

In dieser Übungsserie betrachten wir die statistische Thermodynamik von Vibrationen eines Kristallgitters. Dazu betrachten wir ein lineares und ein kubisches Gitter aus Ionen, deren Vibrationen durch ein System von gekoppelten harmonischen Oszillatoren beschrieben und entsprechend quantisiert wird.

1. Betrachte zuerst ein 1-dimensionales lineares Modell, in welchem Ionen der Masse M auf einem linearen Kristallgitter der Länge L mit Gitterabstand a aufgereiht sind, um ihre Ruheposition vibrieren und mit ihren beiden nächsten Nachbarn gekoppelt sind. Die Hamiltonfunktion ist dann durch

$$H = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \left[\frac{p_n^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 (x_{n+1} - x_n - a)^2 \right]$$

gegeben.

- (a) Schreibe die Hamiltonfunktion um, indem du die Verschiebung jedes Ions aus seiner Ruheposition durch $y_n = x_n - na$ beschreibst.

Lösung: Durch $y_{n+1} - y_n = x_{n+1} - x_n - a$ lässt sich die Hamiltonfunktion schreiben als

$$H = T + V = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \left[\frac{p_n^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 (y_{n+1} - y_n)^2 \right]$$

- (b) Führe nun eine Fouriertransformation der Variablen y_n bezüglich des Index n aus,

$$\tilde{y}(k) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} y_n \exp(-ikna).$$

Welche Werte kann k annehmen und wie sieht die inverse Fouriertransformation aus?

Lösung: Da $n \in \mathbb{Z}$ gilt und $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ periodisch ist, erkennt man sofort, dass $\tilde{y}(k + 2\pi/a) = \tilde{y}(k)$. Das heisst \tilde{y} ist 2π -periodisch in $a \cdot k$, und deshalb können wir O.B.d.A. annehmen, dass $k \in (-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$. Dieses Intervall wird in der Literatur als "Brillouin Zone" bezeichnet.

Die inverse Fouriertransformation zu (1b) lautet

$$y_n = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \tilde{y}(k) \exp(ikna).$$

Aus der Realitätsbedingung für die ursprünglichen Variablen y_n und der linearen Unabhängigkeit von $\exp(-ikna)$ folgt, dass gelten muss

$$\tilde{y}(k)^\dagger = \tilde{y}(-k).$$

(c) *Leite die Potentialenergie her,*

$$V = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{1}{2} M \omega_0^2 \hat{k}^2 a^2 \tilde{y}(k)^\dagger \tilde{y}(k),$$

und zeige, dass $\hat{k} = 2/a \sin(ka/2)$ ist.

Lösung: Wir setzen jetzt den inversen Fourierausdruck (1b) für y_n in den Term V für die Potentialenergie in (1a) ein:

$$\begin{aligned} V &= \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{2} M \omega_0^2 (y_{n+1} - y_n)^2 \\ &= \left(\frac{a}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{2} M \omega_0^2 \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk' \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \tilde{y}(k')^\dagger \tilde{y}(k) \\ &\quad \times \sum_{n \in \mathbb{Z}} \{ \exp(ik(n+1)a) - \exp(ikna) \} \{ \exp(-ik'(n+1)a) - \exp(-ik'na) \} \\ &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{1}{2} M \omega_0^2 \hat{k}^2 a^2 \tilde{y}(k)^\dagger \tilde{y}(k). \end{aligned}$$

Im k' -Integral in der zweiten Linie haben wir $k' \rightarrow -k'$ substituiert. Für den letzten Schritt haben wir die Identität

$$\frac{a}{2\pi} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \exp(i(k - k')na) = \delta(k - k'),$$

sowie die Umformung

$$2 - \exp(ika) - \exp(-ika) = 2[1 - \cos(ka)] = \left(2 \sin \frac{ka}{2} \right)^2 \equiv \hat{k}^2 a^2$$

verwendet.

(d) *Leite die Fourier-transformierte kinetische Energie her,*

$$T = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{1}{2M} \tilde{p}(k)^\dagger \tilde{p}(k).$$

Lösung: Wir gehen analog zur Berechnung der Potentialenergie vor. Erst führen wir die Fouriertransformation der Impulse p_n aus,

$$\tilde{p}(k) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} p_n \exp(-ikna), \quad \Leftrightarrow \quad p_n = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \tilde{p}(k) \exp(ikna),$$

wobei wie oben $\tilde{p}(k)^\dagger = \tilde{p}(-k)$ gilt. Damit lässt sich die kinetische Energie schreiben als

$$\begin{aligned} T &= \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{p_n^2}{2M} \\ &= \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk' \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{1}{2M} \tilde{p}(k')^\dagger \tilde{p}(k) \sum_{n \in \mathbb{Z}} \exp(i(k-k')na) \\ &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{1}{2M} \tilde{p}(k)^\dagger \tilde{p}(k). \end{aligned}$$

- (e) Zeige, dass die Hamiltonfunktion nun eine Menge von entkoppelten harmonischen Oszillatoren (einen für jede Wellenzahl k) mit einer k -abhängigen Frequenz

$$\omega(k) = \omega_0 |\hat{k}| a = 2\omega_0 |\sin(ka/2)|$$

beschreibt.

Lösung: Der Hamiltonoperator lässt sich im Frequenzraum nun schreiben als

$$H = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \left[\frac{1}{2M} \tilde{p}(k)^\dagger \tilde{p}(k) + \frac{M\omega_0^2}{2} (\hat{k}a)^2 \tilde{y}(k)^\dagger \tilde{y}(k) \right],$$

wobei $\hat{k} = 2 |\sin \frac{ka}{2}|$ stets gilt. Für jeden Wert von k können wir die Leiteroperatoren

$$\begin{aligned} a(k) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathcal{N}(k) \tilde{y}(k) + \frac{i\tilde{p}(k)}{\mathcal{N}(k)\hbar} \right), \\ a(k)^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathcal{N}(k) \tilde{y}(k)^\dagger - \frac{i\tilde{p}(k)^\dagger}{\mathcal{N}(k)\hbar} \right), \end{aligned}$$

definieren, mit der Normierung

$$\mathcal{N}(k) = \sqrt{\frac{2\omega_0 |\sin(ka/2)| M}{\hbar}} = \sqrt{\frac{M\omega(k)}{\hbar}}.$$

Hier stellt $\omega(k)$ offensichtlich einen Frequenzparameter dar für eine harmonischen Oszillator dar. Beachte, dass $\omega(k)$ exakt mit Dispersionsrelation in der Aufgabenstellung übereinstimmt.

Die Rücktransformation lautet

$$\tilde{y}(k) = \sqrt{\frac{1}{2\mathcal{N}(k)}} \left(a(k) + a(k)^\dagger \right), \quad \tilde{p}(k) = -i\sqrt{\frac{\mathcal{N}(k)}{2}} \left(a(k) - a(k)^\dagger \right).$$

Für die Koordinaten auf dem Gitter gelten die üblichen kanonischen Kommutationsrelationen, nämlich

$$[y_n, y_m] = 0, \quad [p_n, p_m] = 0, \quad [y_n, p_m] = i\hbar\delta_{nm}.$$

Nach einer Fouriertransformationen führt dies zu der kanonischen Kommutationsrelation zwischen den Fouriertransformierten,

$$\begin{aligned} [\tilde{y}(k), \tilde{p}(-k)] &= \sum_{n,m \in \mathbb{Z}} [y_n, p_m] \exp(-ikna + ik'ma) \\ &= i\hbar \sum_{n \in \mathbb{Z}} \exp(i(k-k')na) = i\hbar \frac{2\pi}{a} \delta(k-k'), \end{aligned}$$

Dies führt schliesslich zu den Kommutationsrelationen für die Leiteroperatoren,

$$[a(k), a(k')^\dagger] = \frac{2\pi}{a} \delta(k-k'), \quad [a(k), a(k')] = [a(k)^\dagger, a(k')^\dagger] = 0.$$

Die Anzahl von Ionen N im Gitter wird mithilfe der Delta-Funktion bestimmt und lautet

$$\frac{\delta(k)}{a/2\pi} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \exp(-ikna), \Rightarrow [a(k), a(-k)^\dagger] = \frac{\delta(0)}{a/2\pi} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} 1 = N,$$

wobei a der Gitterabstand ist. Beachte, dass die Anzahl der Ionen im thermodynamischen Limes $L \rightarrow \infty$ eigentlich unendlich ist, da $L = Na$.

Somit lässt sich der Hamiltonoperator im Fourierraum in der Basis der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $a(k), a(k)^\dagger$ schreiben als

$$\begin{aligned} H &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \hbar\omega(k) \left(a(k)^\dagger a(k) + \frac{1}{2} [a(k), a(-k)^\dagger] \right) \\ &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \hbar\omega(k) a(k)^\dagger a(k) + \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \hbar\omega(k) \frac{N}{2} \\ &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \hbar\omega(k) \left(a(k)^\dagger a(k) + \frac{N}{2} \right) \\ &\equiv \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \hbar\omega(k) \left(n(k) + \frac{N}{2} \right). \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir den Besetzungszahloperator $n(k)$ für die k -te Mode eingeführt,

$$n(k) = a(k)^\dagger a(k),$$

welcher die Anzahl der Anregungen (Phononen) in dieser Mode angibt. Der zweite Term des Hamiltonoperators kann mit einer konstanten (unendlichen)

Nullpunktsenergie E_0 identifiziert werden:

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{\hbar a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk \omega(k) n(k) + \frac{N}{2} \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk \hbar \omega(k) \\
 &= \frac{\hbar a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk \omega(k) n(k) + N \hbar \omega_0 \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk |\sin(ka/2)| \\
 &= \frac{\hbar a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk \omega(k) n(k) + \frac{2}{\pi} N \hbar \omega_0 \equiv \frac{\hbar a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk \omega(k) n(k) + E_0 .
 \end{aligned}$$

Die Nullpunktsenergie ist physikalisch irrelevant, da nur Energiedifferenzen tatsächlich messbar sind.

Betrachtet man die endgültige Form des Hamiltonoperators, so stellt man fest, dass er eine (unendliche) Menge von entkoppelten harmonischen Oszillatoren beinhaltet, nämlich je einen für jede Wellenzahl k .

- (f) *Die quantisierten Anregungen dieser Oszillatoren werden Phononen genannt. Die entsprechenden Anregungsquanten sind $E(k) = \hbar \omega(k)$, wobei die Grundzustandsenergie wie bei den Photonen ignoriert wird, da sie nur eine konstante Energieverschiebung darstellt. Bestimme die Dispersionsrelation für $k \rightarrow 0$ und berechne die Phononengeschwindigkeit in Analogie zur Lichtgeschwindigkeit bei Photonen.*

Lösung: In der hergeleiteten Form des Hamiltonoperators ignorieren wir die konstante Verschiebung $E_{T=0}$ der Nullpunktsenergie¹ und lesen die Dispersionsrelation für Phononen ab,

$$E(k) = \hbar \omega(k) = 2\hbar \omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \xrightarrow{k \rightarrow 0} \hbar c |k| .$$

Diese führt im Limes kleiner Impulse ähnlich wie bei Photonen zu einer linearen Impulsabhängigkeit, wobei die Konstante $c = \omega_0 a$ aber nicht der Lichtgeschwindigkeit, sondern der Schallgeschwindigkeit im Ionengitter entspricht, also vom Medium abhängig ist. Im Gegensatz zu Photonen wird die Energie-Impuls Dispersionsrelation für Phononen bei grossen Impulsen am Rand der Brillouinzone flach. Im Allgemeinen ist die Schallgeschwindigkeit k -abhängig und gegeben als

$$c(k) = \frac{dE}{dp} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \omega_0 a \cos \frac{ka}{2}$$

- (g) *Die Zustandssumme faktorisiert in ein Produkt von Zustandssummen für jeden Oszillator. Berechne die Zustandssumme für einen einzelnen Oszillator und daraus seine mittlere Energie.*

¹Dies lässt sich formal durch eine Regularisierung mithilfe der ζ -Funktion beweisen. Die divergierende Summe in wird nämlich regularisiert als $\sum_{n \in \mathbb{Z}} 1 = 2 \sum_{n=1}^{\infty} 1 + 1 = 2\zeta(0) + 1 = 2(-1/2) + 1 = 0$.

Lösung: Wir arbeiten im kanonischen Ensemble. Wie bei Photonen faktorisiert die Zustandssumme, da das grosskanonische und kanonische Ensemble insgeheim identisch sind (weil wiederum wegen der nicht fixen Anzahl Phononen $\mu = 0$ gilt), deshalb gilt

$$Z = \prod_k Z(k),$$

wobei die kanonische Zustandssumme einer einzelnen Mode gegeben ist durch

$$Z(k) = \sum_{n(k)=0}^{\infty} \exp(-\beta n(k)E(k)) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta E(k))}.$$

Daraus lässt sich die mittlere Energie einer einzelnen oszillierenden Mode berechnen,

$$\langle n(k)E(k) \rangle = -\frac{\partial \log Z(k)}{\partial \beta} = \frac{E(k)}{\exp(\beta E(k)) - 1}.$$

- (h) *Bestimme die Ausdrücke für die mittlere Energiedichte und die spezifische Wärmekapazität des ganzen Systems im thermodynamischen Limes $L \rightarrow \infty$ und werte sie numerisch in einer Figur aus.*

Lösung: Im thermodynamischen Limes $L \rightarrow \infty$ beträgt die mittlere Energie des ganzen Systems

$$\begin{aligned} \rho = \frac{\langle E \rangle}{L} &= \frac{1}{L} \sum_k \langle n(k)E(k) \rangle \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{L} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)} \langle n(k)E(k) \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \langle n(k)E(k) \rangle, \end{aligned}$$

mit $\langle n(k)E(k) \rangle$ wie in (1g) berechnet. Die spezifische Wärmekapazität des ganzen Systems lautet dann

$$c_V = \frac{C_V}{L} = \frac{1}{L} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{1}{2\pi k_B T^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{E(k)^2 \exp(\beta E(k))}{[\exp(\beta E(k)) - 1]^2}.$$

Im Gegensatz zu den Photonen, für welche obige Integrale das Stefan-Boltzmann Gesetz und die entsprechende Wärmekapazität reproduzieren, können die Integrale für die Phononen nicht analytisch berechnet werden.

Für die numerische Auswertung drücken wir alle dimensionsvollen Grössen in einer für das System typischen Einheit aus. Eine solche Einheit ist zum Beispiel durch die maximal erreichbare Energie E_D am Rand der Brillouinzone gegeben, $E_D = E(k = \pi/a) = 2\hbar\omega_0$. Damit erhalten wir für die Energiedichte den dimensionslosen Ausdruck

$$a \cdot \rho / E_D = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{|\sin ka/2|}{\exp(\beta E_D |\sin ka/2|) - 1},$$

welchen wir nun als Funktion der dimensionslosen Temperatur $x = \beta E_D = 2\hbar\omega_0/k_B T$ berechnen und grafisch darstellen können. Um sie graphisch darstellen zu können, lohnt es sich, noch die Variablentransformation $\kappa = ka/2$ durchzuführen,

$$\begin{aligned} a \cdot \rho / E_D &= \frac{a}{2\pi} \frac{2}{a} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\kappa \frac{|\sin \kappa|}{\exp(x|\sin \kappa|) - 1} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\kappa \frac{|\sin \kappa|}{\exp(x|\sin \kappa|) - 1}, \quad x = \beta E_D. \end{aligned}$$

Für die spezifische Wärmekapazität erhalten wir analog

$$\begin{aligned} a \cdot c_V / k_B &= a \frac{\beta^2 E_D^2}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{|\sin ka/2|^2 \exp(\beta E_D |\sin ka/2|)}{[\exp(\beta E_D |\sin ka/2|) - 1]^2} \\ &= a \frac{\beta^2 E_D^2}{2\pi} \frac{2}{a} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\kappa \frac{|\sin \kappa|^2 \exp(x|\sin \kappa|)}{[\exp(x|\sin \kappa|) - 1]^2} \\ &= \frac{\beta^2 E_D^2}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\kappa \frac{|\sin \kappa|^2 \exp(x|\sin \kappa|)}{[\exp(x|\sin \kappa|) - 1]^2}. \end{aligned}$$

als Funktion von $x = \beta E_D$.

- (i) *Berechne nun die beiden Ausdrücke bei sehr tiefen Temperaturen, für welche die Dispersionsrelation durch $E(k) = \hbar|k|c$ mit $k \in \{-\infty, \infty\}$ angenähert werden kann, und vergleiche sie mit den numerischen Ausdrücken in Aufgabe 1h.*

Lösung: Wenn $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$ ist, sind höhere Energiezustände mit $\beta E(k) \gg 1$ exponentiell unterdrückt. Einerseits bedeutet dies, dass das Impulsintegral bis $k \in (-\infty, \infty)$ aufgespannt werden darf (Korrekturen sind ebenfalls exponentiell unterdrückt). Andererseits wird dieses Integral von Beiträgen bei niedrigen Energien dominiert, d.h. im Bereich $k \rightarrow 0$. Daher ist eine lineare Approximation sinnvoll, $E(k) \approx \hbar|k|c$, mit $c = \omega_0 a$ und $E_D = 2\hbar\omega_0 = \frac{2\hbar}{a}c$. In diesem Limes berechnen wir (wir transformieren wiederum $\kappa = ka/2$)

$$\begin{aligned} a \cdot \rho &\approx \frac{a}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{\hbar kc}{\exp(\beta \hbar kc) - 1} \\ &= \frac{a}{\pi} \int_0^{\infty} dk \frac{\hbar k \omega_0 a}{\exp(\beta \hbar k \omega_0 a) - 1} \\ &= \frac{2E_D}{\pi} \int_0^{\infty} d\kappa \frac{\kappa}{\exp(\beta E_D \kappa) - 1} \\ &= \frac{2E_D}{\pi} \frac{\pi^2}{6(E_D \beta)^2} = E_D \frac{\pi}{3} \frac{1}{(E_D \beta)^2} = \frac{2\hbar c}{a\pi} \frac{\pi^2 a^2}{3(2\hbar c \beta)^2} = \frac{\pi k_B^2 T^2}{6\hbar c}, \end{aligned}$$

was zu vergleichen ist mit dem Stefan-Boltzmann Gesetz für die Photonen. Es eignet sich die Funktion $a \cdot \rho / E_D = \frac{\pi}{3} \frac{1}{(E_D \beta)^2}$ mit dem exakten Resultat zu vergleichen. Die dazugehörige spezifische Wärmekapazität beträgt dann

$$a \cdot c_V / k_B = a \frac{\partial \rho}{\partial k_B T} \approx \frac{\partial \rho}{\partial k_B T} \frac{\pi}{3} \frac{(k_B T)^2}{E_D} = \frac{2\pi}{3} \frac{1}{E_D \beta} = \frac{\pi k_B T}{3\hbar c}.$$

Beide Ausdrücke können nun wie in Aufgabe 1h in Einheiten von E_D ausgedrückt und grafisch dargestellt werden.

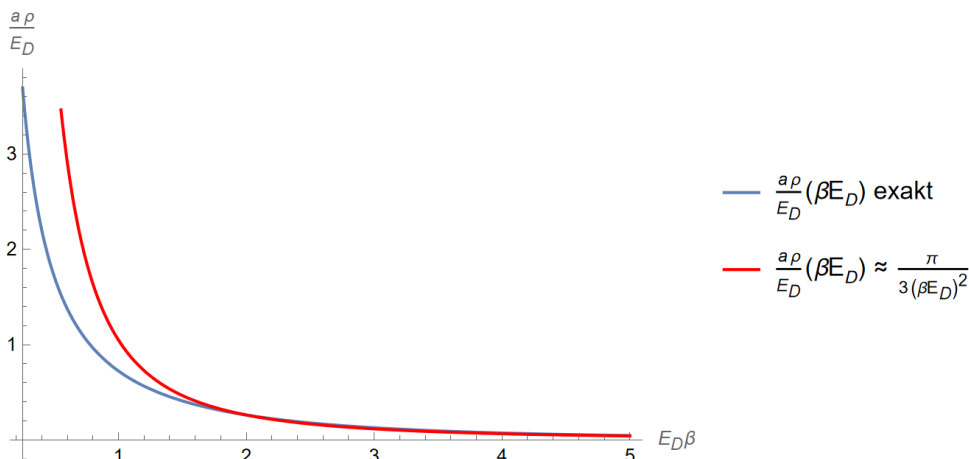


Abbildung 1: Energie $\frac{a\rho}{E_D}$ exakt (blau) und für kleine T (rot), a ist der Gitterabstand.

- (j) Berechne schliesslich noch die Wärmekapazität bei sehr hohen Temperaturen (was bedeutet das?) und vergleiche sie mit den Resultaten in 1h und 1i.

Lösung: Bei sehr hohen Temperaturen ist zu erwarten, dass Phononen ein völlig unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu Photonen aufzeigen, da ihre Energie stärker von einer linearen Dispersionsrelation abweicht. Zudem dürfen Korrekturen wegen des endlichen Integrationsintervalls $|k| \leq \pi/a$ nicht mehr vernachlässigt werden.

Spätestens wenn die höchst mögliche Frequenz in (1f) angeregt wird, d.h. wenn die Temperatur die Ordnung der Debye Temperatur $T_D = \frac{E_D}{k_B} = \frac{2\hbar\omega_0}{k_B}$ erreicht, sollten Abweichungen von den Näherungsformeln deutlich zu sehen sein.

In dem Hochtemperatur-Limes $T \gg T_D$ erhalten wir $\exp(\beta E(k)) - 1 \approx \beta E(k)$, sodass die spezifische Wärmekapazität die Form

$$\begin{aligned} a \cdot c_V / k_B &\approx \frac{a}{k_B} \frac{1}{2\pi k_B T^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{E(k)^2 (1 + \mathcal{O}(\beta))}{[\beta E(k)]^2 + \mathcal{O}(\beta^3)} \\ &= \frac{a}{2\pi (k_B T)^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{1}{\beta^2} = 1, \end{aligned}$$

annimmt und sich im Limes sehr hoher Temperaturen asymptotisch an einen konstanten Wert annähert.

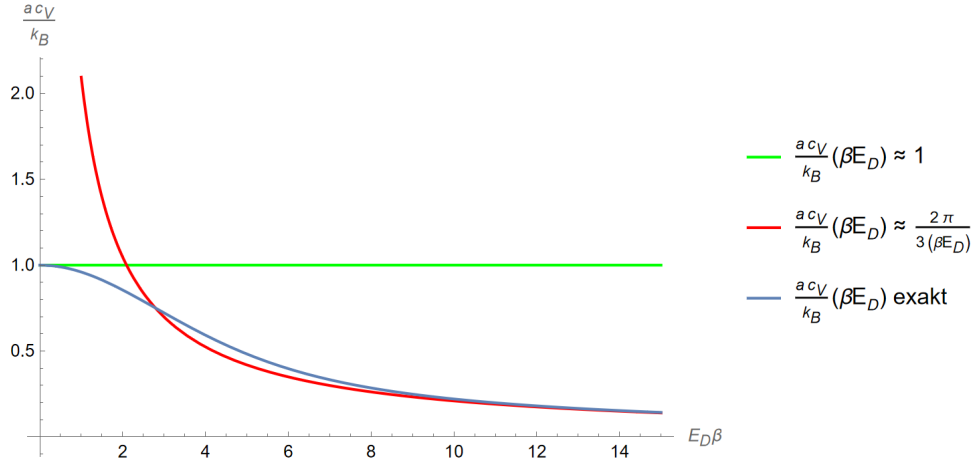


Abbildung 2: Spezifische Wärme $\frac{a \cdot c_V}{k_B}$ exakt (blau) für grosse T (grün) und kleine T (rot), a ist der Gitterabstand.

2. Die Vibrationen in einem 3-dimensionalen Kristallgitter können in erster Näherung analog zu Aufgabe 1 beschrieben werden.

(a) Welche Änderungen erfährt die Hamiltonfunktion in der Orts- und Impulsdarstellung?

Lösung: Wieder werden nur Nächst-Nachbar-Wechselwirkungen berücksichtigt. Der Hamiltonoperator auf dem dreidimensionalen Gitter lautet jetzt

$$H = \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \left[\frac{1}{2M} \vec{p}_{\vec{n}}^2 + \frac{1}{2} M \omega_0^2 \sum_{i=1,2,3} (\vec{y}_{\vec{n}+\vec{i}} - \vec{y}_{\vec{n}})^2 \right],$$

mit Gitterkoordinaten

$$\vec{y}_{\vec{n}} = \vec{x}_{\vec{n}} - \vec{n}a$$

und dem Einheitsvektor \vec{i} in der i -ten Richtung.

Die diskrete Fouriertransformation lautet in 3D

$$\tilde{y}_j(\vec{k}) = \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} (y_{\vec{n}})_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{n}a) \quad , \quad j = 1, 2, 3,$$

mit der inversen Transformation

$$(y_{\vec{n}})_j = \left(\frac{a}{2\pi} \right)^3 \int_B d^3k \tilde{y}_j(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{n}a) \quad , \quad j = 1, 2, 3,$$

und der dreidimensionalen Brillouin Zone $B = \prod_{i=1}^3 \otimes (-\pi/a, \pi/a]$.

(b) *Wie sieht die Dispersionsrelation aus?*

Lösung: Durch Verwendung der Identität

$$\left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{n}a) = \delta^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}') ,$$

sowie von

$$2 - \exp(ik_i a) - \exp(-ik_i a) = 2[1 - \cos(k_i a)] = \left(2 \sin \frac{k_i a}{2}\right)^2 \equiv \hat{k}_i^2 a^2 ,$$

schreiben wir wie vorher die Potentialenergie um,

$$\begin{aligned} V &= \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{2} M \omega_0^2 \sum_{i=1,2,3} (\vec{y}_{\vec{n}+\vec{i}} - \vec{y}_{\vec{n}})^2 \\ &= \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \int_B d^3k \frac{1}{2} M \omega_0^2 \sum_{i=1,2,3} \hat{k}_i^2 a^2 \sum_{j=1,2,3} \tilde{y}_j(\vec{k})^\dagger y_j(\vec{k}) . \end{aligned}$$

Daraus lesen wir die Dispersionsrelation von Phononen in 3D ab,

$$E(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k}) = \hbar\omega_0 a \sqrt{\sum_{i=1,2,3} \hat{k}_i^2} = 2\hbar\omega_0 \sqrt{\sum_{i=1,2,3} \sin^2 \frac{k_i a}{2}} .$$

(c) *Welche Form hat der Hamiltonoperator des quantisierten Systems?*

Lösung: Wenden wir noch eine Fouriertransformation für die Impulse $\vec{p}_{\vec{n}}$ an, wie in (2a), somit gelangen wir zum Hamiltonoperator im Frequenzraum,

$$\begin{aligned} H &= \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \int_B d^3k \sum_{j=1,2,3} \left[\frac{1}{2M} \tilde{p}_j(\vec{k})^\dagger \tilde{p}_j(\vec{k}) + \frac{1}{2} M \omega_0^2 \hat{k}^2 a^2 \tilde{y}_j(\vec{k})^\dagger \tilde{y}_j(\vec{k}) \right] \\ &= \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \int_B d^3k \hbar\omega(\vec{k}) \sum_{j=1,2,3} \left(n_j(\vec{k}) + \frac{N}{2} \right) . \end{aligned}$$

Der Zahlenoperator wurde eingeführt als Verallgemeinerung von (1e),

$$n_j(\vec{k}) = a_j(\vec{k})^\dagger a_j(\vec{k}) ,$$

für Phononen mit Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ und Polarisationsrichtung $j = 1, 2, 3$.

Die Leiteroperatoren in 3D sind auch als Verallgemeinerung aus den entsprechenden Relationen (1e) in 1D einzuführen,

$$a_j(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(\vec{k}) \tilde{y}_j(\vec{k}) + \frac{i\tilde{p}_j(\vec{k})}{\alpha(\vec{k})\hbar} \right) , \quad a_j(\vec{k})^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(\vec{k}) \tilde{y}_j(\vec{k})^\dagger - \frac{i\tilde{p}_j(\vec{k})^\dagger}{\alpha(\vec{k})\hbar} \right) ,$$

zusammen mit den Kommutatoren

$$[a_i(\vec{k}), a_j(\vec{k}')^\dagger] = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \delta^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}') \delta_{ij} , \quad [a_i(\vec{k}), a_j(\vec{k}')] = [a_i(\vec{k})^\dagger, a_j(\vec{k}')^\dagger] = 0 .$$

(d) Wiederhole Aufgabe 1g für den 3-dimensionalen Fall.

Lösung: Die Zustandssumme lässt sich zerlegen als

$$Z = \prod_{j=1,2,3} \prod_{\vec{k}} Z(\vec{k}) ,$$

wobei die einzelne oszillierende Mode die Zustandssumme

$$Z(\vec{k}) = \sum_{n(\vec{k})=0}^{\infty} \exp(-\beta n(\vec{k})E(\vec{k})) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta E(\vec{k}))}$$

besitzt. Daraus berechnet sich die mittlere Energie einer Mode

$$\langle n(\vec{k})E(\vec{k}) \rangle = -\frac{\partial \log Z(\vec{k})}{\partial \beta} = \frac{E(\vec{k})}{\exp(\beta E(\vec{k})) - 1} ,$$

sodass die gesamte mittlere Energie im thermodynamischen Limes durch

$$\rho = \frac{\langle E \rangle}{L^3} = \frac{3}{L^3} \sum_{\vec{k}} \langle n(\vec{k})E(\vec{k}) \rangle \quad \rightarrow \quad \frac{3}{(2\pi)^3} \int_B d^3k \langle n(\vec{k})E(\vec{k}) \rangle ,$$

gegeben ist, wobei der Faktor 3 wegen der drei möglichen Polarisierungen des Phonons entsteht. Dementsprechend beträgt die spezifische Wärmekapazität

$$c_V = \frac{C_V}{L^3} = \frac{3}{L^3} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{3}{(2\pi)^3 k_B T^2} \int_B d^3k \frac{E(\vec{k})^2 \exp(\beta E(\vec{k}))}{[\exp(\beta E(\vec{k})) - 1]^2} .$$

(e) Schreibe wiederum die Ausdrücke für die Energiedichte und die spezifische Wärmekapazität auf und berechne die Integrale explizit für tiefe Temperaturen. Inwiefern unterscheidet sich die Energiedichte vom Stefan-Boltzmann-Gesetz?

Lösung: Bei niedrigeren Temperaturen approximieren wir (2b) durch $E(\vec{k}) \approx \hbar|\vec{k}|c$ mit wieder $c = \omega_0 a$ und lassen die Integrationsgrenzen bis unendlich laufen, d.h. wir erweitern die endliche Region B effektiv auf ganz \mathbb{R}^3 . Somit erhalten wir die Energiedichte

$$\rho = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{\infty} d|\vec{k}| |\vec{k}|^2 \frac{\hbar|\vec{k}|c}{\exp(\beta\hbar|\vec{k}|c) - 1} = \frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{10\hbar^3 c^3} .$$

Bis auf einen Faktor 3/2 wegen der drei Polarisationsrichtungen der Phononen, im Gegensatz zu den zwei Polarisationsrichtungen der Photonen, reproduziert dies das Stefan-Boltzmann Gesetz. Die dazugehörige spezifische Wärmekapazität lautet

$$c_V = \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{2\pi^2 k_B^4 T^3}{5\hbar^3 c^3} .$$

(f) *Berechne schliesslich noch die spezifische Wärmekapazität für sehr hohe Temperaturen.*

Lösung: Wie auch in einer Dimension müssen die Effekte der exakten Dispersionsrelation (2b) sowie von der endlichen Brillouin-Zone bei höheren Temperaturen berücksichtigt werden. Oberhalb der Debye Temperatur $T \gg T_D$, wo $\exp(\beta E(\vec{k})) - 1 \approx \beta E(\vec{k})$, nimmt die spezifische Wärmekapazität,

$$c_V = \frac{3}{(2\pi)^3 k_B T^2} \int_B d^3k \frac{1}{\beta^2} = \frac{3k_B}{a^3},$$

einen konstanten Wert an. Die Tatsache, dass die spezifische Wärmekapazität bei genügend hohen Temperaturen einen T -unabhängigen Wert erreicht, ist in der Literatur unter dem Namen “Dulong-Petit Gesetz” bekannt.

Bemerkungen:

- *Um die thermische Expansion eines Kristallgitter zu beschreiben, müssen anharmonische Korrekturen zum harmonischen Oszillatorpotentials betrachtet werden. Mit diesen Korrekturen können Wechselwirkungen zwischen den Phononen berücksichtigt werden.*
- *In reellen Festkörpern haben die transversalen und longitudinalen Phononen in der Regel unterschiedliche Dispersionsrelationen.*