

3.2 Zweite Quantisierung der Kristallschwingungen

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

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{q}, j} \left[\dot{Q}_j^*(\mathfrak{q}, t) \dot{Q}_j(\mathfrak{q}, t) + \omega_j^2(\mathfrak{q}) Q_j^*(\mathfrak{q}, t) Q_j(\mathfrak{q}, t) \right]$$

Einsetzen von $u_{n\mu}^{\alpha}$

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

→ Hamiltonfunktion zerfällt in

Summen von $3pN$ ungekoppelter,
harmonischer Oszillatoren.

$$\Pi_j^*(\mathfrak{q}, t)$$

Quantisierung der klassischen Variablen durch Einführung von Operatoren
mit fundamentalen Vertauschungsrelationen

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

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

Daraus ergeben sich Vertauschungsrelationen für die Normalkoordinaten

$$[u \rightarrow u(\mathfrak{q}), p \rightarrow p(\pi)]$$

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

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

Nächster Schritt: Einführung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren b_{qj}^+ , b_{qj} \rightarrow Formalismus der 2. Quantisierung enthält bereits die Symmetrierelationen bosonischer und fermionischer Felder.

$$Q_j(q) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\omega_j(q)}} (b_{qj}^+ + b_{-qj}) \quad [b_{qj}, b_{q'j'}]_- = 0$$

$$\Rightarrow -[b_{qj}^+, b_{q'j'}^+]_- = 0$$

$$\Pi_j(q) = i \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(q)}} (b_{qj}^+ - b_{-qj}) \quad [b_{qj}, b_{q'j'}^+]_- = \delta_{qq'} \delta_{jj'}$$

b_{qj}, b_{qj}^+ sind bosonische Operatoren. Folgt durch Einsetzen

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

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

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

↑

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

Teilchenzahloperator

$\omega_j(q) = \omega_j(-q)$
Nullpunktsenergie

Gitterschwingungen haben eine Nullpunktsenergie $\frac{1}{2} \hbar \omega_j(q)$

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

Elementarquant $\hat{=}$ Energie eines Quasiteilchens: Phonon
Phononen sind Bosonen, d.h. jeder Schwingungszustand kann mit beliebig vielen Phononen besetzt sein.

Eigenzustände von H sind Besetzungszahlzustände

$$|n_{qj}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{qj}!}} (b_{qj}^\dagger)^{n_{qj}} |0\rangle$$

Vakuumzustand

Zustand mit n_{qj} Phononen in Mode $\omega_j(q)$

Eigenenergien $E_{qj} = n_{qj} \hbar \omega_j(q)$

Gleichgewichtsstatistik: Wieviel Phononen sind im Mittel in einer Mode, wenn ein Wärmebad an den Festkörper koppelt?

$$\bar{n}_{qj} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_j(q)/k_B T} - 1}$$

Bose-Verteilung \Rightarrow Überlegungsaufgabe

gem Erwartungswert von $u_{nm}^\alpha \sim (b_{qj}^+ + b_{qj})$

$$\langle n_{q_1 j_1} n_{q_2 j_2} \dots | u_{nm}^\alpha | n_{q_1 j_1} n_{q_2 j_2} \dots \rangle$$

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

Im GG ist $\langle u \rangle = 0$, denn negative und positive Auslenkungen heben sich im Mittel weg.

Fluktuationen um den Mittelwert verschwinden aber nicht

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

Fluktuationen finden selbst dann statt, wenn keine Phononen drin sind, d.h. $n_{qj} = 0$

Gitterionen mit starker ω

Transformation
auf Normalkoordinaten

- Entkopplung
- Quasiteilchen
- ω -freies Phononenspektrum

Phonon mit schwacher ω

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

höhere Taylor-Terme

(Anharmonizitäten des Gitters)

Phononen sind keine echten Teilchen, es gibt z.B. keine Teilchenzahlerhaltung

ohne ω $\sim e^{i\omega_j(q)t}$
keine Dämpfung

mit $e^{i\omega_j(q)t - \gamma t}$
Phononen haben endliche Lebensdauer

4. Wärmekapazität des Festkörpers

4.1 Klassische Beschreibung

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

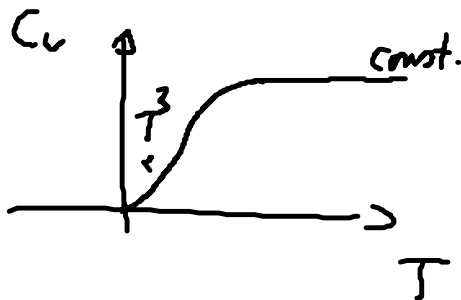
Gleichverteilungsansatz: Jeder Freiheitsgrad eines Systems, dessen verallgemeinerte Koordinaten in H quadratisch eingeht, gibt einen Beitrag von $\frac{1}{2} k_B T$ zur Gesamtenergie im GG.

Gitterdynamik $3pN$ Freiheitsgrade

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

$$C_V = 3pN k_B = \text{const}$$

Aus Experiment



↪ zum Experiment

4.2 Quantenmechanische Beschreibung

Ideales (unfrei) Quantengas \rightarrow Standardproblem der statistischen Physik

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

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

Grenzfallbetrachtung

i) hohe Temperatur (klassischer Grenzfall)

Taylorentwicklung der Exponentialfkt.

$$E = \sum_{\vec{q}, j} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left[\frac{1}{1 + \frac{1}{k_B T} \hbar \omega_j(\vec{q}) \dots} - 1 + \frac{1}{2} \right]$$

$$\approx \sum_{\vec{q}, j} k_B T \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{k_B T} \right] \underset{\text{hohe } T}{\approx} \sum_{\vec{q}, j} k_B T = d p N \underline{k_B T}$$

⇒ Gleichverteilungssatz

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = d p N k_B = 3 N k_B$$

$d=3, p=1$

ii) Niedrige Temperaturen

Annahme: Temperatur so tief, dass nur noch akustische Phononen im linearen Dispersionsbereich $\omega = c_s q$ angeregt werden

$$E = E_0 + \sum_{\substack{\vec{q}, s \\ \text{3 akustische Moden}}} \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1} = E_0 + \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int d^3 q \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1}$$

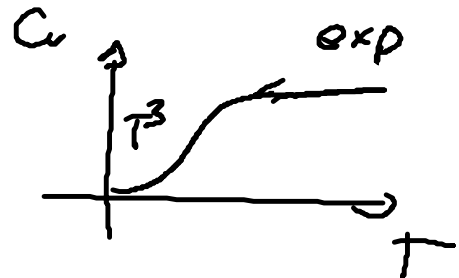
$$= E_0 + \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s)^3} \int d^3 x \frac{x}{e^x - 1} \quad x = \frac{\hbar c_s}{k_B T} \cdot q$$

$$= E_0 + \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar c_s} \underbrace{3 \cdot 4\pi \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}}$$

$$= E_0 + \frac{\pi^2}{10} \frac{V}{(\hbar c_s)^3} (k_B T)^4 \quad \pi^4/15$$

d.h. $E \sim T^4$ in einem 3d-System

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{2\pi^2}{5} \frac{V}{(\hbar c_s)^3} k_B^4 T^3$$

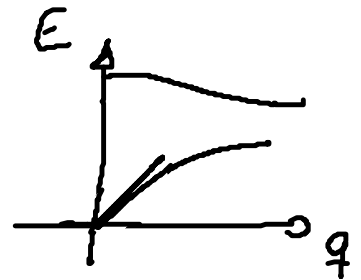


4.3. Debye-Modell

Vereinfachtes Modell, das beide Grenzfälle korrekt beschreibt

Annahme: - lineares Dispersionsgesetz $\omega(q) = c_s q$

- BZ wird durch eine Kugel von Radius q_0 ersetzt



↑
nur akustische Phononen werden berücksichtigt
 q_0 muß so bestimmt werden, dass die Zahl der Zustände der Zahl der Atome entspricht

$$\sum_q 1 = N = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q \quad 1 = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_0} dq q^2 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q_0^3}{3}$$

$$\Rightarrow q_0 = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}} \quad \text{Debye-Wellenzahl}$$

$$E = E_0 + 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|q| \leq q_0} d^3q \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1}$$

$$= E_0 + 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_0} \frac{\hbar c_s q^3}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{q_0} dq \hbar c_s q^3 \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1}$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c_s} \right)^3 k_B \underbrace{\int_0^{x_0} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}}_{\rightarrow 4\pi^4/15} \quad x = \frac{\hbar c_s q}{k_B T}$$

$$x_0 \rightarrow \infty$$

$$x_0 = \frac{\hbar c_s q_0}{k_B T}, \quad T \rightarrow 0$$

$$= \frac{2}{5} \pi^2 V \left(\frac{k_B}{\hbar c_s} \right)^3 \underline{\underline{k_B T^3}} \quad \text{für tiefe Temperaturen}$$

Für hohe Temperaturen entwickelt man den Integranden
 $[x_0 \rightarrow \infty \text{ für } T \rightarrow \infty]$

$$\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \approx \frac{x^4 (1+x)}{(1+x-1)^2} \approx x^2$$

$$C_V = \frac{3V}{(2\pi)^2} \left(\frac{\hbar\omega_T}{\hbar c_s}\right)^3 k_B \int_0^{x_D} dx x^2 = \frac{3V}{2\pi^2} \left(\frac{\hbar\omega_T}{\hbar c_s}\right)^3 k_B \frac{1}{3} x_D^3$$

$$= 3k_B N \quad (\text{klassischer Grenzfall})$$

$\frac{\hbar c_s \omega_D^3}{k_B T}$

Für mittlere Temperaturen muß man die Debye-Funktion

$$\int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{numerisch berechnen}$$

Definition der Debye Temperatur Θ_D und Debye-Frequenz ω_D

$$k_B \Theta_D = \hbar c_s \omega_D = \hbar \omega_D$$

Typische Werte für Debye-Temperatur $\Theta_D = 10^2 - 10^3 \text{ K}$
 $\cong E \sim 10^{-2} \text{ eV}$

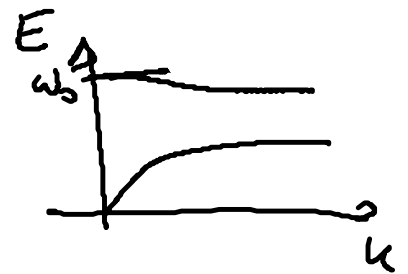
im Vergleich zu Elektronen
 $E \sim 1 \text{ eV}$

[in Übereinstimmung mit
 der Born-Oppenheimer
 Näherung]

4.4 Einstein Modell

Stark vereinfachtes Modell für Gitterschwingungen

Annahme: $\omega_j(\mathbf{q}) = \omega_0$ für alle j, \mathbf{q}



gute Näherung für optische Moden

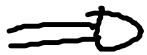
Innere Energie $E = \sum_j \hbar \omega_j(g) \left[\frac{1}{e^{\hbar \omega_j(g)/k_B T} - 1} \right]$

$$= E_0 + 3\rho N \frac{\hbar \omega_0}{e^{\hbar \omega_0/k_B T} - 1}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3\rho N \frac{(\hbar \omega_0)^2}{k_B} \frac{1}{T^2} \frac{e^{\hbar \omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar \omega_0/k_B T} - 1)^2}$$

Für hohe T : $C_V = 3Nk_B$

Für tiefe T : $C_V = 3\rho N \frac{(\hbar \omega_0)^2}{k_B} \underbrace{\frac{1}{T^2} e^{-\hbar \omega_0/k_B T}}_{T \rightarrow \infty: \rightarrow 0}$



Für $T \rightarrow \infty$ sind die Beiträge der akustischen Phononen entscheidend, da akustische Moden leichter besetzt werden können.

