

FESTKÖRPERPHYSIK

- grundlegendes Verständnis der Eigenschaften aller Materialien
 - Fkphysik ist Quantenmechanik von Vielteilchensystemen mit WW
 - atomare Eigenschaften des Fk
 - räumliche Anordnung
 - Bindungsmechanismen
- } Eig. der kond. Materie
- ⇒ übergreifende Konzepte (mikroskopische & phänomenologische Modelle)
 - ⇒ kollektive Anregungen

1) Bindungskräfte

basierend auf der Coulomb WW zwischen Kernen und Elektronen, trotzdem gibt es verschiedene Bindungsmechanismen

entscheidend: Valenzelektronenkonfiguration:

- metallische Bindung (Alkalidom, 1 Valenzelektron)
- kovalente Bindung (Elektronenpaare werden gemeinsam genutzt)
- van-der-Waals Bindung (tritt immer auf (Edelgase, abg. Schale))
- ionische Bindung
- H-Brückenbindung (Besonderheit) → weitgehend ionischer Charakter
→ bei organischen Substanzen wichtig

→ oft treten Mischformen auf

Bindungsenergie (Gitterenergie): $\Delta E_B (T=0) = E_{FK} - E_{A, \text{Molekül}}$

metallisch: $\Delta E_B \sim 1 \text{ eV}$

ionisch: $\Delta E_B \sim 7 \text{ eV}$

kovalent: $\Delta E_B \sim 4-8 \text{ eV}$

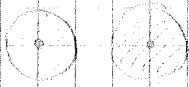
vdW: $\Delta E_B \sim 0,1 \text{ eV}$

} hängt von der Schmelztemperatur ab
(Indikator für Bindungsenergie)

1.1) Van-der-Waals Bindung

-> Edelgasurkristalle und Molekulkristalle

Betrachte zwei (neutrale) Atome mit ungesymmetrischer Ladungsverteilung:



-> kein permanentes Dipolmoment

-> aber Ladungsfuktuationen, woraus ein momentanes Dipolmoment folgt

$$P_1 \rightarrow E \sim \frac{P_2}{r^2} \rightarrow P_2 \sim E \sim \frac{P_1}{r^2}$$

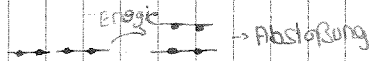
$$\text{Potential: } \varphi(r) \sim \frac{P_1 P_2}{r^3} \sim \frac{P_1^2}{r^6}$$

(mom. Dipolmoment erzeugt mom. el. Feld)

$$\varphi(r) > - \frac{B}{r^6}$$

B = positiv, Polarisierbarkeit der Atome
 "-" ÖH-Störungsrechnung, Energieabsenkung

Abstoßung: Pauli-Prinzip



-> Die Atome verhalten sich wie harte Kugeln:

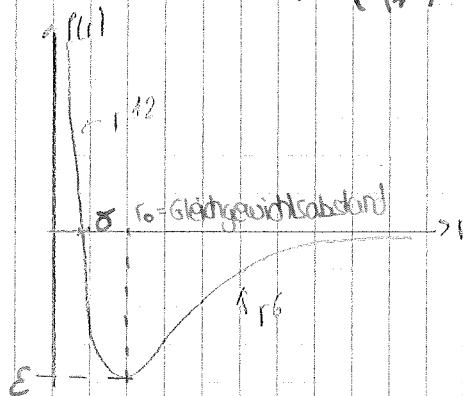
empirische Näherung für die Abstandsabhängigkeit

Lennard-Jones-Potential $\varphi(r) = \frac{A}{r^{12}}$

Born-Mayer-Potential $\varphi(r) = A' e^{-r/r_0}$

Edelgase: Lennard-Jones-Potential:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \\ &= 4E \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right) \end{aligned}$$



$$r_0 = 2^{1/6} \sigma = 1,12 \sigma$$

Gitterenergie (ohne Nullpunktsenergie)

$$U_G = \frac{1}{2} \sum_m \varphi_m = \frac{N}{2} \varphi_m$$

$$= \frac{1}{2} N \sum_{n \neq m} 4e \left[\underbrace{\left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^{12}}_{\text{abstoßend}} - \underbrace{\left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^6}_{\text{anziehend}} \right]$$

mit: $\varphi_m = \sum_{n \neq m} \varphi_{mn}$ WW zw. m, n

$r_{mn} = R \varphi_{mn}$ R = Abstand zum nächsten Nachbarn

Die Summation ist abhängig von der Struktur

Bsp. Edelkristall mit kubisch-flächenzentrierten Gitter



R = Abstand zum nächsten Nachbarn
 $\cong \frac{1}{2}$ Flächendiagonale

$$\varphi_{mn} = \left(\frac{1}{R}, \frac{\sqrt{2}}{R}, 2, \dots \right)$$

$$\Rightarrow U_G = 2N e \left[\underbrace{\left(\frac{12}{R^{12}} + \frac{6}{\sqrt{2} R^{12}} + \dots \right)}_{12,13,18} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \underbrace{\left(\frac{12}{R^6} + \frac{6}{\sqrt{2} R^6} + \dots \right)}_{11,45,382} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

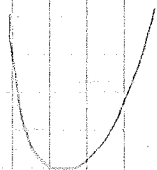
$$= 2N e \left[12,13 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 14,45 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Stabilitätsbedingung: $\left. \frac{dU_G}{dR} \right|_{R_0} = 0 \Rightarrow R_0 = 1,09 \sigma$
 für 2 Atome $r_0 = 1,12 \sigma$

mit Nullpunktsenergie

$$U_G(R_0) = -8,6 \text{ eV}$$

Abweichungen vom theoretischen Ergebnis findet man bei leichten Edelgasen, wegen der Nullpunktsenergie.



Annäherung des Nullpunkts durch eine Parabel

$$\text{Nullpunktsenergie } U_0 \sim \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{E}{H}}$$

H = Masse des Atoms

\Rightarrow Helium wird unter Normaldruck nicht fest

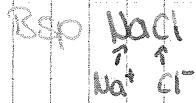
$$U_{G, \text{ges}} = -8,6 \text{ eV} + U_0 \text{ pro Atom}$$

Donnerstag
24.10.13

1.2) Ionenbindung

betrachte Ionen als geladene Kugeln, entgegengesetzt geladene Kugeln im Abstand R_0

$$U_B = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \quad \text{Coulombenergie}$$



$$R_0 = 2,8 \text{ \AA}$$

$$U_B = -5,1 \text{ eV für ein isoliertes Ionenpaar}$$

Bindungsenergie pro Ionenpaar im Festkörper

$$U_m = \sum_{n \neq m} \frac{A}{r_{mn}^{12}} \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}}$$

$$\approx \frac{Z_{\text{wA}} \cdot A}{R^{12}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{n \neq m} \frac{\pm 1}{r_{mn}} \quad r_{mn} = \rho_{mn} R$$

Madelung-Konstante

$$\alpha = \sum_{n \neq m} \frac{\pm 1}{\rho_{mn}} \Rightarrow U_m = \frac{Z_{\text{wA}} A}{R^{12}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \alpha$$

Bindungsenergie des FK:

$$U_B = N U_m = N \left(\frac{Z_{\text{wA}} A}{R^{12}} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right)$$

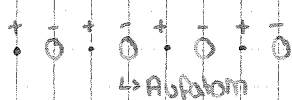
mit Stabilitätskriterium $\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_0} = 0$

$Z_{\text{wA}} A$ eliminieren

$$\Rightarrow \frac{U_B}{N} = \frac{-\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{12} \right)$$

\uparrow Madelung-Energie \uparrow Abschöpfung

Bsp



$$\sum \pm \frac{1}{\rho_{mn}} \quad \rho_{mn} = \frac{r_{mn}}{R}$$

r_{mn} = Ionenabstand
 R = Abstand zum nächsten

$$\alpha = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \pm \dots \right)$$

$$= 2 \ln(2)$$

aber: 3dim

$$A(r) \sim \frac{1}{r}$$

$$dU \sim r^{-2}$$

bedingte Konvergenz

$$\alpha_{\text{fcc}} = 1,747$$

in Mitte starten: nach rechts & links laufen
 A-Atom: Anfangspunkt

1.3) kovalente Bindung

betrachte qm Überlapp der Orbitale \rightarrow Austauschenergie

H_2^+ - Molekül in Exp 3 berechnet

typisch für kovalente Bindung: Elektronenpaare „gehören“ den Bindungspartnern gemeinsam

wir haben aber verschiedene Orbitale:

\rightarrow p-d-Orbitale \rightarrow gerichtete Bindung
 \rightarrow s-Orbitale \rightarrow ungerichtete Bindung

} Einfluss auf Aufbau des FK

\rightarrow sp^3 -Orbitale: Hybridorbitale (Hybridisierung)

Bsp Kohlenstoff $1s^2 2s^2 2p^2$
 \downarrow höchste Energie
 $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$

\Rightarrow 4 neue Linearkombinationen

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z})$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z})$$

\rightarrow will max Überlapp im FK erreichen

1.4) Metallische Bindung

Ionensümpfe + Elektronengas

theoretische Behandlung ist selbst bei einfachen Alkalimetallen wie Na sehr aufwendig

sehr wichtig sind: Coulombenergie
 kinetische Energie
 Austausch u.w.
 Spin Korrelation

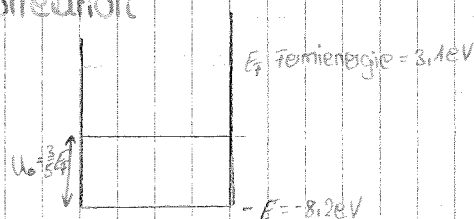
Bsp Na 3s



$$E_{3s} = -5,14 \text{ eV}$$

$$U_{B,N} = E_0 + U_0 - E_{FS} = -1,1 \text{ eV/Atom}$$

\downarrow bestimmt zsgut



sp-Bindung Pb

d-Elektronen Übergangsmetalle Fe, Pd, ...
 metallische Bind + kovalente B.

1.5) Wasserstoffbrückenbindung

-> ionische Bindung geht nicht, da 13,6 eV zu hoch sind um sie aufzubringen

-> kovalente Bindung: nur $1e^-$: nur eine echte kovalente Bindung

-> H^+ ist sehr klein 10^{-15} m (Kern Durchmesser)

↳ viel kleinere Größen als in FK

H-Atom: kovalente Bindung an stark elektronegatives Atom
(F, O, N, ...)

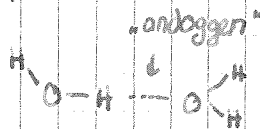
-> Elektron geht fast vollständig auf anderes Atom über

-> „nacktes“ Proton kann weiteren Bindungspartner anziehen,
aber nur einen

-> Bindung häufig asymmetrisch



Bsp H_2O (Eis)



Doppelmindigkeitspotential
↳ für hohe Temp
Wasserstoff wechselt

H wechselt zwischen beiden Potentialminima

2) Struktur und Strukturbestimmung

31.10.13
FKP

- ideale Kristalle (unendliche Wiederholung von identischen Strukturelementen)
- reale Kristalle (haben Defekte, ...)
- amorphe Festkörper
 - > Nahordnung
 - > Nahordnung + Fernordnung (nur in idealen Kristallen)

2.1) Struktur idealer Kristalle

Symmetrie $\begin{cases} \rightarrow \text{Eigenschaften (Anisotropie)} \\ \rightarrow \text{theoretische Beschreibung} \\ \rightarrow \text{Klassifizierung der Kristalle} \end{cases}$

fundamentale Theorie zur Kristallsymmetrie ist die Gruppentheorie

Kristallgitter: Basis + Punktgitter

\downarrow
zB 3 Atome
 \downarrow
1 Punkt

Basis: 10^0 : Metalle, Edelgaskristalle
 10^2 : komplexe organische Kristalle
 $> 10^4$: Proteinkristalle

Punktgitter: Klassifizierung, wichtige Symmetrieeoperationen

(1) Translation: \rightarrow Verschieben des gesamten Gitters

(2) Punktsymmetrie: \rightarrow mind. 1 Punkt bleibt fest
(zB Rotation)

(1) Translation

Umgebung U ist periodisch $\rightarrow U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$

Translationsvektor: $\vec{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$

$n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ Basisvektoren
 a, b, c Gitterkonstanten

Parallelepiped: $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \rightarrow$ lückenlos, vollständige
Raumfüllung ohne
Überschneidung

\Rightarrow Wahl der Basisvektoren ist nicht eindeutig

\rightarrow primitive Elementarzellen: ein Gitterpunkt
"nicht prim." : mehrere Gitterpunkte

spezielle Elementarzelle: Wigner-Seitz-Zelle

- Parallelepipede gut für Periodizität, Fourier-Zerlegung
- Wigner-Seitz-Zelle gut für lokale Elektronendichte

(2) Punktsymmetrioperationen

- Drehung → Spiegelung → Inversion
- Drehinversion ...

Drehung (um eine Achse)

- Bedingungsgleichheit nach $\frac{2\pi}{n}$ -Zähligkeit der Drehachse $n=1, 2, 3, 4, 6$

1984: Entdeckung der Quasikristalle (Dan Schechtman HP 2011)

Alku-Legierung: $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{34}$

- 10-zählige Symmetrie in Beugungsbild

Erläuterung: sind aus 2 Typen von Bausteinen

2dim: Fibonacci-Muster 1974

Orientierungsordnung aber keine Translationsymmetrie

Rhombohedron $36^\circ/72^\circ$

$$\frac{n_{\text{klein}}}{n_{\text{groß}}} = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{5}) \rightarrow \text{irrational}$$

3-dim: 2 Rhomboedern → keine Elementarzelle

6-dim: 5-zählige Symmetrie mit Elementarzelle

Eigenschaften von Quasikristallen

- keine el. Leitfähigkeit
- geringe Wärmeleitung
- geringe Korrosion
- geringe Reibung
- Bratpfanne...

2.2) Reale Kristalle

Do 7.11.13
FKP

-> Punktdefekte: Diffusion von Atomen, el. Leitfähigkeit

-> ausgedehnte Defekte: - Versetzungen
- Korngrenzen } mechanische Eigenschaften

a) Leerstellen (eine Art von Punktdefekten)

Wie hoch ist die Konzentration von Leerstellen im Gleichgewicht?

thermodynamisches Gleichgewicht:

suche Minimum der freien Energie F

=> Beitrag der Leerstellen: $\delta F = N_L \cdot E_L - T \cdot \delta S$

δS : • Änderung des Schwingungsspektrums S_{sh}
• Konfigurationsentropie, dh die Anordnung von N_L Leerstellen auf $N + N_L$ Gitterplätzen

=> Änderung der freien Energie:

$$\delta F_L = N_L E_L - N_L T S_{sh} - k_B T \ln \left(\frac{N!}{N_L! (N - N_L)!} \right)$$

Gleichgewicht (Minimum): $\frac{\partial F_L}{\partial N_L} = 0$

mit $N_L \ll N$ und $\ln x! \approx x(\ln x - 1)$ Stirling Formel

$$\Rightarrow \frac{N_L}{V} = n_L = n \underbrace{e^{-S_{sh}/k_B}}_{\text{konstant}} e^{-E_L/k_B T}$$

beschreibt die Temp. abhängigkeit der Anzahl der Leerstellen

Rsp $E_L = 1 \text{ eV}$ $S_{sh}/k_B = 5$ $\frac{n_L}{n} < \begin{cases} 10^{-5} & \text{bei } 1000 \text{ K} \\ 10^{-10} & \text{bei } 300 \text{ K} \end{cases}$
↳ Konzentration der Leerstellen

n = Anzahl Atome / Volumen

Leerstellen verschwinden indem sie zur Oberfläche diffundieren

Messung: viele Leerstellen bei $T \rightarrow T_s$ (Schmelztemperatur)

gemessen $\frac{\Delta V}{V}, \frac{\Delta L}{L}$ verglichen mit $\frac{\Delta \rho}{\rho}$

Datiumdaten: $E_L = 0,42 \text{ eV}$ $E_B = 1,1 \text{ eV}$

$S_{sh}/k_B = 5,8$ $\frac{1}{2} E_B$ um Leerstelle zu bilden

$T \ll T_s \rightarrow n_L$ größer als berechnet

=> kein Gleichgewicht: Leerstellen müssen zur Oberfläche diffundieren \rightarrow brechen ab

Wir haben bei Zimmertemp viel mehr Leerstellen als man berechnet falls $E_s \approx 10000 \text{ K}$

$\frac{\Delta K}{K}$ makroskop. Längenänderung

$\frac{\Delta \rho}{\rho}$ Gitterkonstantenänderung

$\frac{\Delta \rho}{\rho} \gg \frac{\Delta \rho}{\rho}$ signifikante Differenz in der Lage der St

b) Ausgedehnte Defekte

(i) Versetzungen

→ Stufenversetzung

→ Schraubenversetzung

(? geschichtliche Gitterebene eingeschrieben)
 (geschichtl. Kristall eisen um eine Gitterebene verschoben)

typische Versetzungsdichten:

- normale Kristalle 10^8 pro cm^2
- guter Kristall 10^5 pro cm^2
- extrem sorgfältig geklemmt/gezogen 1-10 pro cm^2
- kalt gehärtete Materialien 10^{12} pro cm^2 (Schmieden)

Exp Kupfestab (gerade)

↳ warm gebogen

↳ zurück geht nicht mehr

↳ was ist passiert?

Kupfestab wurde über Nacht nahe

Schmelztemperatur gelagert

↳ wenig/keine Versetzungen

dh Gitterebenen können leicht

gleiten

→ beim Biegen werden Atomschichten verschoben

(ii) Korngrenzen

↳ Kleinwinkelkorngrenzen

↳ Großwinkelkorngrenzen

↳ Zwillingkorngrenzen

Legierung: Stoffgemisch von denen mind. eines ein Metall ist.

2.3) Strukturbestimmung

Festkörpergitter $a \approx 1 \text{ \AA}$

→ $\gamma = 12 \text{ keV}$ (Photonen → Röntgen)

$e^- = 150 \text{ eV}$ (Elektronen)

$n = 80 \text{ meV}$ Neutronenbeugung

$h\epsilon = 20 \text{ meV}$

$a = \text{Gitterkonstante}$

Strahlen an einem FK Gitter
 um dessen Struktur zu bestimmen

an was wird gestreut?

Schale = Protonen ← Volumen, 1000-10000 Atome (Kugeln)
 = Elektronen ← Oberfläche
 = Atome (Heliumstrahlen) ← Oberfläche

Neutronen ← Volumen

→ elastische Streuung: Struktur

↳ kohärent:

alle Atome / Streuzentren
 Strahlen mit gleicher Phase ab

↳ inkohärent:

→ 28 bei Neutronenstreuung
 unterschiedliche Phasen-
 verschiebungen
 ↳ keine Strukturinformationen
 möglich

↳ inelastische Streuung: Anregung

↳ untersuche deren Dynamik
 (damit keine Strukturuntersuchung)

Neutronen warum nicht mit Schale, deswegen Volumenuntersuchung

2.4) Reziproke Gitter

Ausgangspunkt: $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$
 \hookrightarrow Translationsvektor

betrachte ebene Welle: $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_0 e^{i\vec{u}\vec{r}}$

Welle stimmt in Wellenlänge nicht mit der Dicke des FK überein

Potentialtopf \square \rightarrow Knoten am Ende
 \rightarrow Kristall stellt auch Randbedingungen, aber komplizierter
 \hookrightarrow periodische Randbedingungen
 \Rightarrow erlaubte & nicht erlaubte Wellen

Periodizität der Welle stimmt im Allgemeinen nicht mit der des Bravaisgitters überein.

Der Satz aller Wellenvektoren \vec{k} , der ebenen Wellen der Periodizität des Bravais-Gitters ergibt, bildet das Reziproke Gitter.

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_0 e^{i\vec{u}\vec{r}}$$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_0 e^{i\vec{u}\vec{r}}$$

$$= \Psi_0 e^{i\vec{u}(\vec{r} + \vec{R})} = \Psi_0 e^{i\vec{u}\vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{u}\vec{R}}}_{=1}$$

$\Rightarrow e^{i\vec{u}\vec{R}} = 1$ alle Wellenvektoren für die dies gilt sind reziproke Gittervektoren \vec{G}

$$e^{i\vec{G}\vec{R}} = 1$$

Verallgemeinerung: Fourier-Analyse

falls $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \Rightarrow f(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$
 \vec{k} Fourierkoeffizienten

$$\text{mit } f_{\vec{k}} = \frac{1}{V_2} \int_{V_2} f(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3r$$

$$\begin{aligned} \xrightarrow{\text{einsetzen}} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} &= \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R})} \\ &= \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{k}\vec{R}}}_{=1} \end{aligned}$$

Folgerung: In einer Fourier-Zerlegung einer Funktion mit der Periodizität eines Bravais-Gitters können nur Wellenvektoren auftreten, die zum reziproken Gitters dieses Bravais-Gitters gehören.

Donnerstag
14.11.13

Eigenschaften Reziproke Gittervektoren

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad \text{mit } \vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3 \text{ Basisvektoren}$$

da der Phasenfaktor $e^{i\vec{G}\vec{r}} = 1 \xrightarrow{\text{analog}} \vec{G}\vec{r} = 2\pi m \quad m \in \mathbb{Z}$

$$(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot (n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) = 2\pi m$$

$$\text{z.B. } n_2 = n_3 = 0 \Rightarrow (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot n_1\vec{a}_1 = 2\pi m$$

für beliebiges n_1 nur möglich, wenn:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 &= 2\pi \\ \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1 &= 0 \\ \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_1 &= 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow h_1 n_1 \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 + k n_2 \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 + l n_3 \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 2\pi m$$

$$\Rightarrow \vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{mögliche Definition der Basisvektoren eines reziproken Gitters}$$

alternative Def: $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_2} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_2} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_2} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$

↪ Volumen

dient zum Ausrechnen der Basisvektoren des reziproken Gitters, wenn man die Basis des Bravais-Gitters kennt

wichtige Eigenschaften

- das reziproke Gitter eines Bravais-Gitters ist selbst ein Bravaisgitter
- das reziproke Gitter eines reziproken Gitters ist das ursprüngliche Bravais-Gitter
- der Betrag der reziproken Gittervektoren ist proportional zum Kehrwert der Länge der Gittervektoren

Matrizen:

Gittervektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3 \rightarrow A = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \end{pmatrix}$

reziproke Gittervektoren:

$$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3 \rightarrow B = \begin{pmatrix} b_{1x} & b_{1y} & b_{1z} \\ b_{2x} & b_{2y} & b_{2z} \\ b_{3x} & b_{3y} & b_{3z} \end{pmatrix}$$

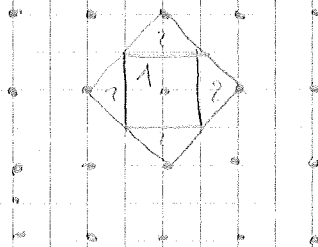
$$A^T B = 2\pi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$B = 2\pi (A^T)^{-1}$$

Wigner-Seitz Zelle

- Verbindungslinie zw. Nachbaratomen
- Mittelsenkrechte konstruieren
- eingeschp. zelle ist Elementarzelle
- > im reziproken Gitter: Brillouin-Zonen (in 2D sind sie 2D)

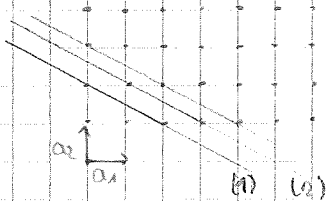
! 1. Brillouin Zone konstruieren können



Zusammenhang:

Ebenen im realen Gitter und reziproken Gittervektoren

=> Millersche Indizes



parallele Ebenen
 ↳ Millersche Indizes geben alle parallelen Ebenen an

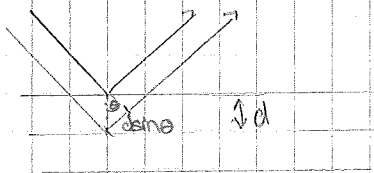
$$\begin{aligned} (1) \quad & \left. \begin{aligned} s_1 &= 2a_1 \sim \frac{1}{2} \\ s_2 &= 1a_2 \sim 1 \end{aligned} \right\} \times 2 \Rightarrow (1, 2) \text{-Ebene} \\ (2) \quad & \left. \begin{aligned} s_1 &= 3a_1 \sim \frac{1}{3} \\ s_2 &= \frac{3}{2}a_2 \sim \frac{2}{3} \end{aligned} \right\} \times 3 \Rightarrow (1/3, 2/3) \text{-Ebene} \end{aligned}$$

↳ reziproke Ebene muss 1 gegeben

wichtig: $\vec{G}_{hkl} \perp (hkl)$ -Ebene

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

2.5) Einfache Streutheorie

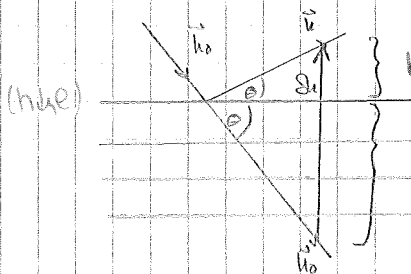


Wegdifferenz: $\Delta s = 2d \sin \theta$

$n\lambda = 2d \sin \theta$ Bragg-Bedingung

Bragg-Bedingung und reziproke Gitter

Streuvektor $\vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0$
 ↳ einfallende ebene Welle



$k \sin \theta = k_0 \sin \theta$

$k \cos \theta$

$$\begin{aligned} |\vec{S}| &= |\vec{k} - \vec{k}_0| = 2|\vec{k}_0| \sin \theta \\ &= \frac{2\pi}{d_{hkl}} = |\vec{G}_{hkl}| \end{aligned}$$

Streu bedingung: $\vec{S} = \vec{G}_{hkl}$ (Bragg-Bed.)

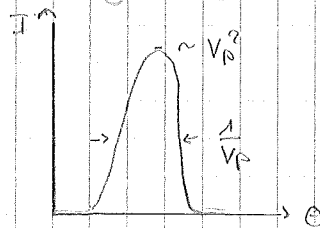
Ewald-Kugel

Konstruktion:

- reziprokes Gitter
 - \vec{u}_0 vorgegeben bzgl. Kristallorientierung
 - \vec{u}_0 endet bei $(0,0,0)$
 - Kreis um Ende von \vec{u}_0 mit Radius $1/|\vec{u}_0|$
- => Ewald-Kugel

Problem: Wie ausgedehnt ist ein Punkt?

~ hängt vom gesehenen Probenvolumen ab



Fläche $\hat{=}$ integrierte Intensität $\sim V_p$

Hessverfahren

$$\vec{S}\vec{u} = \vec{G}$$

\hookrightarrow Streuvektor

kann man erfüllen, indem man λ bzw. θ variiert

a) Lave-Verfahren

λ variabel, θ fest

Röntgenstrahlung



=> gibt Ebenen an

b) Drehkristall-Verfahren

θ variabel

c) Debye-Scherrer Verfahren

θ variabel, λ fest

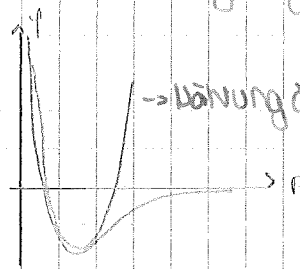
bestimme alle Ebenen des Materials

3) Gitterdynamik und thermische Eigenschaften

21.11.13

zwei Näherungen:

- adiabatische Näherung: Elektronenverteilung reagiert instantan, Born-Oppenheimer, Kerne sind langsam
- harmonische Näherung: gut für Zustandsdichte Dispersion



- > therm. Ausdehnung wird vernachlässigt
- > Kopplung zwischen Gitterschwingung vernachlässigt

aber: anharmonische Eigenschaften werden nicht beschrieben

3.1) Bewegungsgleichung der Gitteratome

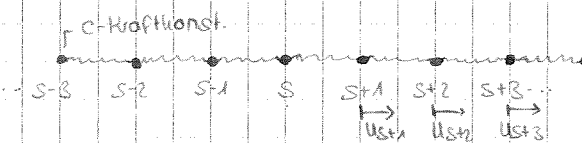
Vorüberlegung: lineare Kette von Atomen

einatomige Basis $\hat{=}$ Hauptachsenrichtung

z.B. in kubischen Kristall: $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 111 \rangle$

Kräfte in anderen Richtungen kompensieren sich

-> effektive Kraftkonstanten



(gibt über Ballen aus Folie)

Annahme: nur nächste Nachbarn

Kräfte auf das Atom/die Ebene

betrachte Auslenkung u_{s+1}
ganz kleine Auslenkung
um Rohelage

$$F_s = c(u_{s+1} - u_s) + c(u_{s-1} - u_s)$$

\uparrow Kraft auf s
 \uparrow rückwirkende Kräfte

$$F_s = c(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad \text{Hooke'sche Gesetz}$$

Bewegungsgleichung:

$$F_s = M \cdot \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$$

Lösungsansatz: laufende, ebene Welle

$$\text{Auslenkung: } u_{s+1} = u_0 e^{i(q(s+1)a - \omega t)}$$

$$u_{s-1} = u_0 e^{-i\omega t} e^{iq(s-1)a}$$

a = Gitterabstand
= Gitterkonstante

einsetzen \rightarrow

$$-\omega^2 M \hat{u} \exp(iqs) = c \hat{u} (\exp(iq(s+1)a) + \exp(iq(s-1)a) - 2\exp(iqs a))$$

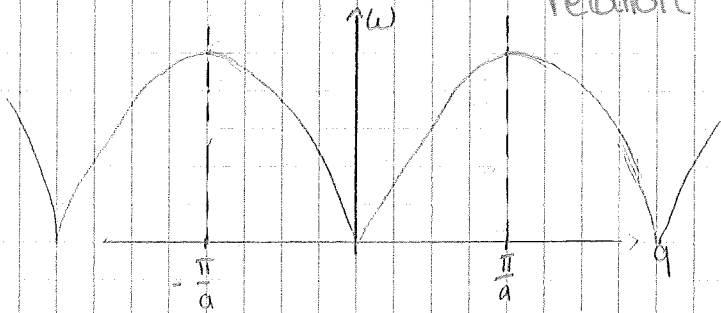
$$\omega^2 H = -C (e^{iqa} + e^{-iqa} - 2)$$

$$\omega^2 = \frac{2C}{H} (1 - \cos(qa))$$

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{C}{H}} \sin\left(\frac{qa}{2}\right)$$

Dispersions-
relation

H = Masse Atome



wichtiges Bild

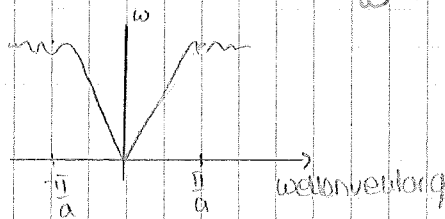
THz Frequenzen am
Rand der Brillouinzone

1. Brillouin-Zone

qualitative Überlegung: übernächste Nachbarn



$$\omega^2 = \frac{4}{H} \left[c_1 \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) + c_2 \sin^2(qa) \right]$$



Grenzfälle (allg. Gültig)

• $\lambda \gg a$ dh $q \rightarrow 0$ entwickle $\sin\left(\frac{qa}{2}\right)$

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{C_1}{H}} \left(\frac{qa}{2} + \dots \right)$$

$$\Rightarrow \omega = \underbrace{\sqrt{\frac{a^2 C_1}{H}}}_{\text{Schallgeschwindigkeit}} q$$

$\omega = v \cdot q$ lineare Dispersion

In der Mitte der Brillouinzone
unabh. von Ausbreitungsrichtung

gilt unabh. von der Polarisation der Welle \rightarrow longitudinal
 \rightarrow transversal

allgemein: $v_e \geq v_t$ da $C_{11} \geq C_{44}$

Phasenlage der Schwingungen benachbarter Ebenen

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{\tilde{u} \exp(iq(s+1)a)}{\tilde{u} \exp(iqs a)} = e^{iqa} \quad \text{Phasenfaktor}$$

Phasenunterschied zwischen benachbarten Ebenen $< 2\pi$, sonst
Wiederholung!

$$-\pi < qa < \pi \Leftrightarrow -\frac{\pi}{a} < q < \frac{\pi}{a} \hat{=} \text{Brillouin-Zonen-Grenze}$$

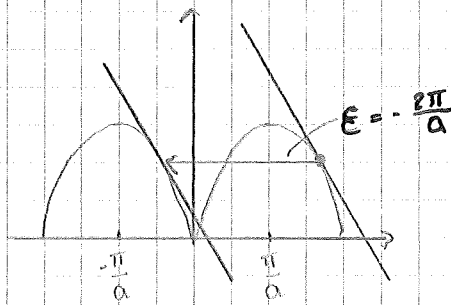
\rightarrow Addition eines reziproken Gittervektors führt zurück in die 1. BZ

Annahme: $q' > \frac{\pi}{a} \Rightarrow q' = q \pm \frac{2\pi p}{a}$

einschreiben in
relativphasen-
lage
reziprokes Gittervektor, $p \in \mathbb{Z}$

$\Rightarrow \frac{u_{s+1}}{u_s} = e^{iq'a} = e^{iqa} \underbrace{e^{\pm 2\pi ip}}_{=1}$

\Rightarrow kürzeste Wellenlänge: $\lambda = 2a$



alle relevanten Lösungen
liegen in der 1. Brillouin-
zone

Phasengeschwindigkeit $v_p = \frac{\omega}{q}$

Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{d\omega}{dq}$

Wie sehen Auslenkungen am
Rand der BZ aus?

• kurzwelliger Grenzfall

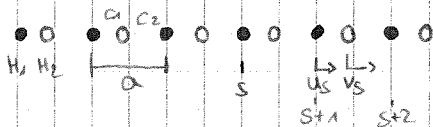
$\frac{u_{s+1}}{u_s} = e^{\pm i\pi} = -1$ Auslenkung in Gegenphase

\Rightarrow gegenphasige Bewegung der nächsten

Nachbarebenen \Rightarrow stehende Welle $\lambda = 2a$

Gitter mit mehratomiger Basis

zwei-atomig



2-atomige Basis • •
1 Punkt besteht aus 2 Atomen

Was passiert wenn ich ein Atom relativ zu den anderen
auslenke? Betrachte wieder nur nächste Nachbarn.

$H_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c_2 v_{s-1} + c_1 v_s - \underbrace{(c_1 + c_2)}_{\text{rücktreibende Kraft}} u_s$

$H_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = c_2 u_{s-1} + c_1 u_s - (c_1 + c_2) v_s$

Lösungsansatz: ebene Welle

$$\left. \begin{aligned} u_s &= u \exp(-i(\omega t - sq a)) \\ v_s &= v \exp(-i(\omega t - sq a)) \end{aligned} \right\} \text{einsetzen} \Rightarrow 2 \text{ allg. Gleichungen}$$

$$-\omega^2 M_1 u = c_2 v e^{-iqa} + c_1 v - (c_1 + c_2) u \quad (1)$$

$$-\omega^2 M_2 v = c_2 u e^{iqa} + c_1 u - (c_1 + c_2) v \quad (2)$$

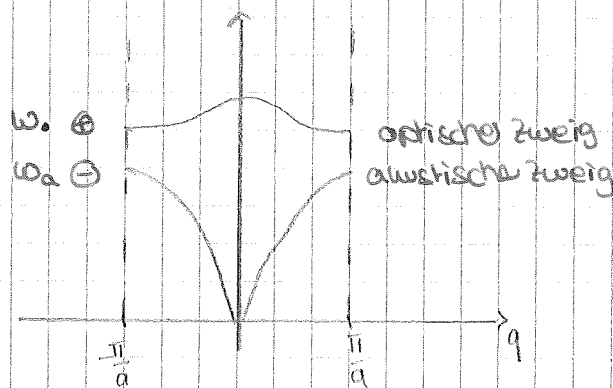
$$[(c_1 + c_2) - \omega^2 M_1] u - [c_1 + c_2 e^{-iqa}] v = 0$$

$$- [c_1 + c_2 e^{iqa}] u + [(c_1 + c_2) - \omega^2 M_2] v = 0 \quad \text{Koeffizientenvergleich}$$

$$- [(c_1 + c_2) - \omega^2 M_1] [(c_1 + c_2) - \omega^2 M_2] - (c_1 + c_2 e^{-iqa})(c_1 + c_2 e^{iqa}) = 0$$

\Rightarrow 2 Lösungen optisch (o) und akustisch (a)

$$\omega_{o,a}^2 = \frac{c_1 + c_2}{2} \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right] \pm \frac{c_1 + c_2}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{8c_1 c_2 \sin^2(\frac{qa}{2})}{M_1 M_2 (c_1 + c_2)^2}}$$



28.11.2013

allgemein: 2 transversale & 1 longitudinale

akustische } 6 Zweige bei 2-atomiger Basis
optisch }

p-Atome in der Basis \Rightarrow 3 akustische Zweige
(3dim) + 3 optische Zweige

Grenzfälle Vereinfachung: $c = c_1 = c_2$

$$\Rightarrow (2c - \omega^2 M_1) u = c(1 + e^{-iqa}) v$$

$$\Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{c(1 + e^{-iqa})}{2c - \omega^2 M_1} \quad \text{relative Auslenkung}$$

a) langwellige Grenzfall $q \rightarrow 0$ (zum Zentrum der Brillouinzone)

$$\frac{u}{v} = \frac{2c}{2c - \omega^2 M_1}$$

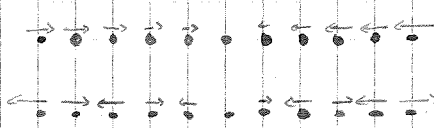
• akustischer Zweig: $\omega_a \rightarrow 0$ für $q \rightarrow 0$

$$\Rightarrow \frac{u}{v} = 1 \Rightarrow u = v \Rightarrow \text{Auslenkung der Untergitter in Phase}$$

• optischer Zweig: $\omega_0^2 = 2c \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$ für $q \rightarrow 0$

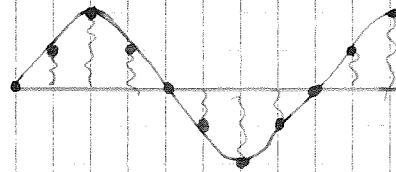
$$\omega_0^2 = 2c \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \text{ für } q \rightarrow 0$$

$$\Rightarrow \frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} \Rightarrow \text{Auslenkung in Gegenphase}$$

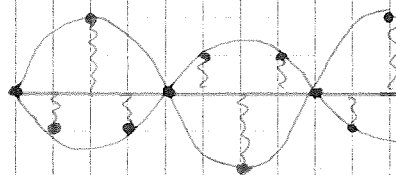


longitudinal akustisch

longitudinal optisch



transversal akustisch



transversal optisch

für $M_1 \neq M_2 \Rightarrow$ oszillierendes Dipolmoment

für $M_1 = M_2 \Rightarrow$ keine Infrarotabsorption aber

Raman-Prozesse

b) kurzwelliger Grenzfall $q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$

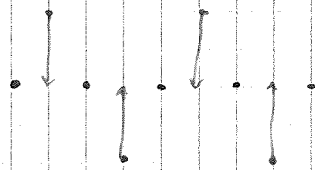
Bsp $M_1 < M_2, c_1 = c_2 = c$

akustisch: $\omega_a^2 = \frac{2c}{M_2} \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{c(1 - e^{-i\pi})}{2c - \omega_a^2 M_1} = 0$

optisch: $\omega_o^2 = \frac{2c}{M_1} \Rightarrow \frac{v}{u} = \frac{2c - \omega_o^2 M_2}{c(1 + e^{-i\pi})} = 0$

wg 0 muss der richtige Grenzwert berechnet werden
 $\frac{0}{0}$ linear $\rightarrow 0$
 $\frac{0}{0}$ quadratisch $\rightarrow 0$

\rightarrow jeweils eine Untergitter ist in Ruhe



an $\frac{\pi}{a}$ wird Wellenlänge kurzer
 an Grenze fällt oszillierendes
 Dipolmoment

\Rightarrow Festkörper sind bei diesen Frequenzen optisch

nicht akust

3.2) Quantisierung der Gitterschwingungen

bislang: klassische Betrachtung!

=> Kristall: Summe von gekoppelten harmonischen Oszillatoren
mit $\omega_r(\vec{q})$

mathematische Behandlung: lineare Transformation
↳ Normalkoordinaten

-> entkoppelte harmonische Oszillatoren

-> Frequenzspektrum entspricht dem gekoppelten System

N Atome -> 3N unabhängige Oszillatoren

Quantenmechanik: diskrete Eigenwerte

$$\bar{E}_{\vec{q},r} = \left(n_{\vec{q},r} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r(\vec{q})$$

\uparrow bestimmt Impuls / bestimmt Zweig \uparrow Nullpunktschwingung vom System => Gesamtenergie = $\sum E_{\vec{q},r}$

Gesamtenergie: $E = \sum_{\vec{q},r} \left(n_{\vec{q},r} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r(\vec{q})$ Phononen = Normal-Schwingung (wenn nicht, sind komplett entkoppelt)

Normalschwingungen -> Phononen (Teilchen-Wellen-Dualismus)
↳ Quasiteilchen

Quasiteilchen: $E = \hbar \omega$

Quasiimpuls: $\vec{p} = \hbar \vec{q}$ (Wellenzahlhaltung)

wichtige Konsequenz: Ein Phonon: alle Atome tragen bei

↳ Schwingungszustand des gesamten Gitters

Impuls eines gestreuten Teilchens wird durch das gesamte Gitter aufgenommen:

Für jedes Phonon sind Teilchen beteiligt

Kristallimpuls: $\hbar \vec{q} = \hbar \vec{G}$
Impuls Phonon reziproker Gittervektor

mittlere Energie: $\bar{E}(\omega, T)$ eines harm. Oszillators:

$$\bar{E}(\omega, T) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/\hbar T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/\hbar T}} \quad \text{mit } E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

$$\bar{E}(\omega, T) = \hbar \omega \frac{1}{e^{\hbar \omega / \hbar T} - 1} = \hbar \omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right)$$

mit Bose-Einstein-Verteilung: $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega / \hbar T} - 1}$

3.3) Experimentelle Bestimmung der Dispersionszweige

→ inelastische Neutronenstreuung (thermische Neutronen)

↳ ein Phonon wird absorbiert oder emittiert

Streu bedingung:

elastisch: $\vec{k}_1 = \vec{k}_2, \omega = \omega_0$

inelastisch: $\vec{k}_1 \neq \vec{k}_2 = \vec{k}_1 + \vec{q}, \omega_1 \neq \omega_2 = \omega$ (Energie)

Streuvektor Phonon-Wellenvektor

Energieerhaltung: $\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_q$

Quasiimpulserhaltung: $\hbar\vec{k}_1 = \hbar\vec{k}_2 + \hbar\vec{q}$ (Wellenvektorerhaltung)

↑ Phonon ↑ Kristallimpuls

- ⊕ Phononvernichtung
- ⊖ Phononerzeugung

Darstellung mit Hilfe der Ewald-Kugel

- alles was elastisch passieren kann, liegt auf der Ewald-Kugel
- beobachtet jetzt \vec{k}_2 , das außerhalb der Ewald-Kugel ~~ist~~ endet
- Phononen leben eigentlich in 1. Brillouinzone
- durch Vernichten der Gitterschwingung bekommt der Gittervektor \vec{k}_2 Energie
- => wird länger
- Richtung + Energie muss bestimmt werden für Ergebnis mit Hilfe eines Drei-Achsen-Spektrometers
- je mehr Atome in der Basis, desto mehr Zweige

Vergleich:

Röntgenstreuung ↔ Neutronenstreuung

$$\hbar\omega_q = 10^{-3} \text{ eV} \rightarrow \gamma = \frac{\delta E}{E} = \frac{10^{-3}}{10^4} \sim 10^{-6}$$

$$\hookrightarrow n = \frac{\delta E}{E} \sim 1$$

3.4) Zustandsdichte

bisher: alle \vec{q} erlaubt

- aber: Randbedingungen:
- feste Randbedingungen (Oberfläche)
 - ↳ stehende Wellen
 - periodische Randbedingungen
 - ↳ laufende Wellen

Betrachte Würfel mit L (feste Randbed.)

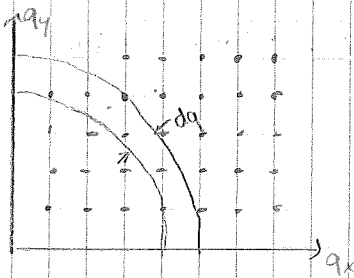
$$u(\vec{r}, t) = u_0 e^{-i(\omega t + \vec{q} \cdot \vec{r})}$$

erlaubte Werte für \vec{q} :

$$\Rightarrow q_x = \frac{\pi}{L} n_x \quad q_y = \frac{\pi}{L} n_y \quad q_z = \frac{\pi}{L} n_z$$

mögl. Impulse in 1. BZ
 $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$

L -atomiger Kristall $\Rightarrow L$ Punkte (Lagen)
diskrete Impulse



$$D(q) dq = \frac{1}{8} S_q 4\pi q^2 dq$$

$$D(q) dq = \frac{1}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 4\pi q^2 dq$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} q^2 dq$$

$q \rightarrow \omega$

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} q^2 \frac{dq}{d\omega} d\omega$$

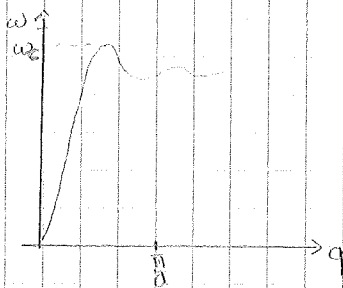
mit linearer Dispersion: $\omega = v \cdot q$ (Debye)

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega \sim \omega^2$$

Debye-Zustandsdichte

keine lineare Dispersion:

kritische Punkte



Max ω ω mit über nächsten Nachbar

→ van Hove Singularität

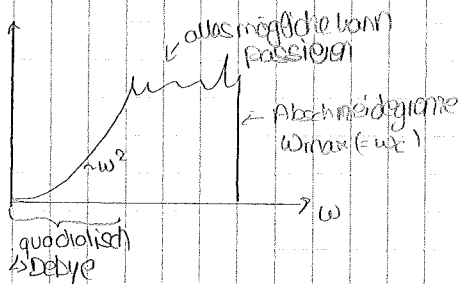
→ $v_g \rightarrow 0$: $D(\omega) \rightarrow \infty$

→ kein Singularität ist
hebbbar

hebbare Singularität

wir haben nur diskrete Werte
besuchen können wir keine
unendliche Zustandsdichte
haben

typischer Verlauf der Zustandsdichte:



Dichte im q-Raum einsehen

mit $S_q = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3$

$$V = L^3$$

wie hängen q & ω zusammen

→ Näherung: bei tiefen Temperaturen
ist nur lineare Dispersion
wichtig

$$\rightarrow q = \frac{\omega}{v}$$

Zustandsdichte der
akustischen Phononen
wächst quadratisch mit
 ω an, ω linearer
Dispersion

→ was passiert im nichtlinearen Bereich?

Zahl der angeregten Phononen

$$n_{ph} = \int_0^{\omega_D} D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega \sim T^3 \int_0^{x_D} \frac{x^2}{e^x - 1} dx$$

• $T \ll \Theta \rightarrow x_D \rightarrow \infty \rightarrow n_{ph} \sim T^3$

• $T \gg \Theta \rightarrow \int x dx \sim x^2 = \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \Rightarrow n_{ph} \sim T$

3.6) Wärmeleitfähigkeit

Wärmefluss: Fourier-Gleichung

$$J = -\lambda \nabla T$$

λ : Wärmeleitfähigkeit
 J : Phononen diffundieren

• Phononen transportieren Energie (Wellenfunktion)

• ohne Defekte, ohne Phonon-Phonon-WW

$\rightarrow \lambda \rightarrow \infty$

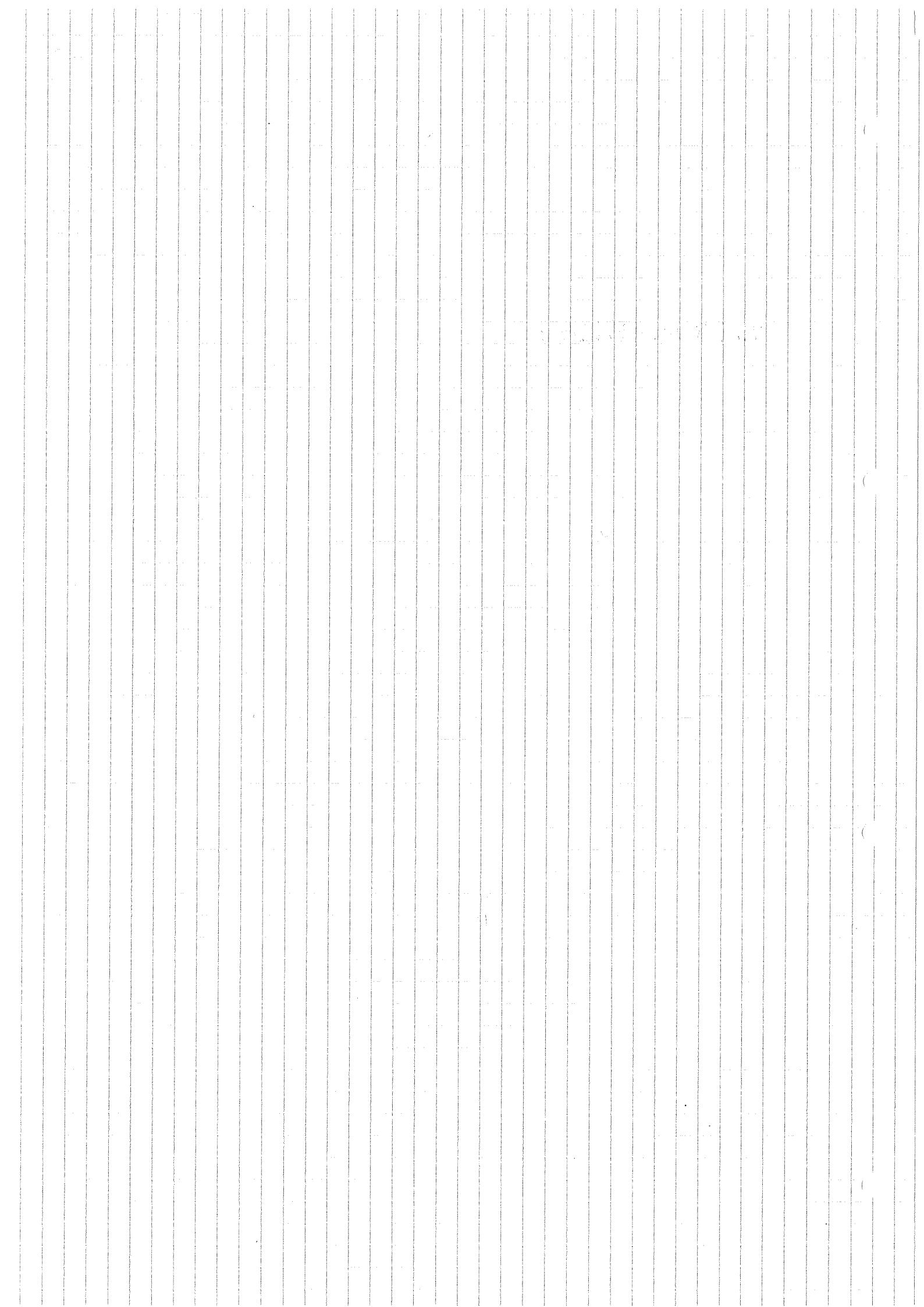
zwei wichtige Voraussetzungen

(i) lokales thermisches Gleichgewicht

(ii) Gesamtimpuls muss sich ändern \rightarrow sonst kein Wärmewiderstand

Debye: kin: $\lambda = \frac{1}{3} c_v v L$ L = freiweglänge

Phonon
Phonongas: $\lambda = \frac{1}{3} \sum_r \int_0^{\omega_D} c_v(\omega) v_r(\omega) L_r(\omega) d\omega$
 $\frac{dc_v}{d\omega}$ = spektrale spez. Wärme



wg der ω der Atome gibt es Veränderungen bei tiefen Temperaturen

→ fiktive Quasiteilchen (Phononen) ein $\Rightarrow \omega$ muss nicht mehr beachtet werden
→ funktioniert

→ Debye ist auch nur eine Näherung, es gibt auch Abweichungen $\approx 20\%$
↳ funktioniert aber sehr gut für tiefe Temperaturen

$$\theta_D(\text{He}) = 19.33 \text{ K} \quad \text{Helium } ^3\text{He} \quad v_s = 200 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

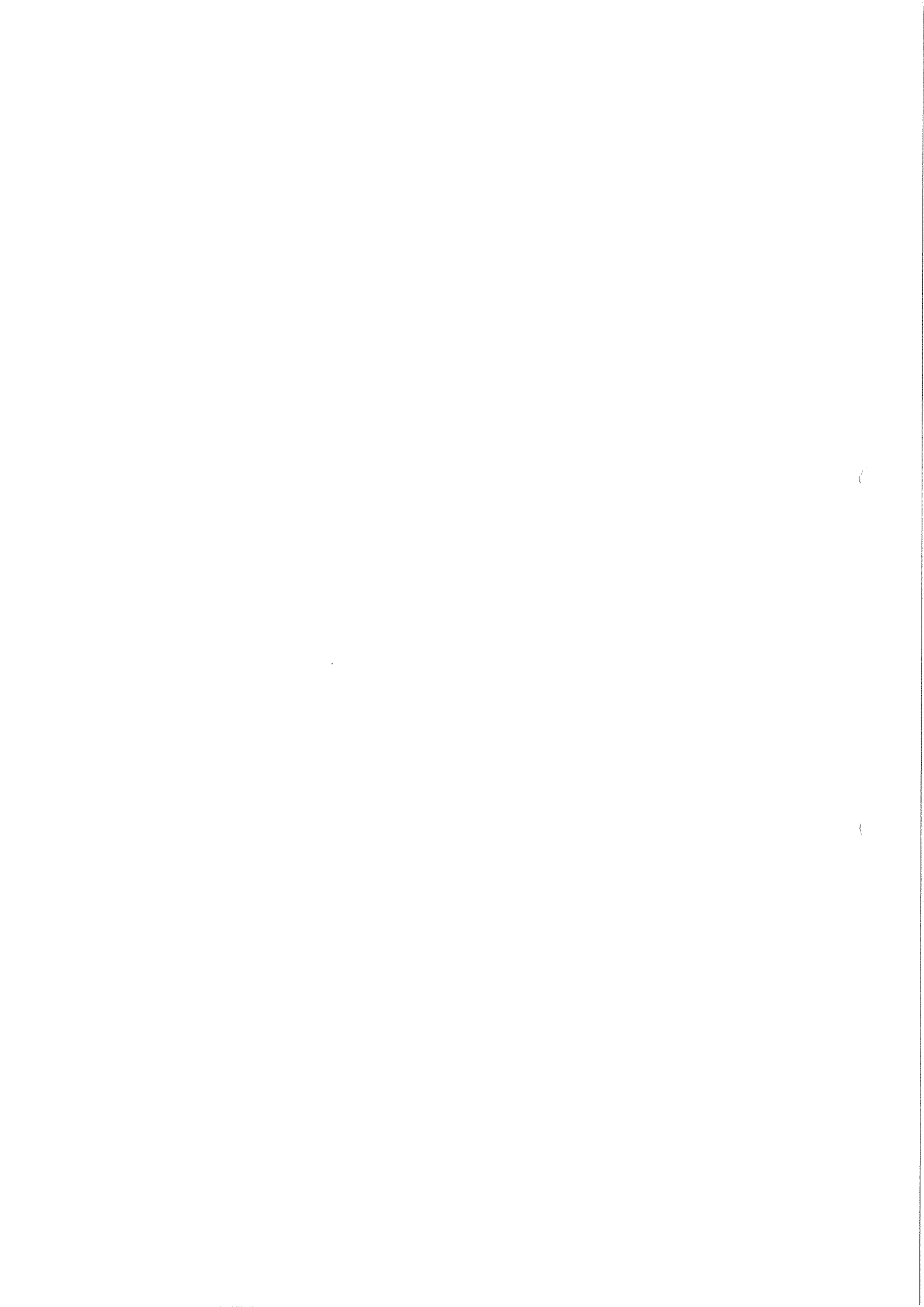
$$C(\text{Diamant}) \Rightarrow 2250 \text{ K} = \theta_D(\text{K})$$

Zahl der angeregten Phononen

$$n_{\text{ph}} = \int_0^{\omega_D} D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega \approx T^3 \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2}{e^{\omega/T} - 1} d\omega$$

$$\rightarrow T \ll \theta \rightarrow \omega_D \rightarrow \infty \rightarrow \left. \begin{array}{l} n_{\text{ph}} \sim T^3 \\ n_{\text{ph}} \sim T \end{array} \right\}$$

$$\rightarrow T \gg \theta \rightarrow \int \omega d\omega \propto \omega^2 \propto \left(\frac{\theta}{T}\right)^2$$



3.5) Spezifische Wärme

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\text{konstantes Volumen})$$

gemessen wird immer bei konst. Druck, geleitet bei konst. Volumen

Messung c_p kein Problem, denn $c_p - c_v = TV \alpha^2 \beta$ mit α Volumenausdehnungskoeff. & Kompressionsmodul

Bsp. Blei

$$300K \Rightarrow c_p/c_v = 1,08$$

Fehler von 8%, bei sinkender Temp nimmt der Fehler ab

Klassische Betrachtung

Kristall mit N Atomen \rightarrow 6 Schwingungsfreiheitsgrade
(3 kinetische + 3 potentielle)

Atome sind fest fixiert \rightarrow keine Translation, können aber schwingen

\Rightarrow 6 Freiheitsgrade

\hookrightarrow 3 Richtungen \rightarrow 2 pot. & 2 kin.

$$U = 6N \underbrace{\frac{1}{2} k_B T}_{\text{therm. Energie für 1 Freiheitsgrad}} = 3Nk_B T$$

$$\Rightarrow c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3Nk_B = 3R \quad \text{Dulong-Petit-Gesetz}$$

R = allgemeine Gaskonstante

\Rightarrow jeder FK hat bei Zimmertemp. gleiche spez. Wärme γ

siehe Diamant

\Rightarrow Dulong-Petit gilt nur in grober Näherung

Quantenmechanik:

$$U = \int_0^{\omega_{\text{max}}} \hbar \omega \mathcal{D}(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega$$

therm. Besetzung der Moden

\leftarrow Bose-Einstein-Verteilung

$$\text{mit } \langle n(\omega, T) \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} + \frac{1}{2}$$

(Nullpunktsphononen)

Exkurs: Einsteins Weg: $\mathcal{D}(\omega) = \delta$ Funktion, dh. nur eine Frequenz

\Rightarrow \int wird sehr einfach gelöst

Problem: ω der Atome wird nicht berücksichtigt
beschreibt das Aussterben der Besetzungen nicht

Debye: $\mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega$

akustisch: 3 Zweige: 2t + 1long. (\Rightarrow 3 Zustandsdichten aufsummieren)

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_t^3} + \frac{2}{v_l^3}$$

$$v_D \approx 1/2 \cdot v_t$$

Normierung: $N = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_0^3} d\omega$ (ein Zweig)

↑
Anzahl der Moden

$\Rightarrow \omega_{\max} = v_0 \sqrt[3]{\frac{6\pi N}{V}}$ $V = \omega a^3$ (kubisches Fk)

$= \frac{v_0}{a} \sqrt[3]{\frac{6\pi}{a}}$

$U = \int_0^{\hbar\omega_D} \hbar\omega \langle n(\omega, T) \rangle d\hbar\omega$

mit $\omega_D = \frac{v_0}{a} \sqrt[3]{\frac{6\pi N}{V}}$ mit $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$,

$\hbar\omega_D = \hbar\omega$
them. Energie

$\Theta =$ Debye Debye-Temperatur
= einzige Materialparameter

$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{kT} = \frac{\Theta}{T}$

$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 8Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$

Grenzfälle:

a) hohe Temperaturen: $T \rightarrow \infty \hat{=} x \rightarrow 0$

$\int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \int_0^{x_D} \frac{x^4 - 1}{(1 + x - 1)^2} dx = \int_0^{x_D} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3$

↑
entwickelteste
Stelle damit es funktioniert

$C_V = 3Nk_B$ → keine OH
→ rein klassisches Ergebnis da wir
Abschneidegrenze passend gewählt haben

b) tiefe Temperaturen: $T \rightarrow 0 \hat{=} x_D \rightarrow \infty$

hier spielt Abschneidegrenze keine Rolle, sondern
nur $\langle n(\omega, T) \rangle =$ them. Besetzung

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

$\Rightarrow C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \sim T^3$ Θ hängt vom Material ab

↳ spez. Wärme

- weg der ω der Atome gibt es Veränderungen bei tiefen Temperaturen
- führe Quasiteilchen (Phononen) ein → ω muss nicht mehr beachtet werden
 - funktioniert
 - Debye ist auch nur eine Näherung, es gibt auch Abweichungen ≈ 20%
 - funktioniert aber sehr gut für tiefe Temperaturen