazität wichtig.

d) 2 Sorten von Atomen pro Gitterzelle ent-
lang der Kette



Atome mit Massen M_1 u. M_2
in Positionen u_n und v_n
rel. zu benachbarte Gitterplätze

Bewegungsgleichungen wie oben


$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\gamma(2u_n - v_{n+1} - v_n) \quad M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = -\gamma(2v_n - u_n - u_{n+1})$$

Lösungen wieder von selber Typ, setze ein

$$u_n(t) = u \exp(i(kbn - \omega t)) \quad v_n(t) = v \exp(i(kbn - \omega t))$$

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 u = \gamma v (1 + \exp(-ikb)) - 2\gamma u \\ -\omega^2 M_2 v = \gamma u (\exp(ikb) + 1) - 2\gamma v \end{cases} \text{homogenes Lini-} \\ \text{Gleichungssystem}$$

$$\rightarrow \omega^2 = \gamma \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \gamma \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left(\frac{kb}{2} \right) \right]^{1/2}$$

Lösungen haben wieder Periodizität  Fig. 3-4
des reziproken Gitters $2\pi/b \approx$ alle Physik
innerhalb der 1. Brillouinzone

durch $\pm \sqrt{\quad}$ 2 Typen von Lösung:

$$-\sqrt{\quad} \approx 0 \text{ für } \sin(\quad) = 0 \text{ bzw. } k = n2\pi/b$$

"akustischer Zweig" sieht aus wie Atome 1 Sek
Propagation von Schallwellen durch Kristall

$$+\sqrt{\quad} \approx \text{Maxima } 2\gamma \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \text{ wenn } k = n2\pi/b$$

"optischer Zweig" werden sehen, diese Wellen
können am em. Feld koppeln

kann man schon sehen: bei $k=0$ sind die beiden
Atome der Einheitszelle ausser Phase, wenn Ladung
unterschiedlich \approx oszillierendes Dipol

e) 3-d Festkörper

Generalisierung einfach, nur viele Indizes, da
 $k \rightarrow \vec{k}$ generalisierte Def. der 1. Brillouinzone
wie oben, Form kann komplizierter sein

Beispiel: fcc Gitter \approx inverses Gitter bcc

1. Brillouinzone trunke hinter Δ Achse.

bei 1 Kristall pro Einheitszelle 3 Kurven $\omega(k)$
 für akustischen Branch (z.B. Al)

bei 2 Kristallen pro EZ 3 mal optische Zweig
 + 3 mal akustischer Zweig. (Diamant)

3.2. Wärmekapazität

klassisch aus Äquipartitionsprinzip:
 innere Energie 1dim Oszillator $k_B T$
 3 " " $3 k_B T$

Wärmekapazität d.U. = $Q dT$ bzw mo pro Mol

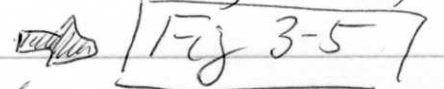
zugeführte Wärme molare Wärmekapazität

$$C = 3 k_B N_A = 3 R \quad \text{"Dulong-Petit'sche Regel"}$$

$$= 24.571 \text{ k} \quad C \text{ unabhängig von } T$$

wird schlecht bei Raumtemp (viele Metalle
 24-27 k, allerdings Graphit um 57 k)

aber Daten zeigen sehr deutlichen Abfall mit
 fallender Temp. (z.B. Fe 8.1 k bei 77 k, Al 9.1 k)

 Fig 3-5

in der Tat bei niedriger Temperatur

$$C \propto T^3 \quad \text{empirisch}$$

Verständnis der Wärmekapazität von Festkörpern
 einer der ersten großen Erfolge der Quantentheorie

3.2.1 Einstein-Modell

quantenmechanische Beschreibung der Oszillatoren
 durch Einstein

(Erinnerung an Behandlung der Schwarzkörperstrahlung)

vereinfachende Annahme Einstein:

Gitter mit N Atomen durch $3N$ Oszillatoren derselben Frequenz ω_E beschreiben
quantenmechanische Energieniveaus

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega_E$$

mittlere Energie gegeben durch mittleren Anregungs-
zustand, z.B. für 1 Mol

$$\langle E \rangle = 3N_A (\langle n \rangle + 1/2) \hbar \omega_E$$

Phononen sind Bosonen, daher

$$\langle n \rangle = 1 / (\exp(\hbar \omega_E / k_B T) - 1)$$

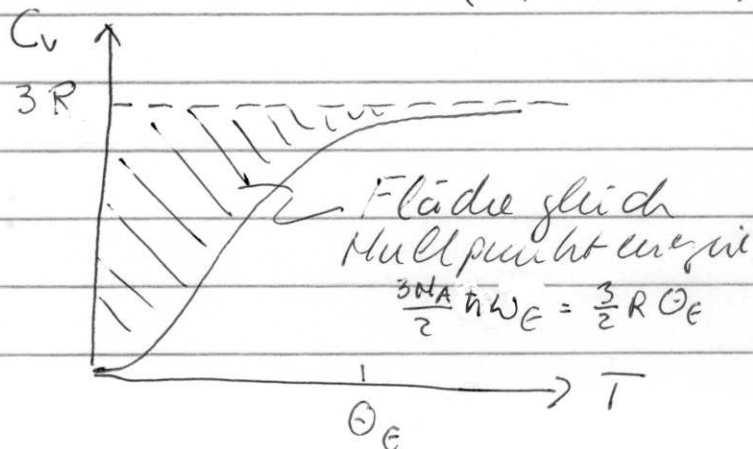
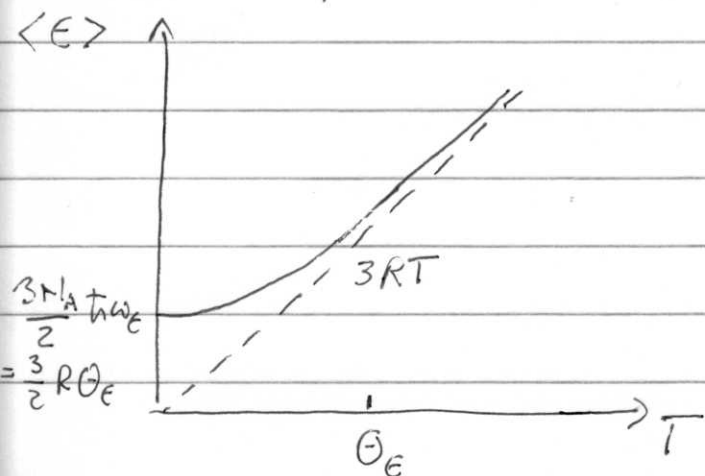
und daher

$$\langle E \rangle = 3N_A \left(\frac{1}{\exp(\hbar \omega_E / k_B T) - 1} + 1/2 \right) \hbar \omega_E$$

für $k_B T \ll \hbar \omega_E$ $\langle E \rangle = \frac{3N_A}{2} \hbar \omega_E$ Nullpunktenergie
 $T \ll \Theta_E$ $= \frac{3}{2} R \Theta_E$

für $k_B T \gg \hbar \omega_E$ $\langle E \rangle = 3N_A k_B T = 3RT$ wie Äquipartition-
prinzip erwarten läßt (mittlere Energie eines
Oszillators ist $k_B T$, $1/2 k_B T$ pot. und $1/2 k_B T$ kin. Energie)
führt Einstein Temp $\Theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B}$ ein

Wärmekapazität $C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{(\exp(\Theta_E/T) - 1)^2}$



Wärmeleitfähigkeit verschwindet exponentiell
 für kleine T , erreicht Dulong-Petit klassi-
 schen Wert für hohe $T > \Theta_D$ \Rightarrow [Fi 3-6]

Vgl. mit Daten gut bei hohem T , qualitativ
 nicht schlecht bei fallendem T aber Abfall
 viel zu steil \exp wie Vgl zu T^3 in Daten;
 muß Verteilung der Oszillationsfrequenzen
 berücksichtigen

3.2.2. Debye Modell

betrachtet endl. Länge Kette ^(L) von N Atomen

Frequenzverteilung als Funktion von k wie 3.1

Breit die 1. Brillouinzone gleich Länge des
 reziproken Gittervektors $2\pi/a$; Abstände der
 möglichen Punkte in k $\Delta k = 2\pi/L \ll 2\pi/a$ fast
 kontinuierlich, $\omega(k) = 2\sqrt{\frac{F}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$

im Gegensatz zu Einsteinmodell: für makroskopische
 Kristall gibt es sehr kleine Frequenzen nahe $k=0$
 entwickle sich $\approx \omega(k) \approx \sqrt{\frac{F}{M}} ak = vk$ (lin. Dispersions-
 relation, Phasengeschw gleich Gruppengeschw, Propagation
 von Schallwellen mit v)

Annahme Debye: benutze diese Dispersionsrelation
 für alle k ; ist zwar für größere k nicht realistisch
 aber nicht so relevant, da für hohe Temp. wo diese
 Moden angeregt werden können C sowieso durch
 das klassische Limit 3R beschrieben.

mittlere Energie für
 einen Oszillator: $\langle E \rangle = \int \frac{g(\omega) \hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega$

(Nullpunktenergie hier weglassen, da kein Beitrag zu C)

für 3-dim Wellenvektor $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$
 $k_x = 2\pi n_x / L$ etc * $g(\vec{k}) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 g(\vec{k}) d\vec{k} = g(k) dk$
 $g(k) = \frac{L^3 k^2}{2\pi^2} = \frac{V k^2}{2\pi^2}$ NB: das ist total die
 Lösung für langwellige Wellen
 und $k_{x,y,z}$ pos oder negativ aber auch die
 Lösung für stehende Wellen

$g(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega}$ und mit Dispersionsrel $\omega = v k$

$$g(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3}$$

* Randbed: $u(x=L, y, z) = u(x, y=L, z) = \dots$
 statt $u(x=0) = u(x=L) = 0$

NB: in der Tat gibt es in 3d Kristall 3 akustische
 Zweige und man kann typischerweise zwischen
 longitudinal und transvers. Schallwellen unterscheiden
 d.h. v oben ist eine Art Mittelwert. Berechnung
 in 3d ist schwierig für realistische interatomare
 Kräfte. Aber Näherung durch incl. Monophonstruktur
 möglich \Rightarrow [Fig 3.7]

Hellung an $g(\omega)$ bis zu einem cut-off ω_D (Debye-
 frequenz) gültig, keine Moden oberhalb.

für Gitter aus N Atomen $\sim 3N$ Schwingungs-
 moden \sim wähle ω_D so daß
 $\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$ bzw $\omega_D^3 = \frac{9\pi^2 v^3 N}{V}$

und definiert eine Debye-Temperatur $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$
 und $x = \hbar \omega / k_B T$ bzw $x_D = \hbar \omega_D / k_B T = \Theta_D / T$
 damit wird mittlere Energie von N Oszillatoren

$$\langle E \rangle = 3N k_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx$$

Hochtemp Limit $\exp x \approx 1 + x \sim \langle E \rangle = 3N k_B T$ pro Teil
3RT

Niedertemp. Limit, x groß, kann dann ohne großen Verlust an Genauigkeit bis $x = \infty$ integrieren
 $\int x^3 / \exp x - 1 = \pi^4 / 15$

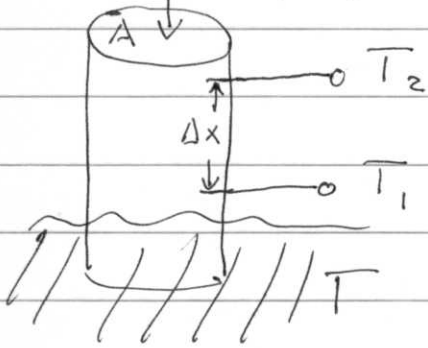
$$C = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_0} \right)^3 \quad \text{Debye } T^3\text{-Gesetz}$$

Θ_0 bestimmt Skala; generell gute Reproduktion der exp. gemessenen Wärmekapazität
 wo kann als typ max. Oszillationsfrequenz (mit Annahme lin. Dispersion) verstanden werden

→ [Fig. 3-8 / 3-8a]

3.3. Wärmeleitung

Def: dQ/dt konst. Wärmefluss



$$T_2 - T_1 = \Delta T$$

Wärmeleitfähigkeit κ

$$\kappa = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \frac{\Delta x}{\Delta T} \quad [\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$$

Nichtgleichgewichtsphänomene

Größenordnung bei Raumtemp.:

| | κ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) | |
|----------|--|--|
| Diamant | 2300 | offensichtlich haben auch |
| Cu | 386 | Materialien ohne freie |
| Si | 150 | Elektronen u. U. sehr große |
| Styropor | 0.03 | Wärmeleitfähigkeit |
| | | → durch Phononentransp. |
| | | $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$ → später |

Phononen als durch Kristall propagierende Wellen ergeben keinen Beitrag, mittl. Anz. im gesamten Kristall gleich.

Erzeugung von Phononen, die als Wellenpakete durch Kristall propagieren mit Gruppengeschw dw/dk ;

- Temp. gradient muß klein genug sein, um Region mit Temp T und Anzahl von Phononen $\langle n \rangle$ zu definieren
- mehr Phononen am heißeren Ende propagieren und 'zerfallen'
- Phonon-Phonon streuung
- Phonon-Gitterdefekt streuung

benutze Resultat der kin. Gas Theorie

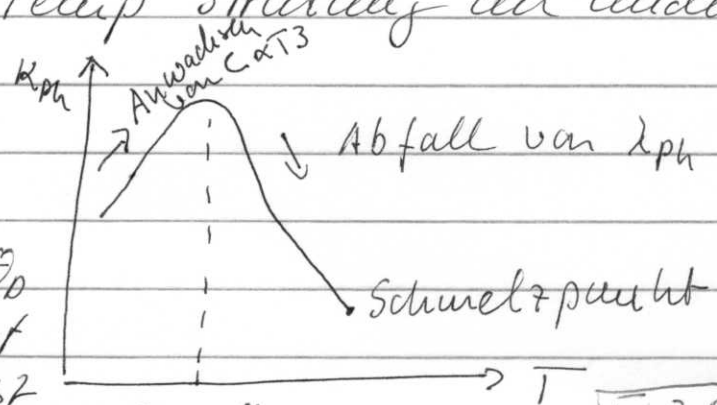
$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C \lambda_{ph} v_{ph}$$

Dämmekap. $\left\{ \begin{array}{l} \text{typ. Beschwindigkeit d. Phononen} \\ \approx \text{Schallgeschwindigkeit} \\ \text{mittlere freie Weglänge} = v \cdot \tau \end{array} \right.$

λ_{ph} : - bei niedriger Temp Streuung an Gitterdefekten od., bei sehr perfekten Kristall, an Grenzflächen

- bei zunehmender Temp Streuung an anderen Phononen

Schema Tisch



Max typischerweise bei $0.1 \Theta_D$ also sehr hoch im Bereich

d.h. Phonon-Phonon streuung erst bei sehr hoher T wichtig, siehe WL

3 Regimes - bei sehr niedriger Temp dominiert T -Abh. von C , d.h. $\kappa \propto T^3$

- bei sehr hoher Temp $T \gg \Theta_D$, Phonon-Phonon Streuung von Phononen etwa konst Brillouin Anzahl $\langle n \rangle \propto T \sim \lambda \propto T^{-1}$

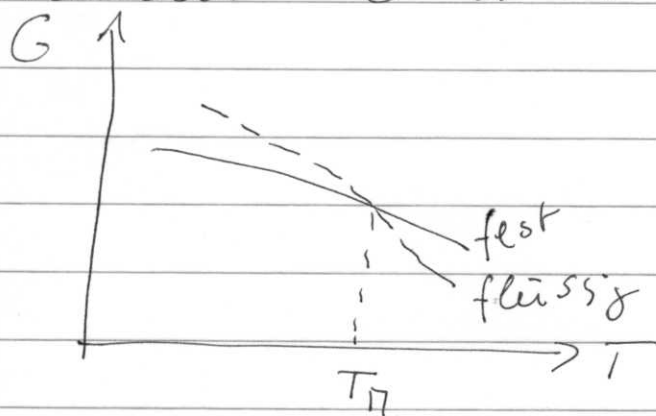
oder T^{-x} mit $x > 1$ für koll. von mehr als 2 Phononen

MIB: in rein harmonischem Potential Superpositionsprinzip, \sim kein Beitrag zur Wärmeleitung, hängt von Anharmonizitäten ab

- bei mittlerer Temp. Abfall steiler als T^{-1} limitiert durch Erzeugung von Phononen mit umgekehrter Gruppengeschw. (sogenannter Umklappprozess $k_3 \sim \pi/a$, erfordert etwa Debyeenergie $P \propto \exp(-\Theta_D/T)$ oder $\lambda \propto \exp(\Theta_D/T)$) & in diesem Bereich stark von Konzentration von Gitterdefekten abhängig

3.4. Schmelzpunkt

grundsätzlich müß man freie Energie für feste und flüssige Phase als Funktion von T kennen $G = U + PV - TS$



System wählt immer Phase mit niedrigster freier Energie am Kreuzungspunkt: Phasenübergang

MIB: es kann mehrere feste Phasen geben (Graphit \leftrightarrow Diamantstruktur)

Schwierig zu berechnen

grundsätzlich: je stärker Bindung, desto höher Schmelztemp T_M

Edelgase: van der Waals T_M 4K He
30K Ne
90K Ar

Metalle: metallische Bdg. 500-1500 K

Si, Übergangsmetalle: kovalente Bdg 2000-3000 K

mögliche Abschätzung: wenn Vibrationsamplitude groß genug, schmilzt Metall

$$\frac{1}{2} \gamma x_{\max}^2 = k_B T \quad \text{fordere z.B. } x_{\max} \approx 0.05a \text{ für } T_M$$

$$\begin{aligned} \sim T_M &= \frac{(0.05a)^2 \gamma}{2k_B} = \frac{(0.05a)^2 \omega^2 M}{2k_B} && \text{benutze } \omega_D = k_B \Theta_D / \hbar \\ &= \frac{(0.05a)^2 \Theta_D^2 k_B M}{2\hbar^2} && \text{ganz gut! } \Rightarrow \boxed{\text{Fig 3.9}} \end{aligned}$$

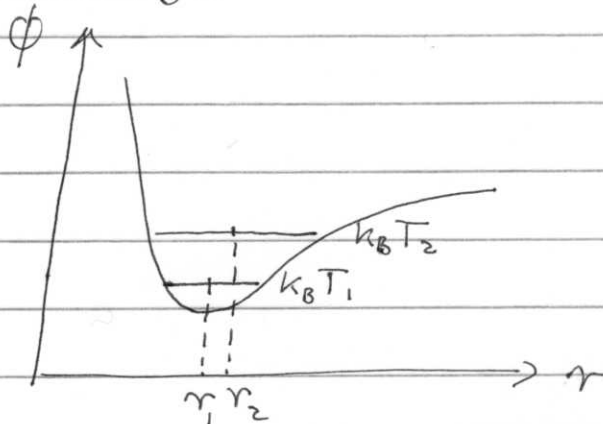
3.5. Thermische Ausdehnung

nur durch Anharmonizitäten im Potential

$$V \propto \omega^{-3} \text{ oder } \omega \propto V^{-1/3}$$

mit Grüneisenzahl γ

$$\gamma = - \frac{V}{\omega} \frac{d\omega}{dV}$$



man kann zeigen, daß $\gamma = - \frac{a}{6} \left(\frac{d^3 \phi}{dr^3} \right)_{r=a} \left/ \left(\frac{d^2 \phi}{dr^2} \right)_{r=a} \right.$

Volumenkoeff der thermischen Expansion

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

β^{-1} inverse Kompressionsmodulus

Beitrag der Phononen zu $(\partial p / \partial T)_V$
etwas Thermodynamik

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad F \text{ Helmholtzsche freie Energie U-TS}$$

betrachte hier nur Beiträge zu F , die auch T -abhängig sind \sim Energie in Vibrationen
jede Schwingung ω oder $m \omega$

$$f = \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln \left(1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right) \quad \text{bei}$$

$$\begin{aligned} \text{Beitrag zum Druck } p_{\text{vib}} &= - \sum_m \frac{\partial f}{\partial V} \\ &= - \sum_m \hbar \frac{\partial \omega}{\partial V} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1} \right) \end{aligned}$$

$$\text{mit } \gamma \text{ von oben} \quad = \frac{\gamma}{V} \langle E_{\text{vib}} \rangle$$

$$\sim \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\gamma C_V}{V} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\gamma C_V}{\beta V}$$

Kompressionsmodulus β nur schwach T -abh

$$\frac{\beta \beta V}{C_V} = \gamma \approx 1-3 \quad \text{Grüneisen: } T\text{-Abh. des therm. Expansionskoeff gleich } T\text{-Abh von } C_V$$