

Kleiner Fehler im aktuellen Zettel

Aufgabe 6.3

$$\underline{e^{-\alpha a} a e^{\alpha a} = e^{-\alpha} a}$$

3. Quantenmechanik der Gitterschwingungen

Ziel: Darstellung in Normalkoordinaten, in denen die $u_{n\mu}^\alpha$ entkoppelt sind.

Allgemeine Lösung für die Auslenkung läßt sich darstellen als Linearkombination der speziellen Lösungen für die spezifische Mode j

$$u_{n\mu}^\alpha(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_q A_{\mu}^\alpha(q, j) e^{iq \cdot R_n} Q_j(q, t)$$

Nach allen Moden j aufsummiert mit Gerichstungsfunktionen $Q_j(q, t)$, die $e^{-i\omega_j(q)t}$ beinhalten

$A_{\mu}^\alpha(q, j)$ bilden ein vollständiges System, d.h. sie sind orthogonal, d.h. $\sum_{\mu\alpha} A_{\mu}^\alpha(q, j)^* A_{\mu}^\alpha(q, j) = \delta_{jj}$

$$u_{n\mu}^\alpha \text{ ist reell} \rightarrow A_{\mu}^{\alpha*}(q, j) = A_{\mu}^\alpha(-q, j)$$

$$\text{d.h. } u_{n\mu}^{\alpha*} = u_{n\mu}^\alpha \quad Q_j^{\alpha*}(q, j) = Q_j(-q, t)$$

Die Hamilton-Funktion lautet in harmonischer Näherung

$$H = H_{kin} + H_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{n\mu} \sum_{\alpha} m_{n\mu} (\dot{u}_{n\mu}^{\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\mu\alpha \\ n'\mu'\alpha'}} \Phi_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha'} u_{n\mu}^{\alpha} u_{n'\mu'}^{\alpha'}$$

$$\stackrel{\text{einsetzen von } u_{n\mu}^{\alpha}}{=} \frac{1}{2} \sum_{qj} \left(\dot{Q}_j^*(q,t) \dot{Q}_j(q,t) + \omega_j^2(q) \dot{Q}_j^*(q,t) Q_j(q,t) \right)$$

harmonischer Oszillator $H = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$

Jede Mode entspricht einem ungekoppelten harmonischen Oszillator.

i) Kinische Energie

$$\frac{1}{2} \sum_{n\mu} \sum_{\alpha} (\dot{u}_{n\mu}^{\alpha})^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_{n\mu} \sum_{\alpha} \sum_{qj} \sum_{q'j'} A_{n\mu}^{\alpha}(q,j) A_{n\mu}^{\alpha}(q',j') \times e^{iqR_n} e^{iq'R_{n'}} \dot{Q}_j(q,t) \dot{Q}_{j'}(q',t)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{qj} \sum_{q'j'} \underbrace{\sum_{\mu\alpha} A_{n\mu}^{\alpha}(q,j) A_{n\mu}^{\alpha}(q',j')}_{\delta_{jj'}} \underbrace{\frac{1}{N} \sum_n e^{i(q+q')R_n}}_{\delta_{q,-q'}} \dot{Q}_j(q,t) \dot{Q}_{j'}(q',t)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{qj} \dot{Q}_j^*(q,t) \dot{Q}_j(q,t) = A_{n\mu}^{\alpha*}(q,j)$$

ii) Potentielle Energie

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{n\mu\alpha \\ n'\mu'\alpha'}} \Phi_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha'} u_{n\mu}^{\alpha} u_{n'\mu'}^{\alpha'} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\mu\alpha \\ n'\mu'\alpha'}} \frac{1}{\sqrt{m_{n\mu} m_{n'\mu'}}} \frac{1}{\sqrt{m_{n\mu} m_{n'\mu'}}} \Phi_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha'} \sum_{qj} \sum_{q'j'} A_{n\mu}^{\alpha}(q,j) A_{n'\mu'}^{\alpha'}(q',j')$$

$$\times \underbrace{e^{iqR_n} e^{iq'R_{n'}}}_{e^{iq(R_n - R_{n'})} e^{i(q+q')R_{n'}}} Q_j(q,t) Q_{j'}(q',t)$$

Einsmultiplikation

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{q, q'} \sum_{j, j'} \phi_{\mu, \mu'}^{\alpha, \alpha'}(q) A_{\mu}^{\alpha}(q, j) A_{\mu'}^{\alpha'}(q', j') Q_j(q, t) Q_{j'}(q', t) \sum_n e^{i(q, q') R_n}$$

Fourier-Transformiert $\phi_{\mu, \mu'}^{\alpha, \alpha'}(q) = \frac{1}{\sqrt{v_{\mu} v_{\mu'}}} \sum_n \phi_{\mu, \mu'}^{\alpha, \alpha'}(R_n - R_n') e^{i q (R_n - R_n')}$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_q \sum_{j, j'} Q_j(q, t) Q_{j'}^*(q, t) \sum_{\alpha, \mu} \underbrace{\phi_{\mu, \mu'}^{\alpha, \alpha'}(q) A_{\mu}^{\alpha}(q, j) A_{\mu'}^{\alpha'}(q, j')}_{\omega_j^2(q) A_{\mu}^{\alpha'}(q)} \underbrace{A_{\mu'}^{\alpha'}(q, j')}_{\delta_{j, j'}}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_q \sum_j Q_j(q, t) Q_j^*(q, t) \omega_j^2(q) \delta_{j, j'}$$

Transformation auf Normalkoordinaten $Q_j(q, t)$ und $\dot{Q}_j(q, t)$

→ Hamilton Funktion zerfällt in Summen von d.p.N. ungekoppelten, harmonischen Oszillatoren

|| $\Pi_j^*(q, t)$ der zu Q gehörige kanonisch konjugierte Impuls

3.2 Zweite Quantisierung der Kristallschwingungen

Einführung von Operatoren, die $u_{n, \mu}^{\alpha}$ und $p_{n, \mu}^{\alpha}$ beschreiben; und die Vertauschungsrelationen erfüllen

$$[\hat{u}_{n, \mu}^{\alpha}, \hat{u}_{n', \mu'}^{\alpha'}] = [\hat{p}_{n, \mu}^{\alpha}, \hat{p}_{n', \mu'}^{\alpha'}] = 0$$

$$[\hat{p}_{n, \mu}^{\alpha}, \hat{u}_{n', \mu'}^{\alpha'}] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha, \alpha'} \delta_{n, n'} \delta_{\mu, \mu'}$$

Daraus ergeben sich die Vertauschungsrelationen für die Normalkoordinaten:

$$[\hat{Q}_j(q), \hat{Q}_{j'}(q')] = [\hat{\Pi}_j(q), \hat{\Pi}_{j'}(q')] = 0$$

$$[\hat{\Pi}_j(q), \hat{Q}_{j'}(q')] = \frac{\hbar}{i} \delta_{qq'} \delta_{jj'}$$

Einführung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren b_{qj}^+ , b_{qj} :

$$Q_j(q) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_j(q)}} (b_{qj} + b_{-qj}^+)$$

$$\begin{aligned} [b_{qj}, b_{q'j'}] &= [b_{qj}^+, b_{q'j'}^+] = 0 \\ [b_{qj}, b_{q'j'}^+] &= \delta_{qq'} \delta_{jj'} \end{aligned}$$

$$\Pi_j(q) = i \sqrt{\frac{1}{2} \hbar m \omega_j(q)} (b_{qj}^+ - b_{-qj})$$

Übungsaufgabe

Einsetzen in H :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{qj} [\Pi_j(q) \Pi_j^+(q) + m \omega_j^2(q) Q_j^+(q) Q_j(q)]$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{qj} \left[\frac{1}{2} \hbar m \omega_j(q) (b_{qj}^+ - b_{-qj}) (b_{qj} - b_{-qj}^+) + \frac{1}{2} \hbar m \omega_j(q) (b_{qj}^+ + b_{-qj}) (b_{qj} + b_{-qj}^+) \right]$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{qj} \hbar m \omega_j(q) 2 \left[\underbrace{b_{qj}^+ b_{qj} + b_{-qj} b_{-qj}^+}_{1 + b_{-qj}^+ b_{-qj}} \right]$$

$$1 + b_{-qj}^+ b_{-qj}$$

$$-q \rightarrow q \text{ mit } \omega_j(q) = \omega_j(-q)$$

$$H = \sum_{qj} \hbar m \omega_j(q) \left[\underbrace{b_{qj}^+ b_{qj}}_{\text{Teilchenzahl-Operator}} + \frac{1}{2} \right] \quad \text{Nullpunktsenergie}$$

Gitterschwingungen haben eine Nullpunktenergie

$\hat{=}$ Gitterfluktuationen bei $T=0$

Energie der Gitterschwingungen ist quantisiert mit $\hbar\omega_j(q)$

Elementarquant $\hat{=}$ Energie des Quasiteilchens Phonon

Phononen sind Bosonen, d.h. jeder Schwingungszustand kann mit beliebig vielen Phononen besetzt werden

quantisierte Normalschwingungen \rightarrow System von ω -freien Bosonen

Eigenenergie zu H :
$$E = \sum_{qj} \hbar\omega_j(q) \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Eigenzustände zu H sind Besetzungszustände

$|n_{qj}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{qj}!}} (b_{qj}^\dagger)^{n_{qj}} |0\rangle$ für eine Mode $\omega_j(q)$

Produktzustände $|n_{q1j1}, n_{q2j2}, \dots\rangle$

für alle Moden

Gleichgewichtstatistik: Wieviele Phononen sind im Mittel in einer Mode, wenn ein Wärmebad an den Festkörper koppelt

$$\langle \hat{n}_{qj} \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(q)/k_B T} - 1} \quad \text{Bose-Einstein Verteilung}$$

$b_{qj}^+ b_{qj}$

Holung: Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand n

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{kanonisches Ensemble}$$

Zustandssumme $Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega\beta}$

$$= e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega\beta} \underbrace{\sum_n (e^{-\hbar\omega\beta})^n}_{\substack{\text{geometrische Reihe} \\ \text{da } e^{-\hbar\omega\beta} < 1}}$$
$$= \frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega\beta}}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}}$$

$$\langle n \rangle = \sum_n P_n n = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} n = \frac{e^{\frac{1}{2}\hbar\omega\beta} (1 - e^{-\hbar\omega\beta})}{\sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}}$$

$$= - \frac{1}{\beta\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \underbrace{\sum_n e^{-\beta\hbar\omega n}}_{\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}}}$$

$$= \frac{1}{\beta\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln(1 - e^{-\hbar\omega\beta}) = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} e^{-\hbar\omega\beta}$$

$$= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Erwartungswert von $U_{n,n}^\alpha \sim Q_{n,n}^\alpha \sim (b_{-qj}^+ + b_{qj})$

$$\langle n_{q_1 j_1}, n_{q_2 j_2} \dots | U_{n,n}^\alpha | n_{q_1 j_1}, n_{q_2 j_2} \dots \rangle$$

$$\sim \langle b_{qj}^+ \rangle = \sqrt{n_{qj}+1} \langle n_{qj} \dots | n_{qj} \dots n_{qj+1} \dots \rangle = 0$$

Im GG ist der Erwartungswert von u_{qj}^2 gleich 0, denn negative und positive Auslenkungen heben sich im Mittel weg.

Aber die Fluktuation um den Mittelwert verschwindet nicht

$$\sigma_u^2 = \langle (\langle u \rangle - u)^2 \rangle \sim \sum_{qj} (2n_{qj} + 1) \neq 0$$

zu fügen im Übungsblatt

Konzept des Quantenteilchens am Beispiel von Phononen

Gitterionen mit
starker ω
(gekoppelte
Schwingung)

Transformation
auf Normalkoordinaten
damit Entkopplung
→ Quantenteilchen
 ω -freies Phonongas

Phonon mit schwacher ω

$$H_{ph-ph} = \frac{1}{3!} \sum_{123} \phi_{123} u_1 u_2 u_3$$

höher Taylor-Terme

(Anharmonizität des
Gitters)

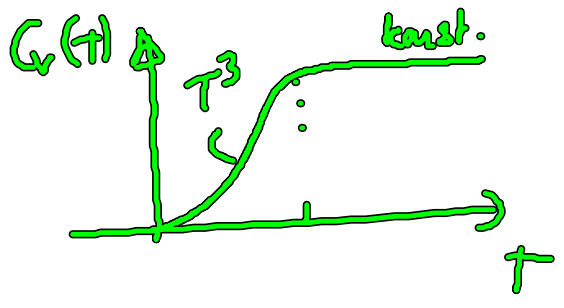
→ Phonon haben eine
endliche Lebensdauer

4. Wärmekapazität des FK

Wärmekapazität $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$

thermodynamische Größe;
 Energie, die bei einer
 T-Änderung gespeichert
 werden kann

Experimentelles Ergebnis



4.1. Klassische Beschreibung

Gleichverteilungssatz: Jeder Freiheitsgrad eines Systems, dessen verallgemeinerte Koordinaten in H quadratisch sind, gibt einen Beitrag von $\frac{1}{2} k_B T$ zur Gesamtenergie

Gitterdynamik für 3-dim Strukturen

Freiheitsgrade $3 \cdot \underbrace{p \cdot N}_{\text{Zahl der Ionen}}$
 $\times \frac{1}{2}$

$$E = 3pN \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3pN k_B T$$

↑
Ort, Impuls

$$\rightarrow C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3pN k_B = \text{const.}$$

4.2. Quantenmechanische Beschreibung

Ideales ww-freies Quarlygas

Unre Energie des Phononensystems entspricht dem Erwartungswert des Hamilton-Operators

$$E = \langle H \rangle = \sum_{qj} \hbar \omega_j(q) \left[\langle b_{qj}^\dagger b_{qj} \rangle + \frac{1}{2} \right]$$

$$\langle n_{qj} \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega_j(q) / k_B T} - 1}$$

1