

3.5 Wärmekapazität Einstein-Modell

16.05.12

- atom. Kristall mit N Atomen
 - jedes Atom: 3 dim. harm. Osz.
 - jedes Atom schwingt mit derselben Frequenz
- } $3N$ harm. Osz.

$$\tilde{C}_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^2} \quad (\rightarrow \text{siehe ÜB 5})$$

$\hbar\omega \ll kT$: $\exp(\hbar\omega/kT) \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}$

$$\hookrightarrow \tilde{C}_V \approx 3R \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{1 + \frac{\hbar\omega}{kT}}{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{kT} - 1\right)^2} \approx 3R \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2} = 3R$$

\hookrightarrow entspr. Dulong-Petit-Gr.

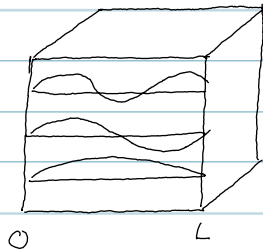
Debye-Modell

- endl. Verteilung von Frequenzen $\rightarrow 3N$
- sphärisch sym. Verteilung von Frequenzen
- Dispersion vernachlässigt: $\omega \propto k$

Moden in einem Würfel, feste Enden: $x=0, x=L$

$$y=0, y=L$$

$$z=0, z=L$$



\hookrightarrow stehende Wellen $n \propto \sin k_x x$

$$\sin k_x L = 0 \rightarrow k_x = n_x \frac{\pi}{L} \quad (n_x = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\sin k_y L = 0 \rightarrow k_y = n_y \frac{\pi}{L} \quad (n_y = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\sin k_z L = 0 \rightarrow k_z = n_z \frac{\pi}{L} \quad (n_z = 0, 1, 2, \dots)$$

Anzahl Moden?

$$dN = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} \cdot 3 \cdot \frac{1}{8} = \frac{3V}{2\pi^2} k^2 dk$$

Schwingungsfrequenzen: $\omega = vk$

$$dN = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega$$

Zustandsdichte: $D(\omega) = \frac{dN}{d\omega}$

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

Debye: $3N$ Moden zw. $\omega=0$ und $\omega_{\max} = \omega_D$ (Debye-Frequenz)

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N$$

$$\frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega_D^3 = 3N$$
$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} v$$

Schwingungsenergie

$$E_{\text{ges}} = \int_0^{\omega_D} \left[n(\omega) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega D(\omega) d\omega$$

$$\hookrightarrow \tilde{C}_v = R \int_0^{\omega_D} \frac{(\hbar \omega)^2 \exp(\hbar \omega / RT)}{\left[\exp(\hbar \omega / RT) - 1 \right]^2} D(\omega) d\omega$$

mit $x = \frac{\hbar \omega}{RT}$ und $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{R}$

$$\hookrightarrow \tilde{C}_v = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx$$

$RT \gg \hbar \omega$: $\frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \approx \frac{1}{x^2}$

$$\tilde{C}_v = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 3R \quad (\text{D-P-Gl.})$$

$$T \rightarrow 0K: \int_0^{\infty} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

$$\hookrightarrow \boxed{\tilde{C}_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_0}\right)^3} \quad \text{Debyesches } T^3\text{-Gesetz}$$

Debye: gute Übereinstimmung mit exp. Daten, auch bei niedrigen T (\rightarrow Bsp.)

4. Bindungen und elektronische Struktur

4.1. Metallische Bindungen

Freies e^- -Modell

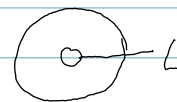
- Valenz e^- : frei und unabhängig
- Valenz e^- : in ~~homogenem~~ homogenem Potential (Atomrümpfe)
- z.B. $3s e^-$ (Na)

1dim. Modell

$$H\psi = E\psi$$

$$V(x) = \text{const.} = 0 \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

mögliche Modelle



Randbed.: $\psi(0) = \psi(L) = 0$

period. Randbed.: $\psi(0) = \psi(L)$

\hookrightarrow stehende Wellen

\hookrightarrow fortschreitende Wellen

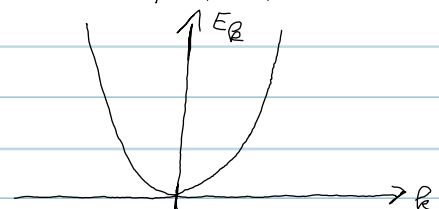
FK \rightarrow period. Randbed. (\rightarrow Kap. 3)

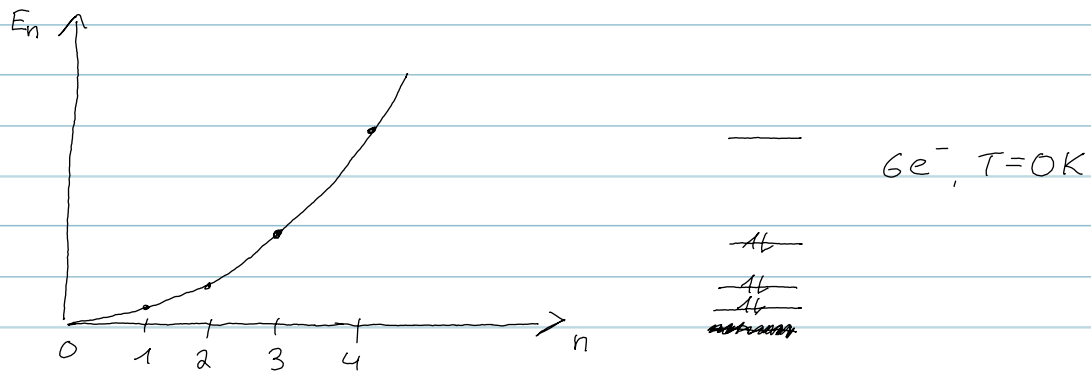
\hookrightarrow Lsg.: $\psi = e^{ikx}$ $k = \frac{p}{\hbar}$

$$\psi(0) = e^0 = 1 = e^{iRL}$$

$$RL = n2\pi \rightarrow k = n \frac{2\pi}{L} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots)$$

Energieeigenwerte: $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$





Def.: Fermi-niveau = höchster besetzter Zustand bei $T=0K$

N Valenz $e^- \Rightarrow n_F = \frac{N}{2}$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n_F^2 4\pi^2}{2m L^2} = \frac{\hbar^2 N^2 4\pi^2}{2m 4L^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N\pi}{L}\right)^2$$

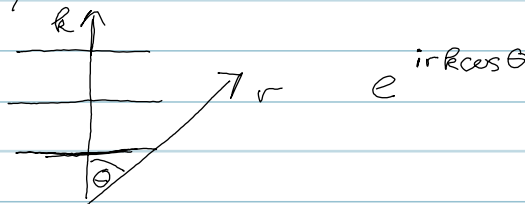
\hookrightarrow Fermi-Energie

3-dim. Modell

Dim. $L, L, L \rightarrow$ period. Randbed.

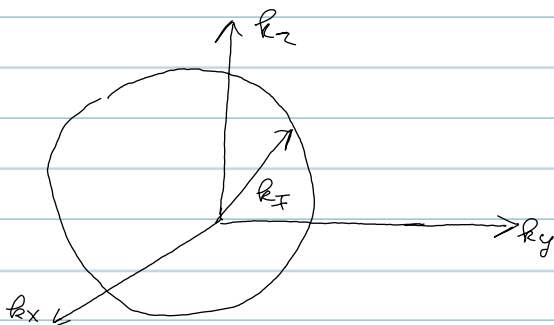
$\hookrightarrow \psi(x, y, z) = \psi(x) \psi(y) \psi(z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$

ebene Welle



Energieeigenwerte: $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ $k_x = n_x \frac{\pi}{L}$
 $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ $k_x = n_x \frac{\pi}{L}$ $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
 $k_y = \dots$
 $k_z = \dots$

Fermi-Energie



Fermi-Energie: $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$
 Fermi-Oberfläche: trennt besetzte von unbesetzten Zuständen

Berechnung von R_F und E_F

Volumen Fermi-Kugel: $V = \frac{4}{3} \pi R_F^3$

Anzahl e^- in Kugel: $N = 2 \frac{\frac{4}{3} \pi R_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2} R_F^3$

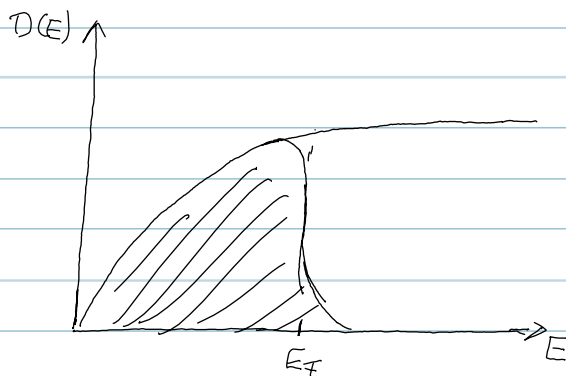
$\hookrightarrow R_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$

$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}$

Bsp.:	Metalle	E_F (eV)
	Li	4,72
	Na	3,23
	Cu	7,00
	Al	11,63

Zustandsdichte

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$$



Bsp.: Zustandsdichten von Metallen