

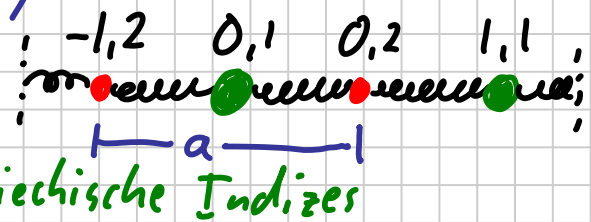
Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel

06.12.2010

3.7 Die harmonische Kette mit 2-atomiger Basis

Als Beispiel für ein nicht-Bravais-Gitter betrachten wir nun eine 1-dimensionale Anordnung von $2N$ Atomen, die abwechselnd die Massen M_1 und M_2 haben und jeweils harmonisch (Federkonstante k) mit ihren Nachbarn gekoppelt sind. Koordinaten:

$$\vec{R}_{i\mu} = \vec{R}_{i0} + \vec{R}_\mu + \vec{u}_{i\mu};$$


$$\vec{R}_{i0} = ia \hat{e}_x; \vec{R}_1 = \vec{0}; \vec{R}_2 = \frac{a}{2} \hat{e}_x; \vec{u}_{i\mu} = u_{i\mu} \hat{e}_x$$

$$\text{Hamilton-Operator: } \hat{H} = \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=1}^2 \frac{\hat{p}_{i\mu}^2}{2M_\mu} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\rho,\sigma} u_{i\rho} B_{i\rho,j\sigma} u_{j\sigma}$$

$$\text{mit } B_{i\rho,j\sigma} = k \left\{ \delta_{ij}^* [2\delta_{\rho\sigma} - (\delta_{\rho,\sigma-1} + \delta_{\rho,\sigma+1})] - (\delta_{i,j-1}^* \delta_{\rho,\sigma+1} + \delta_{i,j+1}^* \delta_{\rho,\sigma-1}) \right\}$$

Hierbei wurden durch die periodisch fortgesetzte Delta-Funktion δ_{ij}^* entsprechende Randbedingungen definiert.

$$\text{Die kanonische Transformation } \hat{p}'_{i\rho} = \frac{\hat{p}_{i\rho}}{\sqrt{M_\rho}}; u'_{i\rho} = \sqrt{M_\rho} u_{i\rho}$$

liefert $\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i\rho} \hat{p}_{i\rho}^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\rho\sigma} u_{i\rho} B'_{i\rho,j\sigma} u_{j\sigma}$

mit $B'_{i\rho,j\sigma} = k \left[\delta_{ij}^* \left(2 \frac{\delta_{\rho\sigma}}{M_\rho} - \frac{\delta_{\rho,\sigma-1} + \delta_{\rho,\sigma+1}}{\sqrt{M_1 M_2}} \right) - \frac{\delta_{i,j-1} \delta_{\rho,\sigma+1} + \delta_{i,j-1} \delta_{\rho,\sigma-1}}{\sqrt{M_1 M_2}} \right]$

Zur (Block-) Diagonalisierung wenden wir die unitäre (Fourier-) Transformation $U_{lm} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-\frac{2\pi i}{N} lm}$ ($l, m = 1, 2, \dots, N$)

an: $(UB'U^\dagger)_{l\rho, n\sigma} = \sum_{k,j=1}^N U_{lk} B'_{k\rho,j\sigma} (U^\dagger)_{jn}$

$$= \frac{k}{N} \sum_{j=1}^N e^{\frac{2\pi i}{N}(l-n)j} \left[2 \frac{\delta_{\rho\sigma}}{M_\rho} - \frac{\delta_{\rho,\sigma+1}}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{\frac{2\pi i}{N} m}) - \frac{\delta_{\rho,\sigma-1}}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{-\frac{2\pi i}{N} m}) \right]$$

$$= 2k \delta_{ln} \left[\frac{\delta_{\rho\sigma}}{M_\rho} - \frac{\cos(\frac{\pi m}{N})}{\sqrt{M_1 M_2}} (e^{\frac{\pi i m}{N}} \delta_{\rho,\sigma+1} + e^{-\frac{\pi i m}{N}} \delta_{\rho,\sigma-1}) \right]$$

$$\equiv \delta_{ln} b_{\rho\sigma}^{(m)}$$

UBU^\dagger ist also bezüglich der Variablen m, n diagonal.

Mit den Wellenzahlen $q_m = \frac{2\pi m}{Na}$ kann man schreiben:

$$b(q) = 2k \begin{pmatrix} M_1^{-1} & - \frac{\cos(qa/2)}{\sqrt{M_1 M_2}} e^{-\frac{1}{2} q a i} \\ - \frac{\cos(qa/2)}{\sqrt{M_1 M_2}} e^{+\frac{1}{2} q a i} & M_2^{-1} \end{pmatrix}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\equiv x^*}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\equiv x}$

Das charakteristische Polynom liefert die EW-Gleichung

$$\left(\omega^2 - \frac{2\hbar}{m_1}\right)\left(\omega^2 - \frac{2\hbar}{m_2}\right) - 4\hbar^2|x|^2 = 0$$

$$\left[\frac{\omega^2}{\hbar} - \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\right]^2 = 4|x|^2 + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2}$$

$$\begin{aligned}\left(\omega^{\pm}\right)^2(q) &= \hbar \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2(qa/2)} \right] \\ &= \hbar \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right)^2 + \frac{4}{m_1 m_2} \cos^2(qa/2)} \right]\end{aligned}$$

Wir erhalten also einen akustischen Phononenzweig mit Frequenz $\omega^-(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 0$ und zusätzlich einen optischen Zweig mit $\omega^+(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} \left[2\hbar \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\right]^{1/2} > 0$

Beachte: $b(q)^* = b(q)$; $b(-q) = b^*(q) \rightarrow \omega(-q) = \omega(q)$
 $b\left(q + \frac{2\pi\ell}{a}\right) = b(q) \rightarrow$ statt $q \in (0, \frac{2\pi}{a}]$ auch $q \in (-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ o.k.

3.7.1 Spezialfall: $m_1 = m_2 = m$

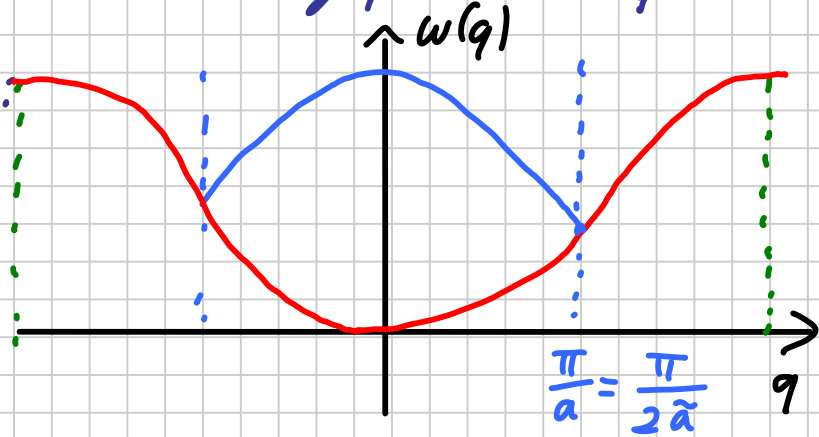
$$\rightarrow \left(\omega^{\pm}\right)^2(q) = \frac{2\hbar}{m} \left[1 \pm |\cos(qa/2)|\right]$$

Problem: Was ist mit dem optischen Zweig mit $\omega^+(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 2\sqrt{\frac{\hbar}{m}}$?

Dieser darf im Bravais-Gitter doch nicht existieren!

Lösung: Wegen der Verdoppelung der Einheitszelle

betrachten wir nur die halbe Brillouin-Zone \rightarrow
 der „optische“ Zweig ist die zurückgefaltete Hälfte
 des akustischen Zweiges:



Genauer: $\omega_m^{(-)} = \sqrt{\frac{2k}{m} \left[1 - \cos \frac{\pi m}{N} \right]} = 2 \sqrt{\frac{k}{m}} \left| \sin \left(\frac{\pi m}{2N} \right) \right|$

$$\begin{aligned} \omega_m^{(+)} &= \sqrt{\frac{2k}{m} \left[1 + \cos \frac{\pi m}{N} \right]} = 2 \sqrt{\frac{k}{m}} \left| \cos \left(\frac{\pi m}{2N} \right) \right| \\ &= 2 \sqrt{\frac{k}{m}} \sin \left(\frac{\pi(m+N)}{2N} \right) \end{aligned}$$

Mit $\omega_m \equiv \begin{cases} \omega_m^{(-)} & \text{für } 1 \leq m \leq N \\ \omega_{m-N}^{(+)} & \text{„ } N+1 \leq m \leq 2N \end{cases}$

haben wir alle Eigenmoden der homogenen linearen
 Kette mit $2N$ Atomen reproduziert.

3.7.2 Spezialfall $M_1 \gg M_2$

Für den entgegengesetzten Grenzfall entwickeln wir
 nach Potenzen von $\frac{M_2}{M_1} \ll 1$:

$$\begin{aligned} \left(\omega^{(\pm)} \right)^2(q) &= k \left\{ \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \frac{1}{m_2} \sqrt{\left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right)^2 + 4 \frac{m_2}{m_1} \cos^2(qa/2)} \right\} \\ &= k \left\{ \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \frac{1}{m_2} \left(1 + \frac{m_2}{m_1} \cos(qa) + \mathcal{O}\left(\frac{m_2^2}{m_1^2}\right) \right) \right\} \end{aligned}$$

Es folgt für den akustischen Phononenzweig:

$$\omega^{(-)}(q) \approx \sqrt{\frac{\hbar}{m_1} (1 - \cos(qa))} = \underbrace{\sqrt{\frac{2\hbar}{m_1}}}_{= \omega_{\max}^{\text{ak}}} |\sin(qa/2)|$$

und für den optischen Zweig:

$$(\omega^{(+)}(q))^2 \approx \hbar \left(\frac{2}{m_2} + \frac{1}{m_1} [1 + \cos(qa)] \right) = \frac{2\hbar}{m_2} \left[1 + \frac{m_2}{m_1} \cos^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right]$$

$$\begin{aligned} \omega^{(+)}(q) &\approx \sqrt{\frac{2\hbar}{m_2}} \left[1 + \frac{m_2}{2m_1} \cos^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right] \\ &= \underbrace{\sqrt{\frac{2\hbar}{m_2}} \left(1 + \frac{m_2}{2m_1} \right)}_{\omega_{\max}^{\text{opt}}} \left[1 - \frac{m_2}{2m_1} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

Für stark unterschiedliche Massen sind die Zweige

gut getrennt: $\omega_{\max}^{\text{ak}} = \sqrt{\frac{2\hbar}{m_1}} \ll \sqrt{\frac{2\hbar}{m_2}} = \omega_{\min}^{\text{opt}}$

Die Breite des optischen Zweiges ist dann viel

geringer: $(\Delta\omega)_{\text{opt}} \approx \frac{\sqrt{2\hbar m_2}}{2m_1} \ll \sqrt{\frac{2\hbar}{m_1}} = (\Delta\omega)_{\text{ak}}$

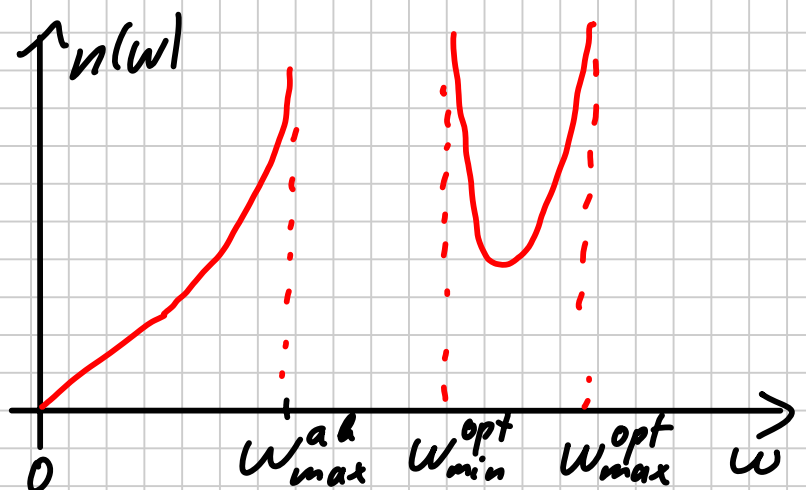
In der Zustandsdichte erhält man lineares

Verhalten für $\omega \rightarrow 0$

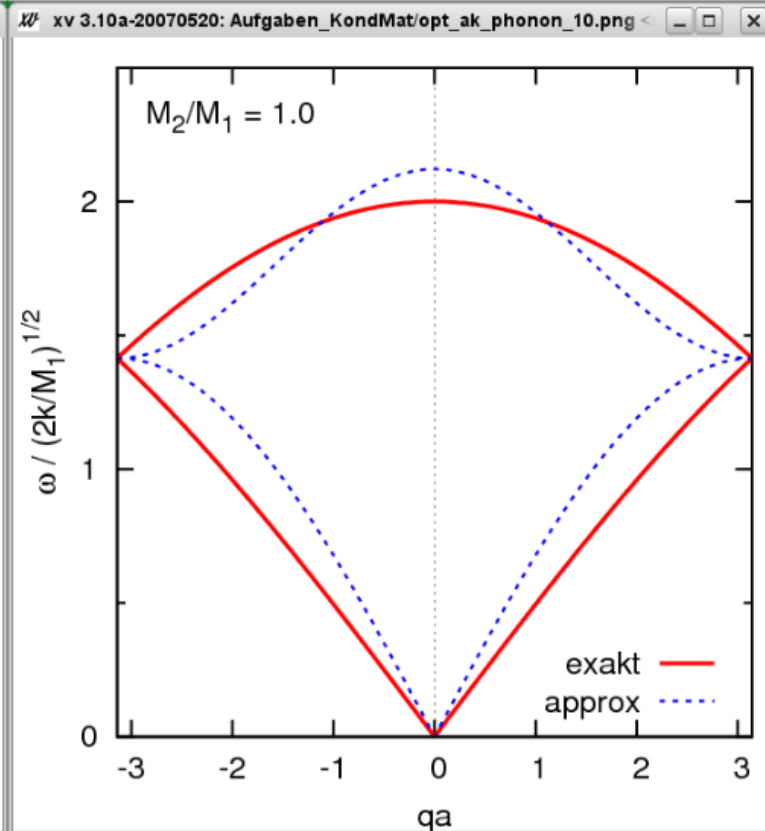
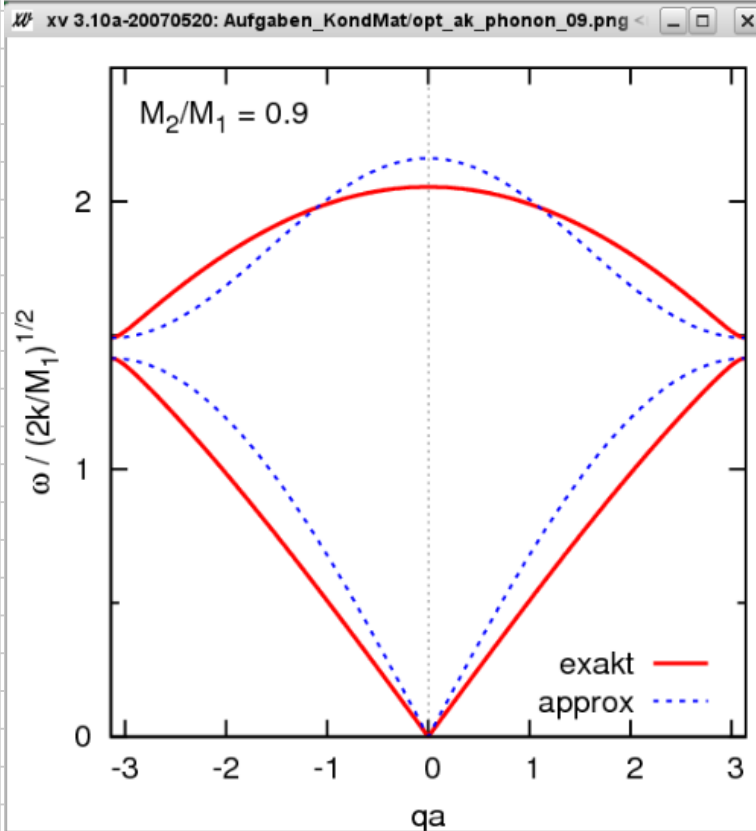
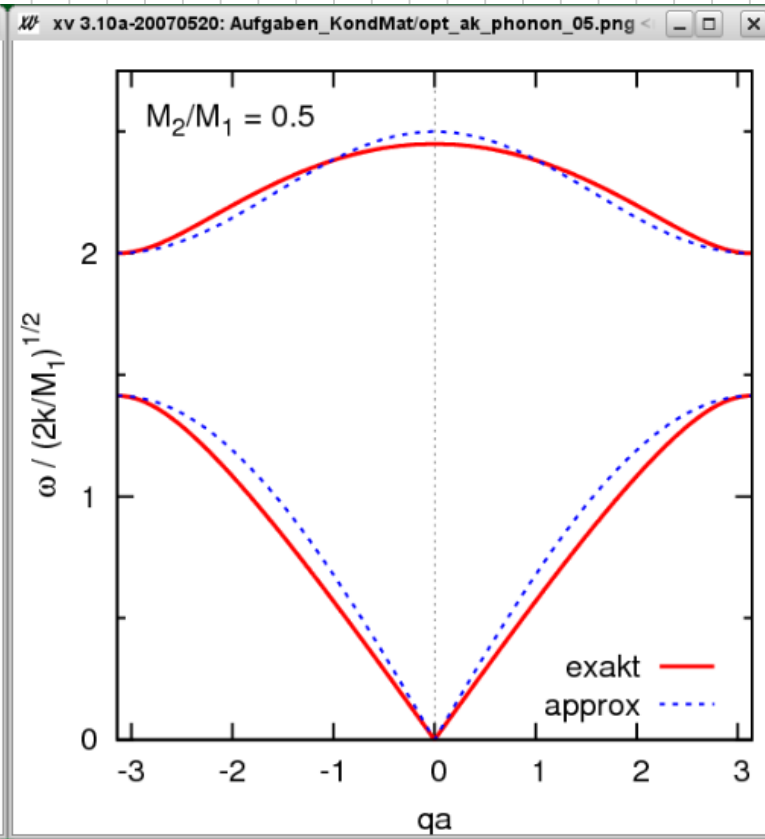
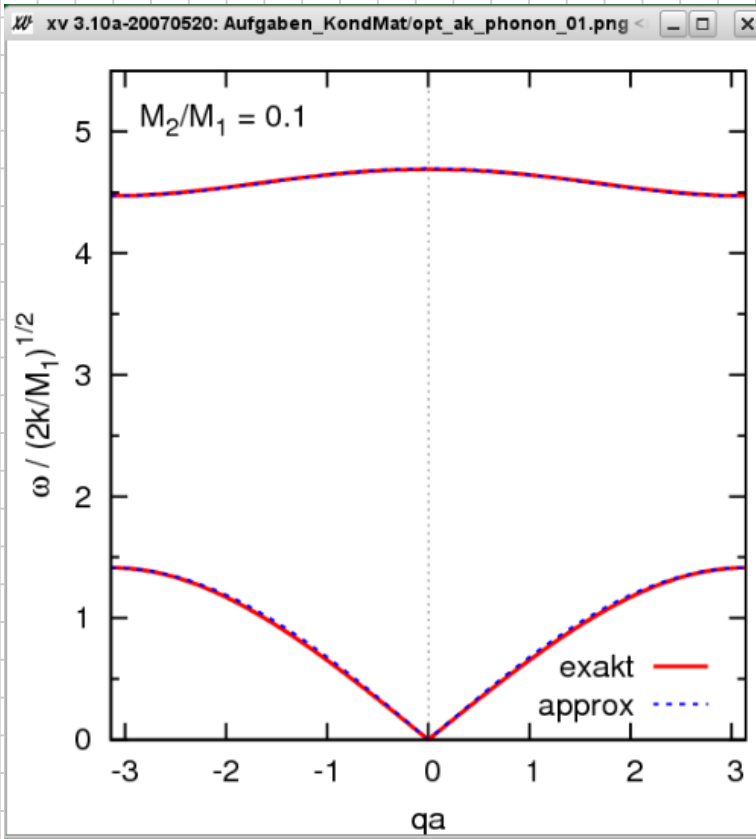
und Wurzel-Singul.

an allen anderen

(53) Bandkanten,



Numerische Ergebnisse:



In 3 Dimensionen sind akustische und optische Zweige i.A. nicht energetisch getrennt:

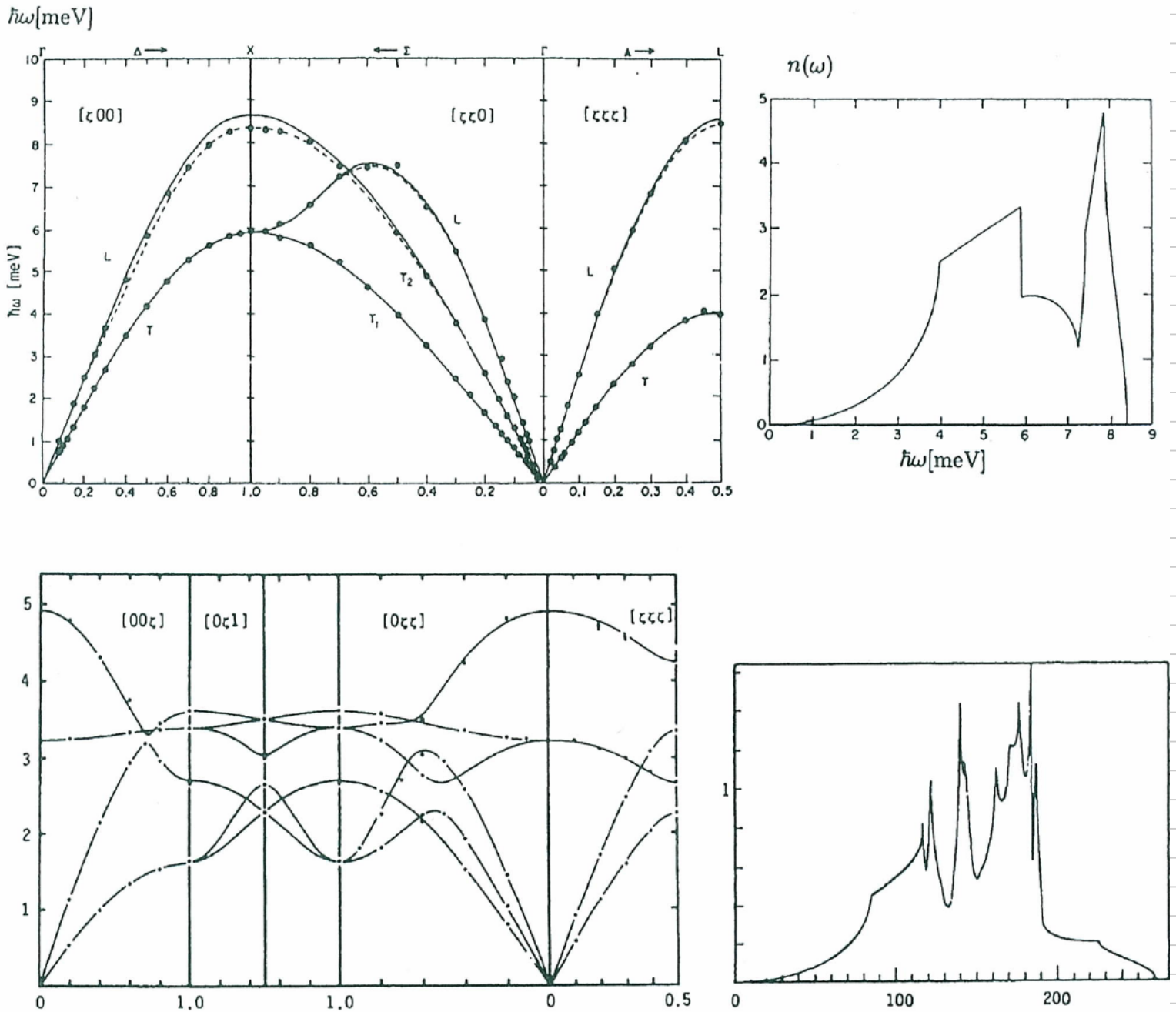


Bild 3.6 Gemessene und gerechnete Phononen-Dispersionsrelationen und -Zustandsdichten für Ar und NaCl (fcc-Gitter mit einatomiger bzw. zweiatomiger Basis)

(aus Czucholl, Theoretische Festkörperphysik, 2. Aufl.)

3.8 Unzulänglichkeiten der harmonischen Näherung

Experimentell wird das Dulong-Petit-Gesetz, das wir bisher stets gefunden hatten, auch bei hohen Temperaturen nicht genau erfüllt.

Hauptgrund: anharmonische Korrekturen.

Ausserdem gilt in harmonischer Näherung für Volumen und Gitterkonstanten: $V(T) = V_0$; $\alpha_l(T) = \alpha_l(0)$ die thermische Ausdehnung wird also nicht erfasst.

Des Weiteren würde man in harm. N. eine unendliche Wärmeleitfähigkeit errechnen, was natürlich wiederum unphysikalisch ist.