

### 3.2 Zweite Quantisierung der Kristallschwingungen

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

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

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

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

→ Hamiltonfunktion zerfällt in  
Summen von  $3pN$  ungekoppelter,  
harmonischer Oszillatoren.

||  
 $\Pi_j^*(q,t)$

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 ergibt sich Vertauschungsrelationen für die Normalkoordinaten  
[  $u \rightarrow u(q)$ ,  $p \rightarrow p(\pi)$  ]

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

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

Nächster Schritt: Einführung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$b_{qj}^+$ ,  $b_{qj}$  → Formalismus der 2. Quantisierung enthält bereits die Symmetrierelationen bosonischer und fermionischer Felder.

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

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

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

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

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

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

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

↑

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

$-\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}$   
 $\omega_j(\mathbf{q}) = \omega_j(-\mathbf{q})$

Teilchenzahloperator

Nullpunktsenergie

Gitterschwingungen haben eine Nullpunktsenergie  $\frac{1}{2} \hbar \omega_j(\mathbf{q})$   
 $\hat{=}$  Gitterfluktuationen bei  $T=0$

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

Eigenzustände von  $H$  sind Besetzungszustände

$$|n_{\mathbf{q}, j}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\mathbf{q}, j}!}} (b_{\mathbf{q}, j}^\dagger)^{n_{\mathbf{q}, j}} |0\rangle$$

Vakuumzustand

Zustand mit  $n_{\mathbf{q}, j}$  Phononen in Mode  $\omega_j(\mathbf{q})$

Eigenenergie  $E_{\mathbf{q}, j} = n_{\mathbf{q}, j} \hbar \omega_j(\mathbf{q})$

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

$$f_{\mathbf{q}, j} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_j(\mathbf{q}) / k_B T} - 1}$$

Bose-Verteilung  $\Rightarrow$  Überlegungsaufgabe

gum Erwartungswert von  $u_{jm}^\alpha \sim (b_{qj}^+ + b_{qj})$

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

$$\sim \langle b_{qj}^+ \rangle = \sqrt{n_{qj} + 1} \langle n_{q_1 j_1} \dots | n_{q_1 j_1} \dots n_{q_2 j_2} \dots \rangle = 0$$

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 WW

Transformation  
auf Normalkoordinaten

→ Entkopplung

→ Quantisieren

WW-freies Phononensystem

Phonon mit schwacher WW

$$H_{ph-ph} = \frac{1}{3!} \sum_{q_1, q_2, q_3} \Phi_{q_1 q_2 q_3} n_{q_1} n_{q_2} n_{q_3}$$

höhere Taylor-Terme

(Anharmonizitäten des  
Gitters)

Ohne WW  $\sim e^{i\omega_j(q)t}$   
keine Dämpfung

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

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

## 4. Wärmekapazität des Festkörpers

### 4.1 Klassische Beschreibung

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

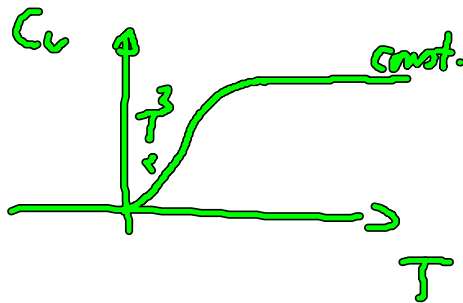
Gleichverteilungsansatz: Jeder Freiheitsgrad eines Systems, dessen verallgemeinerte Koordinaten in  $H$  quadratisch eingeht, gibt einen Beitrag von  $\frac{1}{2} k_B T$  zur Gesamtenergie der G.

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

$$E = \langle H \rangle = \sum_{\{j\}} \pi \omega_j(g) \left( \langle b_{j\uparrow}^\dagger b_{j\uparrow} \rangle + \frac{1}{2} \right)$$

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

# Grenzfallbetrachtung

i) hohe Temperatur (klassischer Grenzfall)

Taylorentwicklung der Exponentialfkt.

$$E = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \left[ \frac{1}{1 + \frac{1}{k_B T} \hbar \omega_j(\mathbf{q})} + \frac{1}{2} \right]$$

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

$\Rightarrow$  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

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

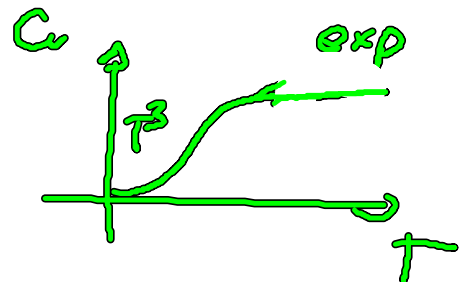
$$= E_0 + \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{q}} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s)^3} \int d^3 x \frac{x}{e^x - 1} \quad x = \frac{\hbar c_s}{k_B T} \cdot q$$

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

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

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

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



### 4.3. Debye-Modell

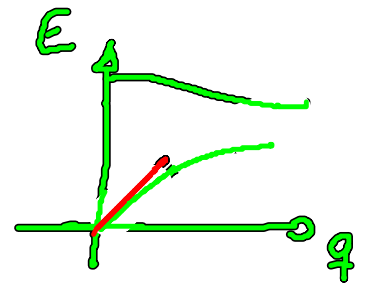
Vereinfachtes Modell, das beide Grenzfälle korrekt beschreibt

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



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

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

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

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

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

$$= \frac{3V}{2\pi^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar \epsilon} \right)^3 \hbar \epsilon \underbrace{\int_0^{x_0} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}}_{\rightarrow 4\pi^6/15} \quad x = \frac{\hbar \epsilon q}{k_B T}$$

$$x_0 \rightarrow \infty$$

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

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

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

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



$$C_V = \frac{3V}{(2\pi)^2} \left(\frac{h\sigma T}{h\epsilon_S}\right)^3 k_B \int_0^{x_D} dx x^2 = \frac{3V}{2\pi^2} \left(\frac{h\sigma T}{h\epsilon_S}\right)^3 k_B \frac{1}{3} x_D^3$$

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

$\frac{1}{3} x_D^3 = \frac{1}{3} \left(\frac{h\epsilon_S q_D}{k_B T}\right)^3$

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  $\Theta_D$  und Debye-Frequenz  $\omega_D$

$$k_B \Theta_D = h\epsilon_S q_D = h\omega_D$$

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

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

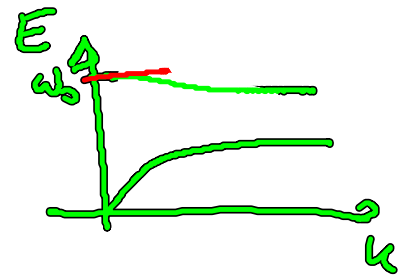
[in Übereinstimmung mit  
 der Born-Oppenheimer  
 Näherung]

#### 4.4 Einstein Modell

Stark vereinfachtes Modell für Gitterschwingungen

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

gute Näherung für optische Moden



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

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

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

Für hohe T:  $C_V = 3Nk_B$

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



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

