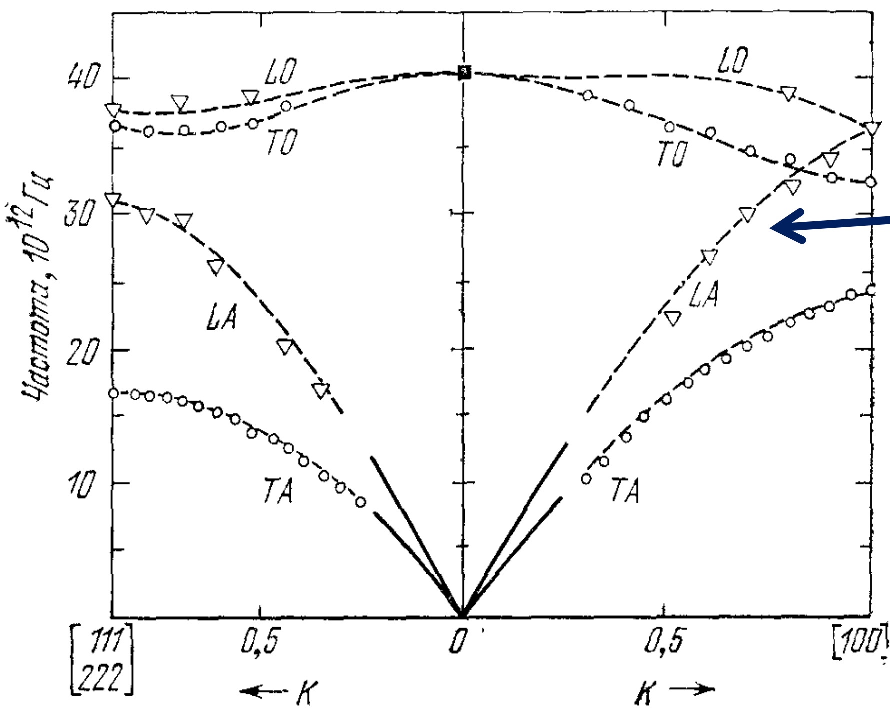
Phonon contribution to the total energy

The energy of all excitations (phonons) is given by the sum over all quantum states, which are numbered by the wave vector $\boldsymbol{k}=p/\hbar$:

$$E_{ph}(T)=\sum_{k,\alpha}\varepsilon_\alpha(k)n_k(\varepsilon)=\sum_{\alpha}\int\frac{Vd^3k}{(2\pi)^3}\varepsilon_\alpha(k)n_k(\varepsilon_\alpha)$$

The filling number $\boldsymbol{n_k}$ of the quantum states of phonons is given by Bose-Einstein distribution function:

$$n_k(\varepsilon)=\frac{1}{\exp([\varepsilon(k)-\mu]/k_BT)-1}$$



The phonon dispersion $\boldsymbol{\omega(k)}$ may consist of several branches $\boldsymbol{\alpha}$.

The phase volume $\int Vd^3k/(2\pi)^3$ gives the number of quantum states.

Specific heat (heat capacity of unit mass**)** $C_v=(\partial E/\partial T)_V$

Heat capacity and density of phonon sates in 1D

Energy of phonon gas $E=\sum_K \langle n_K\rangle \hbar\omega_K,$ or $E=\int d\omega\, \mathscr{D}(\omega)\, \langle n(\omega, T)\rangle\, \hbar\omega.$

$$\langle n\rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\tau)-1}$$

In 1D case $\mathscr{D}(\omega)\, d\omega = \frac{L}{\pi}\frac{dK}{d\omega}\, d\omega = \frac{L}{\pi}\frac{d\omega}{d\omega/dK}\,.$

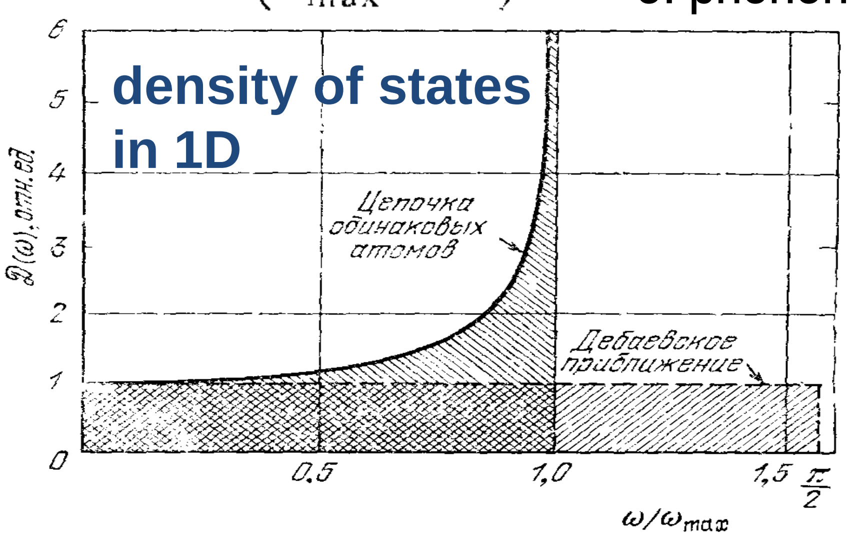
1. In Debye approximation $\omega(K)=vK,$ and $\mathscr{D}(\omega)=\frac{L}{\pi v}$ при $\omega \leqslant \frac{v\pi}{a}$

2. In the Einstein model $\mathscr{D}(\omega) = N\,\delta(\omega-\omega_E),$

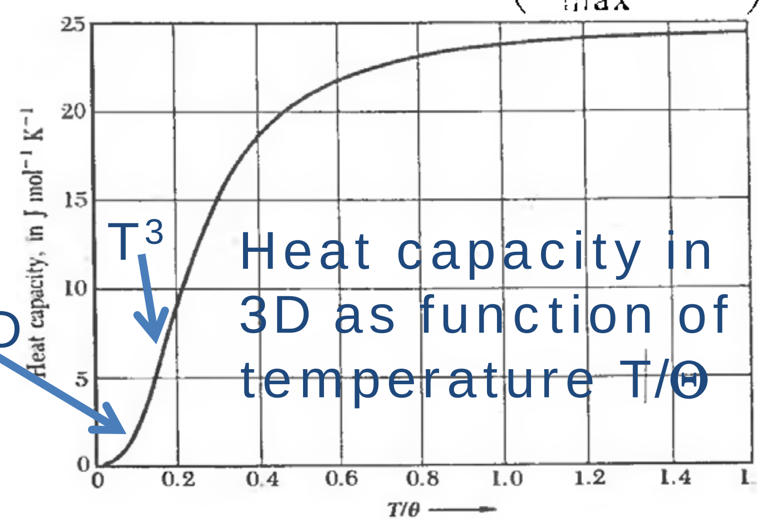
3. For 1D chain of atoms $\omega = \omega_{\max}\left|\sin\frac{1}{2}Ka\right|,\quad K=\frac{2}{a}\arcsin\frac{\omega}{\omega_{\max}},$

$$\frac{dK}{d\omega}=\frac{2}{a}\frac{1}{(\omega_{\max}^2-\omega^2)^{1/2}}$$

and the density of phonon states $\mathscr{D}(\omega)=\frac{L}{\pi}\frac{dK}{d\omega}=\frac{2L}{\pi a}\frac{1}{(\omega_{\max}^2-\omega^2)^{1/2}}$



C∝T in 1D



Density of phonon states in 3D (general case)

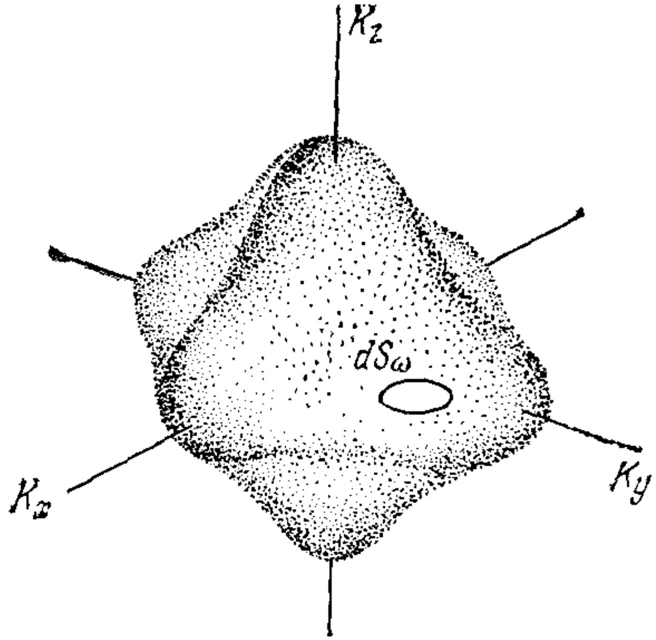


Рис. 6.10а. Элементарная площадка dS_ω на поверхности постоянной частоты в $\boldsymbol{K}$-пространстве. Объем слоя между двумя поверхностями постоянной частоты ω и $\omega + d\omega$ равен $\int dS_\omega\, d\omega/(\mathrm{grad}_K \omega)$.

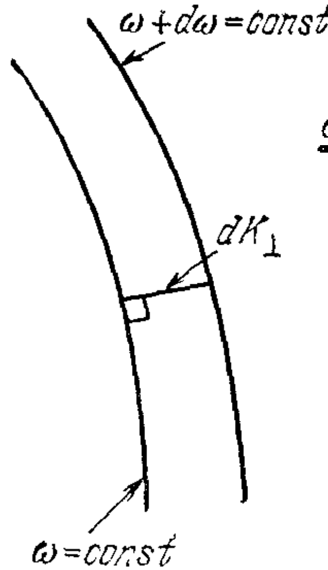


Рис. 6.10б. Величина $dK_\perp$ есть расстояние между поверхностями постоянных частот ω и $\omega + d\omega$, взятое вдоль нормали к ним.

$$\mathcal{D}(\omega)\, d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{shell}} d^3K$$

$$\int_{\text{shell}} d^3K = \int dS_\omega\, dK_\perp.$$

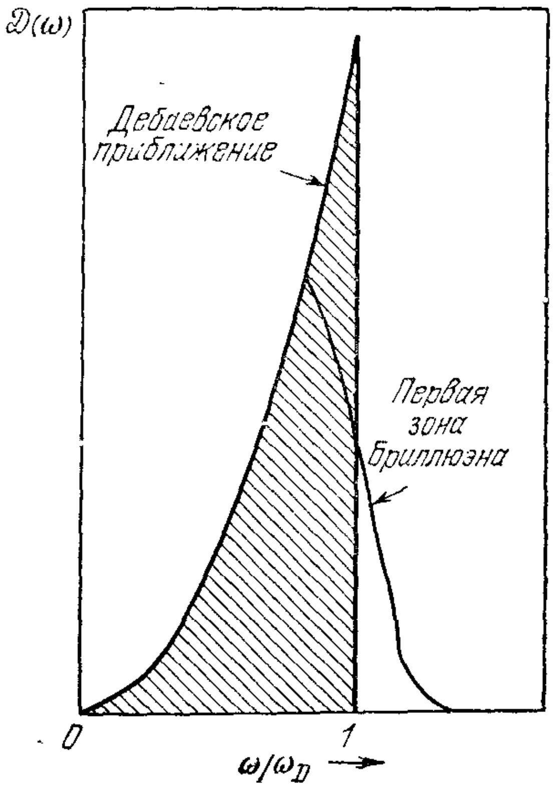
$$|\nabla_K \omega|\, dK_\perp = d\omega$$

$dS_\omega\, dK_\perp = dS_\omega \dfrac{d\omega}{|\nabla_K \omega|} = dS_\omega \dfrac{d\omega}{v_g}$, где $v_g = |\nabla_K \omega|$ — величина групповой скорости фонона.

$$\mathcal{D}(\omega)\, d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \frac{dS_\omega}{v_g}\, d\omega.$$

$$\Rightarrow \quad \mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{v_g} \propto \omega^2$$

Density of phonon states in 3D Debye model



In Debye model [linear ω (k)] the number of phonon states with energy less than ω in a volume $V=L^3$ is

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} K^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi\omega^3}{3v^3} = \frac{V\omega^3}{6\pi^2 v^3}\,.$$

$$\Rightarrow \quad \mathscr{D}(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3}$$

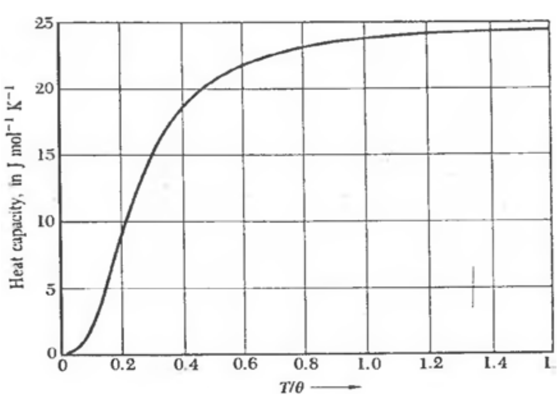
The Debye (cut off) frequency $\omega_D^3 = \dfrac{6\pi^2 v^3 N}{V}$

The thermal energy is given by

$$U = \int d\omega\, D(\omega)\langle n(\omega)\rangle \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3}\right)\left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau}-1}\right)$$

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D} d\omega\, \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau}-1} = \frac{3Vk_B^4T^4}{2\pi^2 v^3\hbar^3}\int_0^{x_D} dx\, \frac{x^3}{e^x-1}$$

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2}\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau}-1)^2} = 9Nk_B\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx\, \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}$$



Van Hove singularity in the density of states

Density of states $\mathscr{D}(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \frac{dS_\omega}{v_g}$ where group velocity $v_g = |\nabla_K \omega|,$

Подынтегральная функция имеет сингулярность (особенность) там, где обращается в нуль групповая скорость, т. е. там, где зависимость частоты ω от волнового вектора К имеет локальный плоский участок. Точки в К-пространстве, для которых это имеет место, называются критическими точками. Критическая точка может отвечать максимуму или минимуму функции, а также быть седловой точкой.

Вблизи критической точки $\omega(q) = \omega_c + a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + a_3 q_3^2 + \ \ldots$

а) Случай максимума. Предположим для простоты, что локальная поверхность постоянной частоты имеет форму сферы; тогда $\omega(q) = \omega_c - aq^2.$

Для объема сферы радиуса q **в фурье-пространстве имеем:** $\Omega = \frac{4\pi}{3} q^3 = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\omega_c - \omega}{a}\right)^{3/2}.$

Тогда для плотности состояний вблизи ω_c получим ($\omega < \omega_c$) $\mathscr{D}(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left|\frac{d\Omega}{d\omega}\right| = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{2\pi}{a^{3/2}} (\omega_c - \omega)^{1/2},$

а для значений $\omega > \omega_c$ $\mathscr{D}(\omega) = 0.$

Van Hove singularity in the density of states