3 Gitterschwingungen (Phononen)

3.1 Harmonische Näherung

Betrachte den ionischen Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \sum_{\ell=1}^{N} \frac{\hat{\vec{p}}_\ell^{\,2}}{2M_\ell} + V_{eff}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$$

für kleine Auslenkungen $\vec{u}$ um eine Gleichgewichtslage:

$$\vec{R}_\ell = \vec{R}_\ell^{(0)} + \vec{u}_\ell \qquad [\equiv (R_{11}, R_{12}, \dots, R_{1d}, R_{21}, \dots, R_{Nd})]$$

Für die Entwicklung gilt wegen $\left.\frac{\partial V}{\partial R_{\ell\alpha}}\right|_{\vec{R}^{(0)}} = 0 \;\forall \ell, \alpha$

$$V_{eff}(\vec{R}) = V(\vec{R}^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{\ell, m, \alpha, \beta} \phi_{\ell\alpha, m\beta}\, u_{\ell\alpha}\, u_{m\beta} + \dots$$

mit der positiv semidefiniten Matrix

$$\phi_{\ell\alpha, m\beta} = \left.\frac{\partial^2 V}{\partial R_{\ell\alpha}\, \partial R_{m\beta}}\right|_{R^{(0)}}$$

In harmonischer Näherung lautet der Hamilton-Operator also: $\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\vec{p}} \cdot M_D^{-1} \hat{\vec{p}} + \frac{1}{2} \vec{u} \cdot \phi \vec{u}$ mit dem

Massentensor $M_D = \begin{pmatrix} M_1 \mathbb{1}_d & 0_d & & \\ 0_d & M_2 \mathbb{1}_d & & \\ & & \ddots & \\ & & & M_N \mathbb{1}_d \end{pmatrix}$

Zur Elimination des Massentensors reskalieren wir (kanonische Transformation): $\tilde{u}_{\ell\alpha} = \sqrt{M_\ell}\, u_{\ell\alpha}$; $\tilde{p}_{\ell\alpha} = \frac{p_{\ell\alpha}}{\sqrt{M_\ell}}$

und erhalten

$$\boxed{H_{harm} = \frac{1}{2}|\vec{\tilde{p}}|^2 + \frac{1}{2}\vec{\tilde{u}}\cdot D\,\vec{u}}$$

mit der dynamischen Matrix $D_{\ell\alpha,m\beta} = \frac{\phi_{\ell\alpha,m\beta}}{\sqrt{M_\ell}\sqrt{M_m}}$

D ist (wie ϕ) eine symmetrische (positiv semidefinite) Matrix und kann daher mittels einer orthogonalen (oder unitären) $dN \times dN$-Matrix C diagonalisiert werden:

$C^* C = 1$

$$C\,D\,C^T = \Omega = \mathrm{diag}(\omega_1^2, \ldots, \omega_{Nd}^2)$$

In den transformierten Koordinaten $\vec{\bar{p}} = C\vec{\tilde{p}}$; $\vec{\bar{u}} = C\vec{\tilde{u}}$ ist der Hamilton-Operator also diagonal:

$$H_{harm} = \frac{1}{2}\left(|\vec{\bar{p}}|^2 + \vec{\bar{u}}\cdot\Omega\,\vec{\bar{u}}\right) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Nd}\left(\bar{p}_i^2 + \omega_i^2\bar{u}_i^2\right)$$

Problem: Diagonalisierung i. A. schwierig/unmöglich

Lösung: Nutze Translationsinvarianz des Festkörper-kristalls mit Ansatz ebener Wellen:

$$u_{\vec{n}\mu\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu}}\, w_{\vec{q}\mu\alpha}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_{\vec{n}}^{(0)} - \omega t}$$

Gitter-vektor

Atom in EZ

Richtung der Auslenkung

27 Frage: Wieso ist klassischer Ansatz relevant?

Exkurs: Ehrenfest - Theorem

Betrachte die Zeitentwicklung eines Operators $\hat{O}$ im Heisenberg - Bild: $O(t) = e^{iHt/\hbar} O e^{-iHt/\hbar}$

$$\rightsquigarrow \frac{d}{dt}\hat{O} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{O}] + \frac{\partial \hat{O}}{\partial t}$$

Bilde Erwartungswerte: $\frac{d}{dt}\langle\hat{O}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{O}]\rangle + \langle\frac{\partial\hat{O}}{\partial t}\rangle$

Anwendung auf Orts- und Impulsoperatoren, der Einfachheit halber für $H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)$:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle i\hbar\vec{\nabla}V(x)\rangle = -\langle\vec{\nabla}V\rangle$$

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{x}\rangle = \frac{i}{\hbar}\frac{1}{2m}\langle[\vec{p}^{\,2},\vec{x}]\rangle = \frac{1}{m}\langle\vec{p}\rangle$$

$$\rightsquigarrow \quad m\frac{d^2}{dt^2}\langle x\rangle = -\langle\vec{\nabla}V(\vec{x})\rangle = \langle\vec{F}(\vec{x})\rangle \overset{\text{i.A.}}{\neq} \vec{F}(\langle\vec{x}\rangle)$$

Wann gelten klassische Bewegungsgleichungen für die Mittelwerte?

$$\langle F_\alpha(\vec{x})\rangle = \langle F_\alpha(\langle\vec{x}\rangle) + \vec{\nabla}F_\alpha(\langle\vec{x}\rangle)\cdot(\vec{x}-\langle\vec{x}\rangle) + \frac{1}{2}\Delta\vec{x}\cdot\frac{\partial^2 F_\alpha}{\partial x_i \partial x_j}(\langle x\rangle)\,\Delta\vec{x} + \dots\rangle$$

$$= F_\alpha(\langle\vec{x}\rangle) + \vec{\nabla}F_\alpha(\langle\vec{x}\rangle)\cdot\underbrace{\langle\vec{x}-\langle\vec{x}\rangle\rangle}_{=0} + \quad ''$$

Die klassischen Bew.gl. gelten also genau dann, falls

$$F_\alpha(\vec{x}) = F_\alpha^{(0)} + \vec{k}_\alpha\cdot\vec{x},$$

also für $\underbrace{\text{freie Teilchen und}}_{\text{konstante Kraft}}$ harmonischen Oszillator!