Kleiner Fehler im aktuellen Zettel

Aufgabe 6.3

$$e^{-\alpha a^+ a} \, a \, e^{\alpha a^+ a} = e^{-\alpha} a$$

---

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

$$u_{n\mu}^{\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{m_\mu}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j}^{d \cdot p} \sum_{q}^{1.BZ} A_\mu^\alpha(q,j) \, e^{i q \cdot R_n} \, Q_j(q,t)$$

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

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

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

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

$$H = H_{kin} + H_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{n\mu} \sum_{\alpha} m_\mu \left(\dot{u}^\alpha_{n\mu}\right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\mu\alpha \\ n'\mu'\alpha'}} \Phi^{\alpha\alpha'}_{n\mu n'\mu'} u^\alpha_{n\mu} u^{\alpha'}_{n'\mu'}$$

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

einsetzen von $u^\alpha_{n\mu}$

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) Kinetische Energie

$$\frac{1}{2} \sum_{n\mu} \sum_{\alpha} \left(\dot{u}^\alpha_{n\mu}\right)^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_{n\mu} \sum_{\alpha} \sum_{qj} \sum_{q'j'} A^\alpha_\mu(q,j) A^\alpha_\mu(q',j')$$

$$\times\, e^{iqR_n} e^{iq'R_n} \dot{Q}_j(q,t)\, \dot{Q}_{j'}(q',t)$$

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

$A^\alpha_\mu(-q,j) = A^{\alpha\,*}_\mu(q,j)$

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

ii) Potentielle Energie

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha n\mu \\ \alpha' n'\mu'}} \Phi^{\alpha\alpha'}_{n\mu n'\mu'} u^\alpha_{n\mu} u^{\alpha'}_{n'\mu'} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ nn' \\ \mu\mu'}} \frac{1}{\sqrt{m_\mu m_{\mu'}}} \frac{1}{N} \Phi^{\alpha\alpha'}_{n\mu n'\mu'} \sum_{qj} \sum_{q'j'} A^\alpha_\mu(q,j) A^{\alpha'}_{\mu'}(q',j')$$

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

Einsmultiplikation

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ \mu\mu'}} \sum_{qq'} \sum_{jj'} \phi^{\alpha\alpha'}_{\mu\mu'}(q)\, A^{\alpha}_{\mu}(q,j)\, A^{\alpha'}_{\mu'}(q',j)\, Q_j(q,t)\, Q_{j'}(q',t) \sum_{n'} e^{i(q+q')R_{n'}}$$

↑ Fourier-Transformierte $\phi^{\alpha\alpha'}_{\mu\mu'}(q) = \frac{1}{\sqrt{m_\mu m_{\mu'}}} \sum_n \phi^{\alpha\alpha'}_{\mu\mu'}(R_n - R_{n'})\, \underbrace{e^{iq(R_n - R_{n'})}}_{\delta_{q,-q'}}$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\mu'} \sum_{q} \sum_{jj'} Q_j(q,t)\, Q^*_{j'}(q,t) \underbrace{\sum_{\alpha\mu} \phi^{\alpha\alpha'}_{\mu\mu'}(q)\, A^{\alpha}_{\mu}(q,j')}_{\omega_j^2(q)\, A^{\alpha'}_{\mu'}(q)}\, A^{\alpha' *}_{\mu'}(q,j)$$

$$\delta_{jj'}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_q \sum_j Q_j(q,t)\, Q^*_j(q,t)\, \omega_j^2(q)$$

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

der zu Q gehörige kanonisch konjugierte Impuls

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

3.2 Zweite Quantisierung der Kristallschwingungen

Einführung von Operatoren, die $u^{\alpha}_{n\mu}$ und $p^{\alpha}_{n\mu}$ beschreiben, und die Vertauschungsrelationen erfüllen

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

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

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}:

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

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

$$[b_{qj}, b_{q'j'}] = [b_{qj}^+, b_{q'j'}^+] = 0$$

$$[b_{qj}, b_{q'j'}^+] = \delta_{qq'}\delta_{jj'}$$

Übungsaufgabe

Einsetzen in H:

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

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

$$= \frac{1}{4}\sum_{qj} \hbar\omega_j(q)\, 2 \Big[b_{qj}^+ b_{qj} + \underbrace{b_{-qj}\, b_{-qj}^+}_{1 + b_{-qj}^+ b_{-qj}} \Big] \qquad \overset{=0}{}$$

$-q \to q$ mit $\omega_j(q) = \omega_j(-q)$

$$H = \sum_{qj} \hbar\omega_j(q) \Big[\underbrace{b_{qj}^+ b_{qj}}_{\text{Teilchenzahl-Operator}} + \underbrace{\tfrac{1}{2}}_{\text{Nullpunktsenergie}} \Big]$$

Gitterschwingungen haben eine Nullpunktsenergie

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

Energie der Gitterschwingungen ist gequantelt 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 WW-freien Bosonen

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

Eigenzustände zu H sind Besetzungszahlzustände

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

Produktzustände $|n_{q_1 j_1}, n_{q_2 j_2} \dots\rangle$ für alle Moden

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

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

$b^+_{qj}\, b_{qj}$

Herleitung: 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
$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega\beta}$$
$$= e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega\beta} \underbrace{\sum_n \left(e^{-\hbar\omega\beta}\right)^n}_{\text{geometrische Reihe da } e^{-\hbar\omega\beta} < 1}$$
$$= \frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega\beta}}{1-e^{-\hbar\omega\beta}}$$

$$\langle n \rangle = \sum_n p_n\, n = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n}\, n = \cancel{e^{\frac{1}{2}\hbar\omega\beta}}\left(1-e^{-\hbar\omega\beta}\right) \sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}$$

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

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

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

Erwartungswert von $u^\alpha_{n\mu} \sim Q^\alpha_{n\mu} \sim \langle b^+_{-qj} + b_{qj} \rangle$

$$\langle n_{q_1 j_1}, n_{q_2 j_2} \dots \,|\, u^\alpha_{n\mu} \,|\, n_{q_1 j_1}\, n_{q_2 j_2} \dots \rangle$$

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

Im GG ist der Erwartungswert von $u_{\alpha\mu}^{\alpha}$ 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 zeigen im Übungsblatt

Konzept des Quasiteilchens am Beispiel von Phononen

Gitterionen mit starker WW (gekoppelte Schwingung)

$\xrightarrow{\text{Transformation}}$ auf Normalkoordinaten damit Entkopplung

$\rightarrow$ Quasiteilchen WW-freies Phonongas

Phonon mit schwacher WW

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

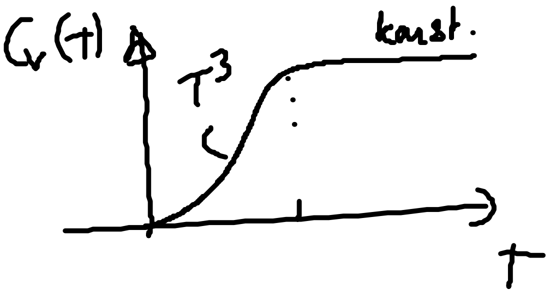
höhe Taylor-Terme (Anharmonizität des Gitters)

$\rightarrow$ 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 $\quad 3 \cdot \underbrace{p \cdot N}_{\text{Zahl der Ionen}}$

xyz

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

Ort, Impuls

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

4.2. Quantenmechanische Beschreibung

Ideales WW-freies Quantengas

Innere Energie des Phononensystems entspricht dem Erwartungswert des Hamilton-Operators

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

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