

Übungen zur Theoretischen Physik F SS 14

Prof. Dr. Jörg Schmalian

Blatt 6

Dr. Una Karahasanovic, Dr. Peter Orth

Besprechung 30.05.2014

1. Harmonische Kette:

(15 + 15 = 30 Punkte, mündlich)

$2N$ identische Massen m können sich auf der x -Achse reibungsfrei bewegen und sind abwechselnd mit unterschiedlichen Federn $K > G$ verbunden:

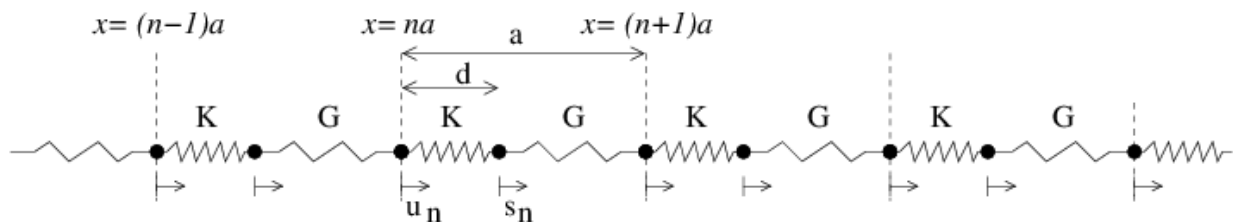


Abbildung 1: Harmonische Kette

Es sollen die klassischen Bewegungsgleichungen für kleine Auslenkungen u_n und s_n aus den jeweiligen Ruhelagen bei $x = na$ und $x = (na + d)$ gelöst werden. Die Lagrange-Funktion lautet

$$\mathcal{L}(u_n, s_n, \dot{u}_n, \dot{s}_n) = T - U, \quad \text{wobei} \quad U = \frac{K}{2} \sum_n (u_n - s_n)^2 + \frac{G}{2} \sum_n (u_{n+1} - s_n)^2,$$

(a) Bestimmen Sie die Bewegungsgleichungen. Zeigen Sie dann für den Ansatz

$$u_n(t) = u e^{i(kx - \omega t)}, \quad s_n(t) = s e^{i(kx - \omega t)}, \quad x = na,$$

dass periodische Randbedingungen

$$u_{n+N}(t) = u_n(t), \quad s_{n+N}(t) = s_n(t)$$

auf die Einschränkung

$$k = \frac{2\pi}{a} m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

führen, und dass für eine eindeutige Lösung $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ gelten muß.

(b) Schreiben Sie die Bewegungsgleichungen als 2×2 -Matrix und bestimmen Sie nun die Frequenzen $\omega_+(k)$, $\omega_-(k)$ der Eigenmoden der Kette, geben Sie jeweils auch s/u an. Wie verhalten sich $\omega_{\pm}(k)$ und s/u für kleine $|k| \ll \pi/a$? Was bedeutet das Ergebnis anschaulich? Skizzieren Sie $\omega_{\pm}(k)$ für alle erlaubten k . Wie viele akustische (−) und optische (+) Eigenmoden besitzt die Kette?

2. Phononen:

(8 + 8 + 8 + 8 + 8 = 40 Punkte, mündlich)

Die in Aufgabe 1 berechneten Gitterschwingungen haben die Form harmonischer Oszillatoren und können somit wie aus der Quantenmechanik bekannt quantisiert werden. Die so entstandenen Schwingungszustände heißen akustische bzw. optische Phononen und die Besetzungszahl eines Schwingungszustands gehorcht der Bose-Einstein-Statistik.

Geben Sie den Hamilton-Operator für jede Mode $\lambda \equiv (k, \pm)$ an ($\pm$ steht für optisch/akustisch). Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme und die innere Energie. Der Einfachheit halber betrachten wir im Folgenden nur eine räumliche Dimension.

- (a) Betrachten Sie den Limes hoher Temperaturen und zeigen Sie, dass Sie die klassischen Resultate für U (Gleichverteilungssatz) und C_V (Dulong-Petit) finden.
- (b) Wie Sie in Aufgabe 1 gezeigt haben, gibt es für jede noch so tiefe Temperatur T Schwingungseigenfrequenzen ω_λ mit $\hbar\omega_\lambda < k_B T$, da ja zumindest die Frequenzen der immer vorhandenen akustischen Phononen gegen 0 gehen für $k \rightarrow 0$. Daher ist eine Entwicklung nach dem kleinen Parameter $\frac{k_B T}{\hbar\omega_\lambda} \ll 1$ nicht möglich, zumindest nicht für die akustischen Phononenzweige. Wir können aber annehmen, dass für tiefe Temperaturen nur noch akustische Zweige zum physikalischen Verhalten beitragen und nähern $\omega_\lambda = c_a k$. Bestimmen Sie die innere Energie U und die spezifische Wärme C_V in diesem Limes.

Hinweis: Ersetzen Sie die k -Summe wie üblich durch ein Integral, substituieren Sie und verschieben die obere Integrationsgrenze nach ∞ . Warum? Das resultierende Integral besitzt eine exakte Lösung: $\int_0^\infty dx \frac{x}{e^x - 1} = \pi^2/6$.

Die vorgenommene Näherung entspricht im Wesentlichen dem Debye-Modell. Im allgemeinen wird allerdings die Integralgrenze nicht nach ∞ geschoben, so dass Korrekturen zur Temperaturabhängigkeit auftreten und die Resultate auch für "mittlere" Temperaturbereiche gültig werden.

- (c) Nun wollen wir die noch stärkere Näherung $\omega_\lambda = \omega_0 = \text{const.}$ für alle λ verwenden. Berechnen Sie wiederum U und C_V . Zeigen Sie, dass Sie für große Temperaturen wiederum das Dulong-Petit'sche Gesetz finden und dass für tiefe Temperaturen U und C_V exponentiell verschwinden ($T \rightarrow 0$). Argumentieren Sie, dass dieses Resultat mit dem Ergebnis aus Aufgabe 1 konsistent ist.

Diese Näherung wird auch als Einstein-Modell bezeichnet und liefert für optische Phononen brauchbare Resultate.

- (d) Wiederholen Sie die Rechnung aus (a) für das Debye-Modell in drei räumlichen Dimensionen ($d = 3$). In dem Modell wird das Spektrum der akustischen Zweige $\omega_\lambda = ck$ bei einer gewissen endlichen Frequenz ω_D abgebrochen. Bestimmen Sie ω_D durch die Bedingung, dass die Gesamtzahl der Schwingungen den richtigen Wert ($3N\nu$) hat (hier N ist die Zahl der Elementarzellen eines Körpers und ν ist die Zahl der Atome in einer Zelle).
- (e) Wiederholen Sie die Rechnung aus (b) für drei räumliche Dimensionen ($d = 3$) und leiten Sie das T^3 -Gesetz für C_V her. Diesmal wird Ihnen das folgende Integral begegnen: $\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \pi^4/15$.

3. Dritter Hauptsatz der Thermodynamik (15 + 15 = 30 Punkte, schriftlich)

In einer Reihe von berühmten Experimenten in der Gruppe von William Giaque (Nobelpreis für Chemie, 1949) wurde in den 1930er Jahren die Grundzustandsentropie S von Wasser (H_2O) in der festen hexagonalen Eisphase gemessen (Phys. Rev. **43**, 81 (1933)). In dieser Aufgabe erklären Sie die erstaunlichen experimentellen Ergebnisse.

In der hexagonalen Phase befinden sich die Sauerstoffatome im Mittelpunkt von Tetraedern, die über die Ecken miteinander verbunden sind (siehe Abb. 2(a)). Die O-Atome selbst bilden ein Wurtzitgitter von hexagonaler Symmetrie. Die Wasserstoffatome befinden sich nahe der Tetraederecken. Jeweils zwei der H-Atome (in den vier Ecken eines Tetraeders) sind über kovalente Bindungen mit dem zentralen O-Atom verbunden, die beiden anderen über schwächere Wasserstoffbrückenbindungen. Im Fall einer kovalenten Bindung rückt das H-Atom etwas näher an seinen O-Atombindungspartner heran. Jedes H-Atom besitzt also zwei mögliche Positionen, entweder es befindet sich näher bei dem einen angrenzenden O-Atom oder bei dem anderen. Dies bezeichnet man als „Eisregeln“.

Um die Grundzustandsentropie pro Wasserstoffatom S/N in dieser Phase abzuschätzen, berechnen Sie approximativ die Anzahl der möglichen Zustände $\mathcal{N}$ eines Gitters von N Wasserstoffatomen, die die „Eisregeln“ erfüllen. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem experimentellen Resultat in Abb. 2(b).

Gehen Sie dabei wie folgt vor.

- Zeichnen Sie einen kleinen Cluster von fünf aneinander angrenzenden Tetraedern für eine beliebige Konfiguration von O-H-Bindungen, die die Eisregeln erfüllt. Zeichnen Sie zusätzlich einen Pfeil an jeder Tetraederecke ein, der in die Richtung der kovalenten H-O-Bindung zeigt.
- Bestimmen Sie nun (approximativ) die Anzahl der Zustände $\mathcal{N}$ für N H-Atome im Gitter, die die Eisregeln erfüllen. Vergleichen Sie die Entropie pro H-Atom S/N mit dem experimentellen Ergebnis in Abb. 2(b). Was bedeutet Ihr Resultat für das 3. Gesetz der Thermodynamik?

Das experimentelle Resultat in Abb. 2(b) zeigt die Entropie $S(T)/N$ der magnetische Verbindung $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ das sich bezüglich der Grundzustandsentropie genauso wie Wasser in der hexagonalen Phase verhält. In dem magnetischen Material sind es magnetische Ising-Spins, die die Rolle der zwei H-Atompositionen einnehmen.

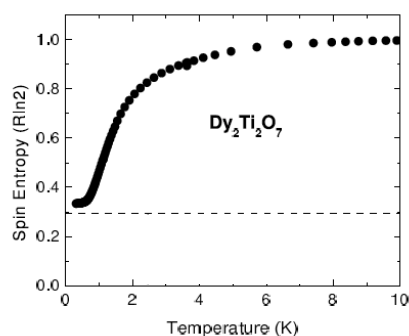
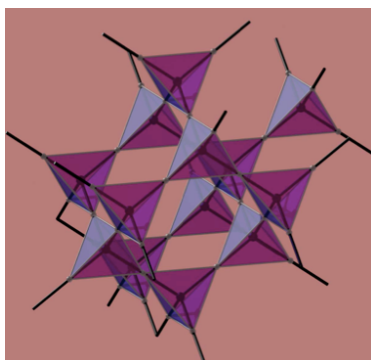


Abbildung 2: (a) Pyrochlogitter von Wasser in der hexagonalen Phase. (b) Entropie per H-Atom (Isingspin) als Funktion der Temperatur T .