

4. Gitterschwingungen

4.1 Harmonische Näherung

Der Hamiltonoperator bzw. die klassische Hamiltonfunktion für N Massenpunkte (Atomkerne oder Ionen), die miteinander über ein effektives Potential $V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ wechselwirken, hat die Form

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{\vec{p}_l^2}{2M_l} + V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad (4.1)$$

wobei sich $V_{\text{eff}}(\{\vec{R}_l\})$ als Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (3.5) für feste Kernpositionen $\{\vec{R}_l\}$ ergibt:

$$V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \varepsilon_\alpha(\{\vec{R}_l\}) = \tilde{\varepsilon}_\alpha(\{\vec{R}_l\}) + \sum_{k < l} v_{k-l}(\vec{R}_k - \vec{R}_l) \quad (4.2)$$

(die Coulombwechselwirkung der Kerne v_{k-l} ist in der elektronischen Schrödingergleichung nur ein konstanter Energiebetrag). Alternativ kann $V_{\text{eff}}(\{\vec{R}_l\})$ durch ein empirisches Potential modelliert werden. Wir gehen jetzt davon aus, dass es gewisse Gleichgewichtspositionen $\vec{R}^{(0)} = (\vec{R}_1^{(0)}, \dots, \vec{R}_N^{(0)})$ gibt, die ein absolutes Minimum des Potentials darstellen. Wir betrachten kleine Auslenkungen der Atome aus dem Gleichgewicht (für Dimension d)

$$\vec{R}_l = (R_{l1}, \dots, R_{ld}) = \vec{R}_l^{(0)} + \vec{u}_l \quad (4.3)$$

und entwickeln das Potential bis zur zweiten Ordnung um die Gleichgewichtspositionen

$$V_{\text{eff}}(\vec{R}) = V(\vec{R}^{(0)}) + \sum_{l,i} \left. \frac{\partial V}{\partial R_{li}} \right|_{\vec{R}^{(0)}} \cdot u_{li} + \frac{1}{2} \sum_{l,m,i,j} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R_{li} \partial R_{mj}} \right|_{\vec{R}^{(0)}} \cdot u_{li} u_{mj} + \dots \quad (4.4)$$

wobei $i, j = 1, \dots, d$ die kartesischen Koordinaten indizieren. Die harmonische Näherung besteht im Abbruch der Entwicklung nach dem Term,

der quadratisch in den Auslenkungen ist. Der lineare Term verschwindet, da an den Gleichgewichtspositionen keine Kräfte wirken dürfen, d.h. $\frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_{li}}(\vec{\mathbf{R}}^{(0)}) = 0$. Die Krümmungen der Potentialenergiefläche

$$\Phi_{li,mj} \equiv \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_{li} \partial \mathbf{R}_{mj}} \right|_{\vec{\mathbf{R}}^{(0)}} \quad (4.5)$$

bilden eine symmetrische, positiv definite $(\mathbf{d} \cdot \mathbf{N} \times \mathbf{d} \cdot \mathbf{N})$ -Matrix; sie muss positiv definit sein, da bei $\vec{\mathbf{R}}^{(0)}$ ein Minimum vorliegt und kein Maximum oder Sattelpunkt. Es ist in der Literatur üblich, die Auslenkungen und Impulse mit $\sqrt{\mathcal{M}_l}$ zu skalieren:

$$\tilde{\mathbf{u}}_{li} = \sqrt{\mathcal{M}_l} \mathbf{u}_{li}, \quad \tilde{\mathbf{p}}_{li} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}_l}} \mathbf{p}_{li}. \quad (4.6)$$

Damit wird aus Hamilton-Operator bzw. Hamiltonfunktion (4.1) in harmonischer Näherung:

$$\mathbf{H}_{\text{harm}} = \frac{1}{2} (\tilde{\underline{\mathbf{p}}}^T \cdot \tilde{\underline{\mathbf{p}}} + \tilde{\underline{\mathbf{u}}}^T \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \tilde{\underline{\mathbf{u}}}) \quad (4.7)$$

mit den $\mathbf{d} \cdot \mathbf{N}$ -dimensionalen Vektoren

$$\tilde{\underline{\mathbf{u}}} = \begin{pmatrix} \tilde{u}_{11} \\ \vdots \\ \tilde{u}_{Nd} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\underline{\mathbf{p}}} = \begin{pmatrix} \tilde{p}_{11} \\ \vdots \\ \tilde{p}_{Nd} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

und der $(\mathbf{d} \cdot \mathbf{N} \times \mathbf{d} \cdot \mathbf{N})$ -Matrix

$$(\underline{\underline{\mathbf{D}}})_{li,mj} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}_l \mathcal{M}_m}} \Phi_{li,mj}. \quad (4.9)$$

Die Matrix $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ heißt **dynamische Matrix** und ist wie $\underline{\underline{\Phi}}$ eine reelle, symmetrische, positiv definite $(\mathbf{d} \cdot \mathbf{N} \times \mathbf{d} \cdot \mathbf{N})$ -Matrix, die man somit diagonalisieren kann. Also existiert eine orthogonale (bzw. unitäre) Transformationsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$ mit

$$\underline{\underline{\mathbf{C}}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{C}}}^\dagger = \underline{\underline{\Omega}} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \omega_{Nd}^2 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

$\underline{\underline{\Omega}}$ ist Diagonalmatrix mit positiven Diagonalelementen (wegen der positiven Definitheit); wegen Orthogonalität (Unitarität) gilt $\underline{\underline{\mathbf{C}}}^\dagger \cdot \underline{\underline{\mathbf{C}}} = \mathbb{1}$. Durch die zugehörige Koordinatentransformation (Drehung im $\mathbf{d} \cdot \mathbf{N}$ -dimensionalen Raum)

$$\underline{\underline{\mathbf{p}}} = \underline{\underline{\mathbf{C}}} \cdot \underline{\underline{\tilde{\mathbf{p}}}}, \quad \underline{\underline{\mathbf{u}}} = \underline{\underline{\mathbf{C}}} \cdot \underline{\underline{\tilde{\mathbf{u}}}} \quad (4.11)$$

kommt man zu neuen, verallgemeinerten kanonisch konjugierten Impulsen $\underline{\underline{\mathbf{p}}} = (\bar{\mathbf{p}}_1, \dots, \bar{\mathbf{p}}_{\mathbf{dN}})$ und Koordinaten $\underline{\underline{\mathbf{u}}} = (\bar{\mathbf{u}}_1, \dots, \bar{\mathbf{u}}_{\mathbf{dN}})$, bezüglich denen die Hamiltonmatrix diagonal ist:

$$\mathbf{H}_{\text{harm}} = \frac{1}{2} (\underline{\underline{\mathbf{p}}}^\top \cdot \underline{\underline{\mathbf{p}}} + \underline{\underline{\mathbf{u}}}^\top \cdot \underline{\underline{\Omega}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{u}}}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\mathbf{Nd}} (\bar{\mathbf{p}}_i^2 + \omega_i^2 \bar{\mathbf{u}}_i^2) \quad (4.12)$$

Das ist der Hamiltonoperator (die Hamiltonfunktion) von $\mathbf{d} \cdot \mathbf{N}$ unabhängigen harmonischen Oszillatoren.

Bis hier verläuft die klassische und quantenmechanische Behandlung identisch. Das klassische Problem aus der Mechanik ist das von kleinen Schwingungen gekoppelter harmonischer Oszillatoren, das man durch Übergang zu Normalkoordinaten, in denen die Oszillatoren entkoppelt sind, löst. Quantenmechanisch erfüllen die Auslenkungen $\mathbf{u}_{li}$ und die Impulse $\mathbf{p}_{mj}$ die üblichen Vertauschungsrelationen

$$[\mathbf{u}_{li}, \mathbf{p}_{mj}] = i\hbar \delta_{lm} \delta_{ij}. \quad (4.13)$$

Auch die transformierten verallgemeinerten Normalkoordinaten $\bar{\mathbf{u}}_s$ und Impulse $\bar{\mathbf{p}}_s$ erfüllen die analoge Relation

$$[\bar{\mathbf{u}}_s, \bar{\mathbf{p}}_{s'}] = i\hbar \delta_{ss'}, \quad (s, s' = 1, \dots, \mathbf{dN}). \quad (4.14)$$

Dann kann man wie in der Quantenmechanik beim eindimensionalen harmonischen Oszillator Auf- und Absteigeoperatoren einführen:

$$\mathbf{a}_s = \sqrt{\frac{\omega_s}{2\hbar}} \bar{\mathbf{u}}_s + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_s}}, \quad \mathbf{a}_s^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_s}{2\hbar}} \bar{\mathbf{u}}_s - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_s}} \quad (4.15)$$

Diese erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[\mathbf{a}_s, \mathbf{a}_{s'}^\dagger] = \delta_{ss'}, \quad [\mathbf{a}_s, \mathbf{a}_{s'}] = [\mathbf{a}_s^\dagger, \mathbf{a}_{s'}^\dagger] = 0 \quad (4.16)$$

und der Hamiltonoperator lässt sich schreiben als

$$\mathbf{H}_{\text{harm}} = \sum_{s=1}^{\mathbf{Nd}} \hbar \omega_s \left(\mathbf{a}_s^\dagger \mathbf{a}_s + \frac{1}{2} \right) \quad (4.17)$$

Die bisherige Behandlung war nicht festkörperspezifisch und würde für Moleküle ebenso laufen. Allerdings wäre das Problem im Festkörper mit $N \sim 10^{23}$ nicht lösbar. Die Ausnutzung der Symmetrien des Kristalls erlaubt jedoch eine teilweise analytische Diagonalisierung der dynamischen Matrix und macht das Problem beherrschbar.

4.2 Schwingungen in periodischen Strukturen

Wir nehmen jetzt eine Kristallstruktur an, beschrieben durch ein Bravaisgitter mit Gittervektoren $\vec{R}_{n0}$ und eine Basis aus r Atomen mit Masse M_τ , die an Positionen $\vec{R}_\tau (\tau = 1, \dots, r)$ in der Einheitszelle sitzen. Damit sind die Gleichgewichtspositionen in der n -ten Einheitszelle durch $\vec{R}_{n0} + \vec{R}_\tau$ gegeben, und zusammen mit Auslenkungen $\vec{u}_{n\tau}$ des τ -ten Atoms ergeben sich zeitabhängige Positionen

$$\vec{R}_{n\tau} = \vec{R}_{n0} + \vec{R}_\tau + \vec{u}_{n\tau} \quad (4.18)$$

(es kann manchmal zweckmäßig sein, für n einen Vektor $\vec{n} = (n_1, \dots, n_d)$ mit ganzzahligen Einträgen zu notieren, aber hier vereinfachen wir die Notation ein wenig und lassen n über alle Gitterplätze laufen).

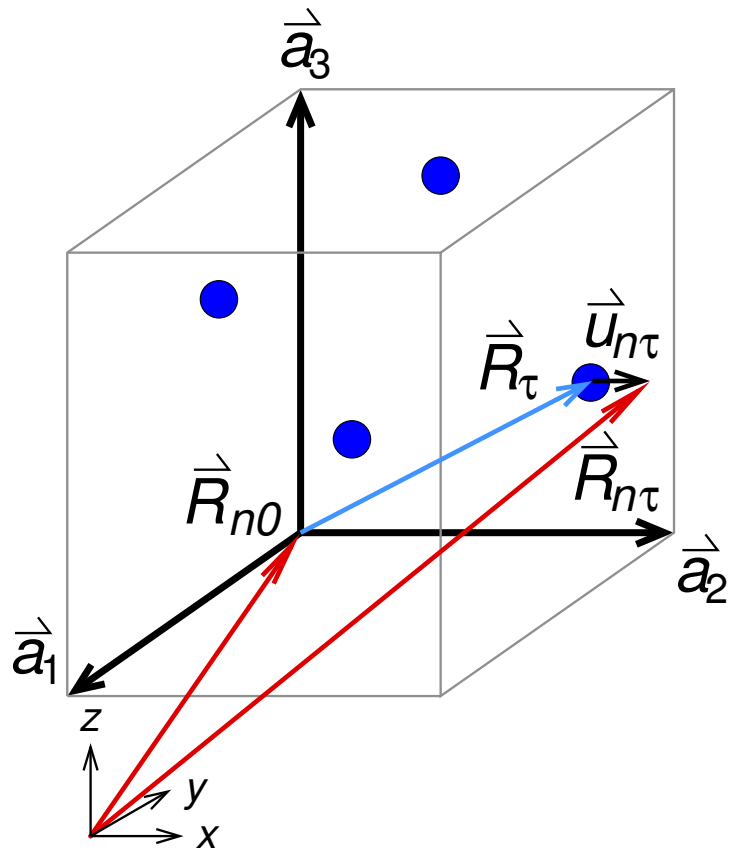


Abbildung 4.1:
Geometrie der Auslenkung des Atoms τ in einer Einheitszelle bei $\vec{R}_{n0}$.

Das Potential in harmonischer Näherung ist dann

$$V = \frac{1}{2} \sum_{n\tau i, n'\tau' i'} \frac{\partial^2 V}{\partial R_{n\tau i} \partial R_{n'\tau' i'}} u_{n\tau i} u_{n'\tau' i'} = \frac{1}{2} \sum_{n\tau i, n'\tau' i'} \Phi_{n\tau i, n'\tau' i'} u_{n\tau i} u_{n'\tau' i'} \quad (4.19)$$

wobei das Potential in der Ruhelage (klassische Grundzustandsenergie) zu 0 gewählt ist. i, i' stehen wieder für die kartesischen Koordinaten.

Für die klassische Bewegungsgleichung erhält man

$$M_\tau \ddot{u}_{n\tau i} = - \frac{\partial V}{\partial u_{n\tau i}} = - \sum_{n'\tau' i'} \Phi_{n\tau i, n'\tau' i'} u_{n'\tau' i'} \quad (4.20)$$

Damit ist $\Phi_{n\tau i, n'\tau' i'} u_{n'\tau' i'}$ die Kraft in i -Richtung, die das Atom τ in der n -ten Elementarzelle dadurch erfährt, dass das Atom τ' in der n' -ten Elementarzelle in i' -Richtung um $u_{n'\tau' i'}$ ausgelenkt ist. Daher nennt man die $\Phi_{n\tau i, n'\tau' i'}$ auch **Kraftkonstanten**.

Bei der Diskussion von Gitterschwingungen ist noch eine andere Notation üblich, die hier nur erwähnt werden soll:

$$u_{n\tau i} \equiv u \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix}, \quad \Phi_{n\tau i, n'\tau' i'} \equiv \Phi \begin{pmatrix} n & n' \\ \tau & \tau' \\ i & i' \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

Die Zahl der Kraftkonstanten, zunächst die Zahl der Freiheitsgrade dNr zum Quadrat, lässt sich durch Symmetrieüberlegungen reduzieren:

- 1) Wegen Newtons 3. Axiom (actio = reactio) ist die Matrix $\underline{\underline{\Phi}}$ eine symmetrische Matrix

$$\Phi_{n\tau i, n'\tau' i'} = \Phi_{n'\tau' i', n\tau i} \quad (4.22)$$

- 2) Wenn die Auslenkungen $\vec{u}_{m\tau'}$ für alle $m\tau'$ dieselben sind, wird der Festkörper um $\vec{u}$ verschoben, und in Abwesenheit äußerer Kräfte ändert das die potentielle Energie nicht. Formal bedeutet das

$$\sum_{m\tau' j} \Phi_{n\tau i, m\tau' j} \cdot u_j = 0 \quad \text{für beliebiges } u_j, j = 1, \dots, d \quad (4.23)$$

oder

$$\sum_{m\tau' j} \Phi_{n\tau i, m\tau' j} = 0 \quad \text{für alle } i, j = 1, \dots, d \quad (4.24)$$

- 3) Wegen der Translationsvarianz des Gitters darf sich Φ nicht ändern, wenn man das Gitter um einen Gittervektor verschiebt: $\vec{R}_{n0} \rightarrow \vec{R}_{n0} + \vec{R}_{n'0}$ und damit

$$\Phi_{n\tau i, n'\tau'j} = \Phi_{n+n'\tau i, m+n'\tau'j} = \Phi_{n-m\tau i, 0\tau'j} \quad (4.25)$$

wobei der letzte Schritt für $n' = -m$ folgt.

- 4) Punktgruppensymmetrien können je nach Kristallstruktur die Zahl der Kraftkonstanten weiter reduzieren.

Wir gehen nun zur schrittweisen Lösung der Bewegungsgleichung (4.20) über. Zunächst verwandeln wir die Differentialgleichung durch den Ansatz

$$u_{n\tau i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\tau}} v_{n\tau i} e^{-i\omega t} \quad (4.26)$$

in eine algebraische Gleichung:

$$\omega^2 v_{n\tau i} = \sum_{m\tau'j} D_{n-m\tau i, 0\tau'j} v_{m\tau'j} \quad \text{mit } \underline{\underline{D}} = \frac{1}{\sqrt{M_\tau M_{\tau'}}} \Phi \quad (4.27)$$

Das ist eine Eigenwertgleichung für die symmetrische Matrix $\underline{\underline{D}}$, die dynamische Matrix, die bei N Elementarzellen eine $(dNr \times dNr)$ -Matrix ist. Also müssen dNr positive Eigenwerte existieren.

Im nächsten Schritt erledigen wir die Abhängigkeit vom Gitterplatz n mithilfe des Bloch-Theorems, das besagt, dass die Eigenfunktionen des Translationsoperators $T_{\vec{R}_n}$ Phasenfaktoren $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ sind mit $\vec{k}$ aus der ersten Brillouinzone. Damit unterscheiden sich auch Auslenkungen an verschiedenen Gitterplätzen nur um Phasenfaktoren:

$$v_{n\tau i} = v_{0\tau i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} \equiv w_{\tau i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} \quad (4.28)$$

Einsetzen in (4.27) ergibt

$$\begin{aligned} \omega^2 w_{\tau i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} &= \sum_{m\tau'j} D_{n-m\tau i, 0\tau'j} w_{\tau'j} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{m0}} \\ \hookrightarrow \omega^2 w_{\tau i} &= \sum_{\tau'j} \sum_m D_{n-m\tau i, 0\tau'j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{m0} - \vec{R}_{n0})} w_{\tau'j} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Statt der Summe über alle Elementarzellen m kann man auch über alle Differenzvektoren $\vec{R}_{m0} - \vec{R}_{n0}$ summieren, die auch Gittervektoren sind. Mit

der Definition der fouriertransformierten dynamischen Matrix

$$D_{\tau i, \tau' j}(\vec{q}) = \sum_n D_{n\tau i, 0\tau' j} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} = \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\tau M_{\tau'}}} \Phi_{n-m\tau i, 0\tau' j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{m0} - \vec{R}_{n0})} \quad (4.30)$$

gilt für diese die Eigenwertgleichung

$$\omega^2 w_{\tau i} = \sum_{\tau' j} D_{\tau i, \tau' j}(\vec{q}) w_{\tau' j},$$

$$\text{d.h. } \det(D_{\tau i, \tau' j}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{\tau\tau'} \delta_{ij}) = 0 \quad (4.31)$$

Dies ist für jedes $\vec{q}$ nur noch ein $(\mathbf{dr} \times \mathbf{dr})$ -Eigenwertproblem; bei einer einatomigen Basis in drei Dimensionen ist z.B. nur eine (3×3) -Matrix zu diagonalisieren. Für jedes $\vec{q}$ gibt es im allgemeinen Fall $\mathbf{dr}$ Eigenwerte $\omega_s(\vec{q})$ ($s = 1, \dots, \mathbf{dr}$) und die zugehörigen $\mathbf{dr}$ -dimensionalen Eigenvektoren $(\mathbf{e}_{\tau i}^s(\vec{q}))$. Jeder dieser $\mathbf{dr}$ -dimensionalen Eigenvektoren kann wieder in $\mathbf{r}$ gewöhnliche $\mathbf{d}$ -dimensionale Vektoren $\vec{e}_\tau^s(\vec{q})$ zerlegt werden, die als Einheitsvektoren gewählt werden können und die die Auslenkungsrichtung des τ -ten Atoms angeben; diese Vektoren heißen auch **Polarisationsvektoren**.

Damit haben wir als Lösung der Bewegungsgleichung (4.20) **kollektive Moden** oder **Anregungen** gefunden, bei denen sich alle Atome des Gitters mit derselben Zeitabhängigkeit bewegen, aber mit einer durch das Bloch-Theorem gegebenen Phasenverschiebung:

$$\vec{u}_{n\tau}^s(\vec{q}) \sim \vec{e}_\tau^s(\vec{q}) \frac{1}{\sqrt{M_\tau}} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0} - \omega_s(\vec{q})t)} \quad (4.32)$$

Wie üblich erhält man die allgemeine Lösung als Linearkombinationen dieser speziellen Lösungen für die Auslenkung des Atoms τ in der n -ten Elementarzelle.

4.3 Periodische Randbedingungen

Periodische Randbedingungen, die auch Born-von-Kármán-Randbedingungen heißen, tragen der Tatsache Rechnung, dass die Physik eines Festkörpers sich auf makroskopischen Abständen wiederholt, d.h. dass die Bloch-schen Phasenfaktoren für eine Translation $\vec{R}_N = N_1 \vec{a}_1 + N_2 \vec{a}_2 + N_3 \vec{a}_3$ über eine makroskopische Distanz $N_i \gg 1$, $i = 1, 2, 3$ zu eins werden.

Anders ausgedrückt sorgen periodische Randbedingungen dafür, dass wir zwar einen translationsinvarianten Kristall ohne Oberflächen betrachten können, dass wir es aber dennoch mit einer endlichen (wenn auch sehr großen) Zahl von Atomen zu tun haben. Anschaulich bedeutet das, die erste und letzte Atomlage als miteinander gekoppelt aufzufassen, in einer Dimension also eine lineare Kette von Atomen zu einem Ring zu schließen, in zwei Dimensionen ein endliches 2D-Gitter zu einem Torus (in 3D wird es mit der Anschauung schwierig). Mathematisch bedeutet das bei einem endlichen System mit Länge L_i in i -Richtung, dass alle physikalisch relevanten Funktionen die Randbedingung

$$f(x_1, \dots, x_i + L_i, \dots, x_d) = f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_d) \quad (4.33)$$

erfüllen müssen. In der Festkörperphysik werden die interessanten Funktionen wie z.B. die Auslenkungen $k_{n\tau}$ vom Elementarzellenindex $\mathbf{n}$, d.h. vom zugehörigen Gittervektor $\mathbf{R}_n$ abhängen: $f_n = f(\mathbf{R}_n)$. Hier schreiben wir einmal $\mathbf{n}$ als Tupel aus d ganzen Zahlen: $\vec{n} = (n_1, \dots, n_d)$ bezüglich einer Basis $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_d$ von primitiven Translationen. Die Länge des Kristalles in i -Richtung sei $L_i = N_i a_i$, ($a_i = |\vec{a}_i|$). Periodische Randbedingungen bedeuten dann

$$f(\vec{R}_n) = f(\vec{R}_n + N_i \vec{a}_i) \quad (i = 1, \dots, d) \quad (4.34)$$

mit einer Gesamtzahl von Einheitszellen $N = \prod_{i=1}^d N_i$. Zwischen den auf dem Gitter definierten Funktionen $f_n = f(\vec{R}_n)$ und ihren Fouriertransformierten gilt bei periodischen Randbedingungen der Zusammenhang

$$\begin{aligned} f(\vec{q}) &= \sum_{\mathbf{n}} f(\vec{R}_n) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \\ f(\vec{R}_n) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} f(\vec{q}) \end{aligned} \quad (4.35)$$

Dann folgt, wenn wir $\vec{q} = \sum_{i=1}^d q_i \vec{b}_i$ mit reziproken Gittervektoren $\vec{b}_i$, $i = 1, \dots, d$ ansetzen, aus (4.34)

$$e^{i\vec{q} \cdot N_i \vec{a}_i} = 1 \leadsto N_i \vec{q} \cdot \vec{a}_i = N_i \sum_{j=1}^d q_j \vec{b}_j \cdot \vec{a}_i = N_i q_i = 2\pi l_i \quad (4.36)$$

mit ganzzahligem l_i .

Also nehmen die Fourierkoeffizienten $\mathbf{q}_i = \frac{l_i}{N_i}$ nur diskrete Werte an. Da für reziproke Gittervektoren $\vec{G}$

$$e^{i(\vec{q}+\vec{G})N_i\vec{a}_i} = e^{i\vec{q}\cdot N_i\vec{a}_i}$$

gilt, reicht es aus, die Vektoren $\vec{q}$ auf die erste Brillouinzone (die primitive Einheitszelle des reziproken Gitters) zu beschränken, also

$$l_i \in \{1, \dots, N_i\} \text{ oder } l_i \in \{-\frac{N_i}{2}, \dots, \frac{N_i}{2} - 1\} \quad (4.37)$$

Es gibt also genau N verschiedene, diskrete (nicht äquivalente) $\vec{q}$ -Werte. Für $\vec{q}, \vec{q}'$ aus der 1. Brillouinzone gilt die Orthogonalitätsbeziehung

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{R}_n} = \delta_{\vec{q},\vec{q}'} \quad (4.38)$$

Das ist leicht nachzurechnen. Mit

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^d n_i \vec{a}_i, \quad \vec{q} = \sum_{j=1}^d \frac{l_j}{N_j} \vec{b}_j, \quad \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (4.39)$$

folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_n e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{R}_n} &= \frac{1}{N} \sum_n e^{i2\pi \sum_{j=1}^d \frac{n_j(l_j-l'_j)}{N_j} \delta_{jj}} = \frac{1}{N} \sum_n e^{i2\pi \sum_{j=1}^d \frac{n_j(l_j-l'_j)}{N_j}} \\ &= \prod_{j=1}^d \frac{1}{N_j} \sum_{n_j}^{N_j} e^{i2\pi n_j \frac{(l_j-l'_j)}{N_j}} = \begin{cases} 0 & \text{falls } l_j \neq l'_j \text{ für ein } j \in \{1, \dots, d\} \\ 1 & \text{falls } l_j = l'_j \text{ für alle } j \in \{1, \dots, d\} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.40)$$

denn

$$\sum_n^N a^n = \frac{1-a^N}{1-a} a \text{ mit } a = e^{i2\pi \frac{l_j-l'_j}{N_j}} \text{ für } l_j \neq l'_j \text{ und } a^{N_j} = 1 \quad (4.41)$$

Durch die Wahl von periodischen Randbedingungen haben wir laufende Gitterwellen mit einer Ortsabhängigkeit $e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}$ erhalten. Gleichfalls möglich und physikalische vielleicht sogar plausibler wäre die Wahl von starren Randbedingungen gewesen; dann hätten wir stehende Wellen mit einer

$\sin \vec{q} \cdot \vec{R}_n$ -artigen Ortsabhängigkeit erhalten. Makroskopische Eigenschaften und insbesondere die Dispersionsrelation hängen jedoch nicht von den Randbedingungen ab, und daher kann man die Wahl danach treffen, was mathematisch einfacher zu behandeln ist. Die Quantisierungsbedingungen und damit auch die $\vec{q}$ -Werte in der ersten Brillouinzone hängen jedoch von den Randbedingungen ab. Bei einer großen Zahl von Einheitszellen N liegen die $\vec{q}$ -Werte aber sehr dicht in der 1. Brillouinzone, und daher ist das für makroskopische physikalische Eigenschaften nicht wichtig. Ohnehin ersetzt man die Summen über sehr dicht liegende $\vec{q}$ -Werte oft durch Integrale:

$$\sum_{\vec{q} \in 1.BZ} f(\vec{q}) \rightarrow \frac{N}{V_{1.BZ}} \int_{1.BZ} d^3q f(\vec{q}) \quad (4.42)$$

mit dem Volumen der ersten Brillouinzone $V_{1.BZ}$; daher ist $\frac{Nd^3q}{V_{1.BZ}}$ die Zahl der $\vec{q}$ -Werte im infinitesimalen $\vec{q}$ -Raum-Volumen d^3q um $\vec{q}$. In drei Dimensionen gilt

$$V_{1.BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{pEZ}} \quad (4.43)$$

und da $W \cdot V_{pEZ} = V$ das Gesamtvolumen des Kristalls ist, gilt

$$\sum_{\vec{q} \in 1.BZ} f(\vec{q}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d^3q f(\vec{q}) \quad (4.44)$$

Von dieser Ersetzung von $\vec{q}$ -Summen durch Integrale wird in vielen praktischen Rechnungen Gebrauch gemacht - immer dann, wenn die Integrale leichter zu berechnen sind als die Summen. Mathematisch exakt wird die Beziehung erst im **thermodynamischen Limes** $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const.}$

4.4 Phononendispersionsrelationen

Wir verwenden jetzt die periodischen Randbedingungen und betrachten eine Kristallstruktur, die aus N primitiven Einheitszellen besteht und r Atome pro Einheitszelle hat, also $N \cdot r$ Atome insgesamt. Dann gibt es N nicht-äquivalente $\vec{q}$ -Vektoren in der 1. Brillouinzone, und für jedes $\vec{q}$ ist die fouriertransformierte dynamische Matrix $\underline{\underline{D}}(\vec{q})$ (eine $(d \cdot r \times d \cdot r)$ -Matrix) zu

diagonalisieren. Damit erhalten wir $\mathbf{d} \cdot \mathbf{r}$ positive Eigenwerte $\omega_s^2(\vec{q})$, insgesamt also $\mathbf{d} \cdot \mathbf{N} \cdot \mathbf{r}$ Eigenfrequenzen $\omega_s(\vec{q})$. In der unitären Transformation, die die dynamische Matrix bezüglich des Gitter-Vektor-Index $\mathbf{n}$ diagonalisiert, erkennen wir die diskrete Fouriertransformation (4.35) wieder; dieser Teil der Matrix $\underline{\underline{C}}$ läßt sich (mit geeigneter Normierung) schreiben als

$$C_{\vec{q}, \vec{R}_n} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n}, \quad (4.45)$$

und für die ganze Matrix $\underline{\underline{C}}$ gilt, wenn wir sie aus normierten Eigenvektoren zusammensetzen:

$$C_{n\tau i q s} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} e_{\tau i}^{(s)}(\vec{q}) \quad (4.46)$$

Die Auslenkung eines einzelnen Atoms (Ions) schreiben wir jetzt als Überlagerung des vollständigen Satzes von Lösungen

$$\mathbf{u}_{n\tau i}(\mathbf{t}) = \frac{1}{\sqrt{NM_\tau}} \sum_{\vec{s}\vec{q}} f_s(\vec{q}) e^{-i\omega_s(\vec{q})t} e_{\tau i}^{(s)}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} \quad (4.47)$$

mit Entwicklungskoeffizienten $f_s(\vec{q})$. Darin identifizieren wir die Normal-Koordinate für eine kollektive Mode $\vec{s}\vec{q}$ mit

$$Q_s(\vec{q}, t) = f_s(\vec{q}) e^{-i\omega_s(\vec{q})t} \quad (4.48)$$

Knapp zusammengefasst ist der Zusammenhang zwischen einem System von gekoppelten lokalisierten Bewegungen von Massenpunkten um ihre Gleichgewichtspositionen und den entkoppelten delokalisierten kollektiven Bewegungen aller Massenpunkte in Phase:

lokalisierte gekoppelte Bewegung $\mathbf{u}_{n\tau i}(\mathbf{t})$ $D_{\tau i, \tau' j}(\vec{q})$ $H(\vec{\mathbf{u}}_{n\tau}, \vec{\mathbf{P}}_{n\tau})$	delokalisierte entkoppelte Bewegung $Q_s(\vec{q}, t)$ $\omega_s^2(\vec{q}) \mathbb{1}_{s, \vec{q}}$ $H(Q_s(\vec{q}), P_s(\vec{q}))$
---	--

Zusammen mit den Impulsen

$$\mathbf{P}_{n\tau i} = M_\tau \dot{\mathbf{u}}_{n\tau i} \quad (4.49)$$

findet man für den Hamiltonoperator (die Hamiltonfunktion)

$$H(Q_s(\vec{q}), P_s(\vec{q})) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{s}\vec{q}} \{P_s^*(\vec{q}) P_s(\vec{q}) + \omega_s^2(\vec{q}) Q_s^*(\vec{q}) Q_s(\vec{q})\}, \quad (4.50)$$

also einen Hamiltonoperator für $dN\mathbf{r}$ ungekoppelte harmonische Oszillatoren, von denen jeder für eine kollektive Mode $s\vec{q}$ steht. Quantenmechanisch werden $Q_s(\vec{q})$ und $P_s(\vec{q})$ wieder zu Operatoren, für die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [Q_s(\vec{q}), P'_s(\vec{q}')] &= i\hbar\delta_{ss'}\delta_{\vec{q}\vec{q}'} \\ [Q_s(\vec{q}), Q'_s(\vec{q}')] &= [P_s(\vec{q}), P'_s(\vec{q}')] = 0 \end{aligned} \quad (4.51)$$

Auch hier können wir wieder Auf- und Absteigeoperatoren einführen:

$$\begin{aligned} a_s^+(\vec{q}) &= \sqrt{\frac{\omega_s(\vec{q})}{2\hbar}} Q_s(-\vec{q}) - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_s(\vec{q})}} P_s(\vec{q}) \\ a_s(\vec{q}) &= \sqrt{\frac{\omega_s(\vec{q})}{2\hbar}} Q_s(\vec{q}) + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_s(\vec{q})}} P_s(-\vec{q}) \end{aligned} \quad (4.52)$$

wobei wir $Q_s(-\vec{q}) = Q_s^*(\vec{q})$ und $P_s^*(\vec{q}) = P_s(-\vec{q})$ verwendet haben. Es gilt auch $\omega_s(\vec{q}) = \omega_s(-\vec{q})$. Die Auf- und Absteigeoperatoren erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [a_s(\vec{q}), a_s^\dagger(\vec{q}')] &= \delta_{ss'}\delta_{\vec{q}\vec{q}'} \\ [a_s(\vec{q})a_{s'}(\vec{q}')] &= [a_s^\dagger(\vec{q}), a_s^\dagger(\vec{q}')] = 0, \end{aligned} \quad (4.53)$$

und der Hamiltonoperator wird zu

$$H_{\text{harm}} = \sum_{s\vec{q}} \hbar\omega_s(\vec{q}) \left(a_s^\dagger(\vec{q})a_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \quad (4.54)$$

Die Energie $\hbar\omega_s(\vec{q})$ ist die Anregungsenergie der kollektiven Gittermode, die Phononenenergie; die zugehörige Anregung heißt **Phonon**. Die Vertauschungsrelationen (4.53) sind solche Bose-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren; die Phononen verhalten sich also wie **wechselwirkungsfreie Bosonen**. Es handelt sich dabei nicht um wirkliche Teilchen, sondern um Quasiteilchen. Die Thermodynamik der Phononen ähnelt der der Photonen (Quanten des elektromagnetischen Feldes). Die möglichen Energien der Gitterschwingungen, also die Eigenenergien von H_{harm} , sind gegeben durch

$$E = \sum_{s\vec{q}} \hbar\omega_s(\vec{q}) (n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2}) \quad (4.55)$$

mit den **Besetzungszahlen** $n_s(\vec{q})$ (d.h. den Quantenzahlen der einzelnen harmonischen Oszillatoren $s\vec{q}$), die alle natürlichen Zahlen annehmen können; die einzelnen Zustände des Gitterschwingungsspektrums können also beliebig oft besetzt werden. Zu jedem der $\vec{q}$ -Werte gibt es d Frequenzen $\omega_s(\vec{q})$, ($s = 1, \dots, d$); man bekommt also d verschiedene **Dispersionsrelationen** oder Zweige des Phononenspektrums. Die $\omega_s(\vec{q})$ sind periodisch bezüglich der reziproken Gittervektoren $\vec{G}$,

$$\omega_s(\vec{q}) = \omega_s(\vec{q} + \vec{G}) \quad (4.56)$$

was man aus der entsprechenden Relation für die dynamische Matrix $\underline{D}(\vec{q})$ entnehmen kann.

Man kann sich jetzt klarmachen, dass es d Phononenzweige gibt, deren Dispersion $\omega_s(\vec{q}) \rightarrow 0$ für $\vec{q} \rightarrow 0$, und zwar linear mit $q = |\vec{q}|$. Dazu betrachtet man spezielle Auslenkungen der Atome des Kristalls, sodass alle Atome in die gleiche Koordinatenrichtung i schwingen und die Auslenkungen aller r Atome in einer Elementarzelle genau gleich sind; die Auslenkungen $\vec{u}_{n\tau}^{(s)}$ von Gleichung (4.32) hängen für diese speziellen Zweige nicht mehr vom Atomindex τ ab. Für die Kristalle mit einem Atom pro Einheitszelle ist das der einzig mögliche Fall. Aus der Bewegungsgleichung wird dann

$$M_\tau \omega_s^2(\vec{q}) u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n0}} = \sum_{n'\tau'} \Phi_{n\tau i, n'\tau' i} u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n'0}} \quad (4.57)$$

Einziger Unterschied in den Auslenkungen von Elementarzelle zu Elementarzelle liegt also in der Phasenverschiebung durch den Faktor $e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n}$. Wir entwickeln (4.57) jetzt für kleine $\vec{q}$ bis zur 2. Ordnung:

$$M_\tau (\omega_s(0) + \nabla_{\vec{q}} \omega_s(\vec{q})|_{\vec{q}=0} \cdot \vec{q} + \dots)^2 = \sum_{n'\tau'} \Phi_{n\tau i, n'\tau' i} \left(1 + i\vec{q} \cdot \vec{R} - \frac{1}{2}(\vec{q} \cdot \vec{R})^2 + \dots \right) \quad (4.58)$$

Man kann nun einen Koeffizientenvergleich für die verschiedenen Ordnungen in $\vec{q}$ durchführen, und während 0. und 1. Ordnung nur auf Symmetrierelationen für Φ führen, ergibt die 2. Ordnung in $\vec{q}$

$$M_\tau (\nabla_{\vec{q}} \omega_s(\vec{q})|_{\vec{q}=0} \cdot \vec{q})^2 = -\frac{1}{2} \sum_{n\tau'} \Phi_{n\tau i, n'\tau' i} (\vec{R} \cdot \vec{q})^2 \quad (4.59)$$

Damit muss $\omega_s(\vec{q})$ linear mit $\vec{q}$ gegen 0 gehen, genauer

$$\omega_s^2(\vec{q}) = \sum_{i,j} c_{i,j} q_i q_j \quad \text{für kleine } |\vec{q}| \quad (4.60)$$

Für die Phononenzweige, bei denen die Atome innerhalb einer Elementarzelle gleichmäßig ausgelenkt werden und schwingen, ist also eine lineare Dispersionsrelation und ein Verschwinden der Eigenfrequenzen für kleine $\vec{q}$ zu erwarten. In d Dimensionen gibt es d solche Zweige. Diese Zweige nennt man **akustische Phononen**, weil sie den Gitterschwingungen entsprechen, die durch Schallwellen angeregt werden können und die den Schall durch den Kristall transportieren. Die restlichen $d(r-1)$ Zweige des Phononenspektrums nennt man **optische Phononen**. Anschaulich entsprechen sie Schwingungsanregungen, bei denen die verschiedenen Atome in der Einheitszelle gegeneinander schwingen. In Ionenkristallen, bei denen die Massenpunkte in der Elementarzelle unterschiedliche Ladung tragen, können solche Schwingungen durch elektromagnetische Felder, also z.B. optisch angeregt werden, daher der Name. Die Eigenfrequenzen verschwinden nicht für $\vec{q} \rightarrow 0$. Bei Kristallen mit nur einem Atom in der Elementarzelle gibt es nur akustische Phononen. Neben der Klassifikation nach akustischen und optischen Phononen ist noch die nach transversalen und longitudinalen Phononen üblich. Zumindest für bestimmte Symmetrierichtungen können die Auslenkungen $\vec{e}_\tau^L(\vec{q}) \parallel \vec{q}$ parallel zum Wellenvektor $\vec{q}$ oder $\vec{e}_\tau^T(\vec{q}) \perp \vec{q}$ senkrecht zu $\vec{q}$ sein; man spricht dann von longitudinalen bzw. transversalen Phononenzweigen. Insgesamt gibt es daher transversal optische (TO), longitudinal optische (LO), transversal akustische (TA) und longitudinal akustische (LA) Phononenzweige.

Die Steigungen der linearen Phononendispersion bei kleinen Wellenvektoren (großen Wellenlängen)

$$\omega_s^A(\vec{q}) \sim c_s(\vec{q})\vec{q} \quad \text{für } \vec{q} \rightarrow 0 \quad (4.61)$$

repräsentieren die **Schallgeschwindigkeiten**, die in der Regel von der Richtung $\frac{\vec{q}}{|\vec{q}|}$ abhängen. Diese stehen in enger Beziehung zu den elastischen Konstanten des Kristalls. Die Dispersionsrelationen besitzen die volle Symmetrie der Punktgruppe des Kristalls, d.h. für jede Symmetrieoperation D aus der Punktgruppe gilt

$$\omega_s(D\vec{q}) = \omega_s(\vec{q}) \quad (4.62)$$

Dieser Sachverhalt gilt in gleicher Weise für die elektronische Bandstruktur. Daher genügt es, die Phononenzweige in einem Teilbereich der Brillouinzone zu kennen, die dann durch die Symmetrieoperationen auf die gesamte Brillouinzone abgebildet werden kann. Für das kubisch flächenzentrierte

Gitter (siehe Abb. 4.2) ist das wegen der hohen Symmetrie nur $1/48$ des gesamten Brillouinzonenvolumens; das irreduzible Teilvolumen ist ein Splitter, der den Gammapunkt Γ mit $1/6$ Sechseck und $1/8$ Quadrat als Stirnflächen verbindet. In Abb. 4.2 sind die traditionellen Bezeichnungen für die Punkte hoher Symmetrie eingezeichnet: $\Gamma = (0, 0, 0)$ ist der Ursprung des reziproken Gitters (diese Bezeichnung ist für alle Kristallgitter üblich). Weitere Punkte mit Namen sind Sechseckmittelpunkte $L = (1/2, 1/2, 1/2)$, Quadratmittelpunkte $X = (1/2, 0, 1/2)$, Eckpunkte $W = (1/2, 1/4, 3/4)$ sowie Kantenmittelpunkte zwischen zwei Sechsecken K und zwischen Quadrat und Sechseck U . Auch die Verbindungsgeraden mit hoher Symmetrie haben schon feste Bezeichnungen, z.B. $\Lambda = [\Gamma, L]$, $\Sigma = [\Gamma, K]$, $\Delta = [\Gamma, X]$. Für andere Kristallgitter werden die Bezeichnungen jedoch oft mit anderer Bedeutung wiederverwendet.

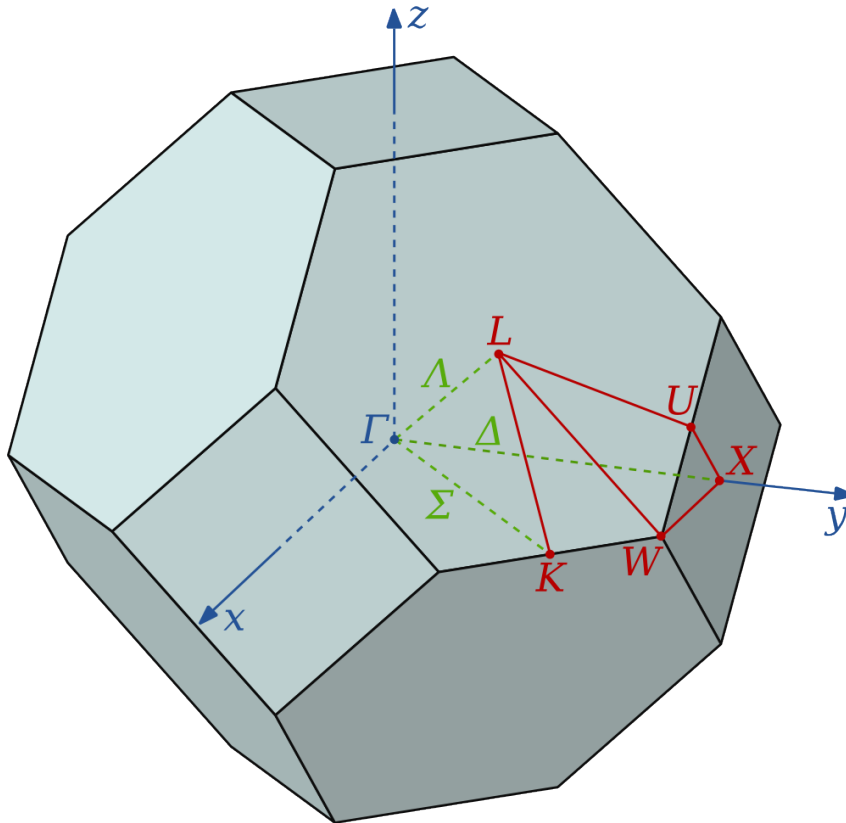


Abbildung 4.2:
1. Brillouinzone des kubisch flächenzentrierten Kristallgitters mit den Bezeichnungen für Punkte und Geraden hoher Symmetrie.

Einheiten, in denen die Phononendispersionen üblicherweise angegeben werden, sind Frequenzen ν , Wellenzahlen $\bar{\nu} = 1/\lambda$ oder Energien $E = \hbar\omega$, die über $E = \hbar\omega = \hbar\nu = \hbar c\bar{\nu}$ zusammenhängen. Die Größenordnung sind typischerweise Terahertz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) für ν , 100 cm^{-1} für $\bar{\nu}$ und einige Millielektronenvolt für $\hbar\omega$. Für die Umrechnung (z.B. $1 \text{ THz} = 4.136 \text{ meV}$) ist Tab. 4.1 nützlich.

	THz	100 cm ⁻¹	10 meV
THz	1	0.3336	0.4136
100 cm ⁻¹	2.9979	1	1.2398
10 meV	2.4181	0.8066	1

Tabelle 4.1: Umrechnung zwischen Frequenzen, Wellenzahlen, Energien.

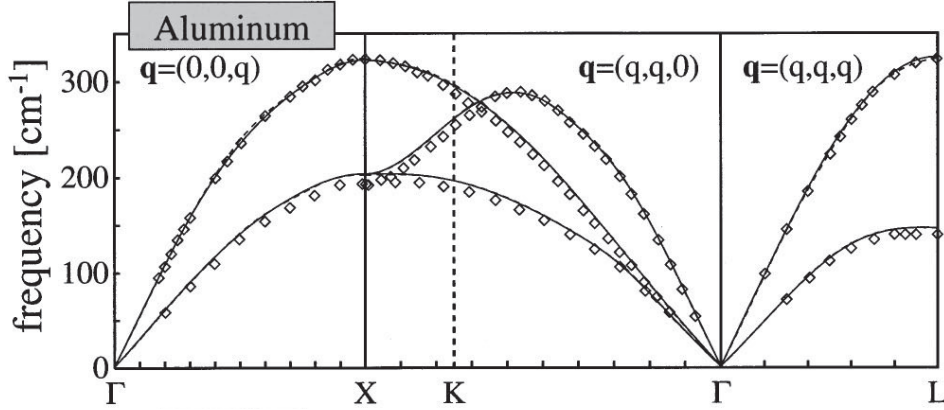


Abbildung 4.3: Berechnete (Linien) und gemessene Phononendispersion für das Metall Al mit kubisch flächenzentrierter Struktur (aus Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001)).

In Abb. 4.3 und 4.4 sind Phononendispersionsrelationen für Aluminium und für Diamant gezeigt, die wir kurz diskutieren wollen. Die eingezeichneten Kurven sind mithilfe von Dichtefunktionaltheorie berechnet, die wir in einem späteren Kapitel kennenlernen werden. Die Dispersion ist entlang der Richtungen $[100]$, $[110]$ und $[111]$ in der Brillouinzone gezeigt, die den Geraden Σ , Δ , Λ aus Fig. 4.2 entsprechen. Entlang der $[100]$ - und $[111]$ -Richtungen sind die transversalen Zweige (mit der niedrigeren Energie) zweifach entartet, aber entlang $[110]$ spalten sie in zwei separate Zweige auf, was mit geringerer Symmetrie in dieser Richtung zu tun hat. Al mit einem Atom pro Einheitszelle hat also wie erwartet maximal drei akustisch Phononenzweige.

Diamant hingegen (siehe Fig. 4.4) hat zwar dasselbe Bravaisgitter, weshalb wir dieselben Entartungen der akustischen Zweige wie bei Al finden, aber zusätzlich gibt es bis zu drei optische Phononenzweige, da Diamant zwei Kohlenstoffatome pro primitiver Einheitszelle hat. GaAs (siehe Fig. 4.5) mit Zinkblendestruktur, die sich von der Diamantstruktur nur durch die zwei verschiedenen Atomsorten in der Einheitszelle unterscheidet, zeigt in der Phononendispersion insgesamt große Ähnlichkeit mit der von Diamant,

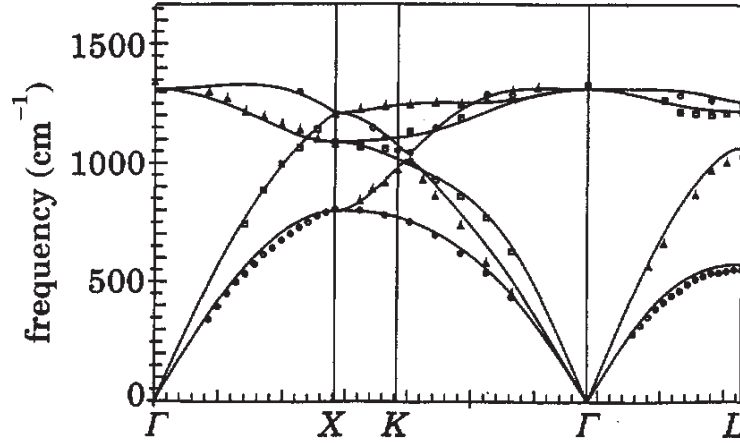


Abbildung 4.4: Berechnete (Linien) und mit inelastischer Neutronenstreuung gemessene Phononendispersion für Diamant (aus Europhys. Lett. **32**, 729 (1995)).

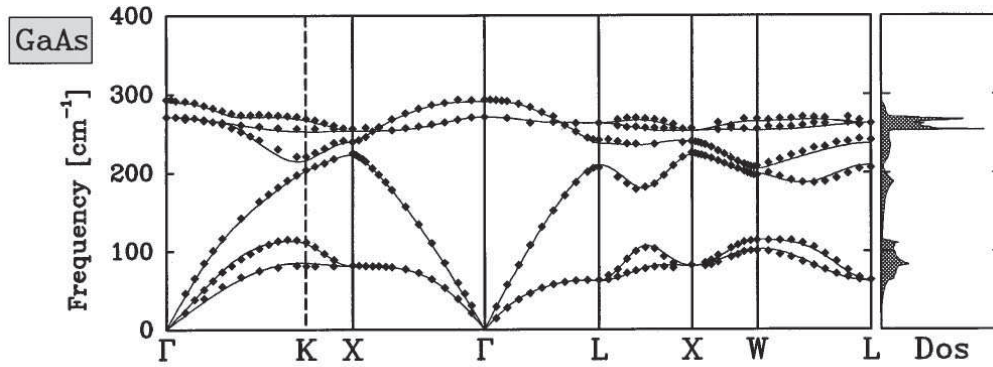


Abbildung 4.5: Berechnete (Linien) und gemessene Phononendispersion für den Halbleiter Galliumarsenid mit Zinkblendestruktur (aus Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001)).

aber auch Unterschiede im Detail; insbesondere sorgen die unterschiedlichen Massen von Ga und As dafür, dass die transversalen und optischen Zweige sich am X-Punkt nicht kreuzen und teilweise entartet sind wie bei Diamant. Die kleine Aufspaltung zwischen longitudinalen und transversalen optischen Phononenzweigen am Γ -Punkt bei GaAs hat mit einer makroskopischen Polarisation zu tun, die bei einer binären Verbindung wie GaAs auftritt. Aus den auftretenden Phononenfrequenzen (bis 300 cm^{-1} bei Al und GaAs, bis 1300 cm^{-1} bei Diamant) kann man auch ablesen, dass Diamant weitaus härter ist, also stärkere Bindungen und damit eine stärkere Krümmung der Potentialenergiefläche in den Gleichgewichtspositionen $\vec{R}_0$ aufweist.

4.5 Thermodynamik der Phononen

Durch die Behandlung der Gitterschwingungen in harmonischer Näherung haben wir einen Hamiltonoperator (4.54) für wechselwirkungsfreie Bosonen erhalten. Wir können damit die thermischen Eigenschaften eines Festkörpers berechnen, die auf die Phononen zurückzuführen sind, indem wir ein Standardproblem der statistischen Physik lösen, das eines idealen Quantengases von Bosonen. Dafür ist die Besetzungszahldarstellung und das großkanonische Ensemble zweckmäßig. Da es sich bei den Phononen um Quasiteilchen handelt, gibt es keine Teilchenzahlerhaltung und damit kein chemisches Potential. Die innere Energie des Phononensystems ist durch den thermischen Eigenwert des Hamiltonoperators (4.54) gegeben:

$$E = \langle H_{\text{harm}} \rangle = \sum_{\vec{s}\vec{q}} \hbar\omega_s(\vec{q}) \left(\langle a_{\vec{q}s}^\dagger a_{\vec{q}s} \rangle + \frac{1}{2} \right) \quad (4.63)$$

mit der Bosefunktion als thermischem Erwartungswert des Besetzungszahloperators

$$\langle n_{\vec{q}s} \rangle = \langle a_{\vec{q}s}^\dagger a_{\vec{q}s} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s(\vec{q})}{k_B T}} - 1} \quad (4.64)$$

T ist die absolute Temperatur in Kelvin, und k_B ist die Boltzmannkonstante. Auf dieses Ergebnis kommt man wie folgt: Die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand n eines einzelnen Oszillators ist (laut Boltzmannverteilung)

$$P_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{Z} = \frac{e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}}{Z} \quad (4.65)$$

mit der Zustandssumme

$$Z = \sum_n e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \underbrace{\sum_n e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}_{\sum_n x^n = \frac{1}{1-x}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \quad (4.66)$$

wobei wir eine geometrische Reihe verwendet haben. Damit findet man für die mittlere Besetzungszahl

$$\langle n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \left(n \cdot e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}} \right) = \frac{\sum_n n e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}} = \frac{\sum_n n e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \quad (4.67)$$

und wegen

$$\frac{\partial}{\partial \omega} \ln \sum_n e^{-n \frac{\hbar \omega}{k_B T}} = \frac{\sum_n (-n \frac{\hbar}{k_B T}) e^{-n \frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-n \frac{\hbar \omega}{k_B T}}} \quad (4.68)$$

folgt

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= - \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \sum_n e^{-n \frac{\hbar \omega}{k_B T}} = - \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}} \\ &= \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right) = \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\frac{\hbar}{k_B T} e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \end{aligned} \quad (4.69)$$

Für die innere Energie erhält man durch Einsetzen der Bose-Funktion

$$E = \sum_{\vec{q}, s} \hbar \omega_s(\vec{q}) \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.70)$$

mit der temperaturabhängigen **Nullpunktenergie**

$$E_0 = \sum_{\vec{q}, s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\vec{q}) \quad (4.71)$$

als additiver Konstante. Die Größe

$$Q(\omega_s(\vec{q})) = \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T}} - 1} \quad (4.72)$$

stellt den Energiebeitrag des Oszillators $s, \vec{q}$ im thermischen Mittel dar. In zwei Grenzfällen lassen sich die $\vec{q}$ -Summen näherungsweise berechnen:

1) Grenzfall hoher Temperaturen

Da die Phononenspektren nach oben begrenzt sind, gibt es Temperaturen mit

$$k_B T \gg \hbar \omega_s(\vec{q}) \quad \text{für alle } s, \vec{q} \quad (4.73)$$

Dann kann man die Exponentialfunktion entwickeln:

$$E = \sum_{\vec{q}, s} \hbar \omega_s(\vec{q}) \left(\frac{1}{1 + \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T} + \dots - 1} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\vec{q}, s} k_B T \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T} + \dots \right)$$

$$(4.74)$$

In fñhrender Ordnung bleibt also in Dimension d fñr einen Kristall aus N Einheitszellen und r Atomen pro Einheitszelle

$$E(T) = dNr k_B T \quad \text{fñr} \quad k_B T \gg \hbar \omega \quad (4.75)$$

d.h. das **Dulong-Petit-Gesetz** fñr die innere Energie von dNr klassischen harmonischen Oszillatoren. Nach dem Gleichverteilungssatz der klassischen statistische Mechanik trñgt jeder Freiheitsgrad (jede Impuls- oder Ortskoordinate), die quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, mit $\frac{1}{2}k_B T$ zur inneren Energie bei. Daraus ergeben sich $\frac{3}{2}Nk_B T$ fñr das klassische einatomige ideale Gas, $\frac{5}{2}Nk_B T$ fñr zweiatomige ideale Gase. Ein klassischer harmonischer Oszillator hat also zwei Freiheitsgrade, einen der kinetischen und einen der potentiellen Energie, und damit ist gerade (4.75) fñr dNr harmonische Oszillatoren zu erwarten; das bestñtigt sich also im Grenzfall hoher Temperaturen.

2) Grenzfall tiefer Temperaturen

Fñr jede noch so tiefe Temperatur gibt es Schwingungs-Eigenfrequenzen $\omega_s(\vec{q})$ mit $\hbar \omega_s(\vec{q}) < k_B T$ (akustische Phononen verlaufen nahe des Γ -Punktes linear). Daher kann man fñr die akustischen Phononenzweige keine Tieftemperaturentwicklung mit der Annahme $k_B T \ll \hbar \omega$ machen. Hingegen kann man annehmen, dass die Temperatur so tief ist, dass nur Phononen im linearen Dispersionsbereich $\omega \propto q$ thermisch angeregt werden können. Dann treten in der $\vec{q}$ -Summe nur noch die d akustischen Zweige auf, und es gilt

$$E - E_0 = \sum_{\vec{q}j} \frac{\hbar c_j q}{e^{\frac{\hbar c_j q}{k_B T}} - 1} \quad (4.76)$$

wobei der Index j ùber die d akustischen Zweige lñuft, und c_j sind die entsprechenden, im allgemeinen verschiedenen Schallgeschwindigkeiten (vergleiche Gl. (4.61)). Wir ersetzen jetzt die $\vec{q}$ -Summe wie in Gleichung (4.42) durch ein Integral:

$$E - E_0 = \frac{V}{(2\pi)^d} \sum_j \int d^d q \frac{\hbar c_j q}{e^{\frac{\hbar c_j q}{k_B T}} - 1} = \frac{V}{(2\pi)^d} \sum_j \left(\frac{k_B T}{\hbar c_j} \right)^d k_B T \int d^d x \frac{x}{e^x - 1} \quad (4.77)$$

mit der Substitution

$$x = \frac{\hbar c_j q}{k_B T}; \quad dx = \frac{\hbar c_j}{k_B T} dq; \quad dq = \frac{k_B T}{\hbar c_j} dx; \quad d^d q = \left(\frac{k_B T}{\hbar c_j} \right)^d d^d x \quad (4.78)$$

Dieses Integral läuft über die erste Brillouinzone oder die primitive Einheitszelle; zwar ist am Zonenrand die Dispersion nicht mehr linear, aber dafür gilt für die Zustände dort $\hbar\omega \gg k_B T$, und die Besetzungswahrscheinlichkeit wird wegen des Bosefaktors exponentiell klein. Die ursprünglichen Grenzen 0 bis $\frac{\pi}{a}$ für alle d Komponenten q_i werden zu 0 bis $\frac{\pi\hbar c_j}{ak_B T}$; daher können wir die obere Grenze für hinreichend kleine Temperaturen, d.h.

$$k_B T \ll \frac{\pi\hbar c_j}{a} \quad (4.79)$$

durch ∞ nähern. Wegen Isotropie des Integranden kann das d -dimensionale Integral auf ein eindimensionales Integral reduziert werden. Speziell für $d = 3$:

$$E - E_0 = \frac{V}{(2\pi)^3} 3 \frac{(k_B T)^4}{(\hbar \bar{c}_j)^3} 4\pi \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{10} \frac{V}{(\hbar \bar{c}_j)^2} (k_B T)^4 \quad (4.80)$$

Hier wurde eine über die drei möglichen Zweige und eventuell noch über die verschiedenen Richtungen gemittelte Schallgeschwindigkeit $\bar{c}_j$ eingeführt. Außerdem wurde das Integral $\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$ verwendet. Also folgt der Beitrag der Schwingungsanregungen zur inneren Energie für ein dreidimensionales System einem charakteristischen T^4 -Gesetz für tiefe Temperaturen. Das ist wie beim Photonengas (Hohlraumstrahlung), nur gilt es dort für alle Temperaturen. Das ist eine Folge der linearen Dispersion $\omega \propto q$, die bei Photonen immer und bei Phononen nur für niedrige Anregungsenergien gilt, und des bosonischen Charakters. Aus der inneren Energie erhält man unmittelbar die experimentell gut zugängliche spezifische Wärme C_V (pro Volumen). Für dreidimensionale Systeme gilt bei tiefen Temperaturen

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2}{5} \pi^2 k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c_j} \right)^3 \quad (4.81)$$

und für hohe Temperaturen

$$C_V = 3 \frac{N}{V} r k_B \quad (4.82)$$

Der Gitteranteil der spezifischen Wärme hat also ein T^3 -Verhalten für tiefe Temperaturen und geht in einen konstanten Beitrag für hohe Temperaturen über, wenn alle Schwingungsmoden thermisch angeregt werden können. Experimentell ist das gut bestätigt.

Ein vereinfachtes Modell, das beide Grenzfälle enthält und dazwischen sinnvoll interpoliert, ist das **Debye-Modell**. Es beruht auf den folgenden Annahmen:

- 1) Im ganzen relevanten $\vec{q}$ -Bereich gilt ein lineares Dispersionsgesetz

$$\omega(\vec{q}) = c_j q \quad (4.83)$$

wobei mit c_j wieder eine geeignete gewählte mittlere Schallgeschwindigkeit c_j gemeint ist.

- 2) Die Brillouinzone wird durch eine Kugel vom Radius q_D ersetzt. Die Debye-Wellenzahl q_D ist so zu bestimmen, dass die Zahl der Zustände gleich der Zahl der Atome N ist. (Da das Debye-Modell nur die akustischen Zweige berücksichtigt, ist die Zahl der Atome pro Einheitszelle als $r = 1$ angenommen). Dann hat diese Kugel das gleiche Volumen wie die Brillouinzone, die sie ersetzt. Diese Debye-Kugel vereinfacht das Ausführen der Integrale.

Die Debye-Wellenzahl ist demnach definiert als (wir nehmen hier $d = 3$ an)

$$N \stackrel{!}{=} \sum_{\vec{q}, |\vec{q}| \leq q_D} 1 = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{q}| \leq q_D} d^3 q = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{q_D} dq q^2 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q_D^3}{3} \quad (4.84)$$

Daraus ergibt sich

$$q_D = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}}. \quad (4.85)$$

Die Debye-Wellenzahl ist also einfach durch die Dichte der Atome im Kristall bestimmt, die auch im thermodynamischen Limes endlich bleibt. Für die innere Energie erhält man für 3 Dimensionen im Debye-Modell:

$$\begin{aligned} E - E_0 &= 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{q}| \leq q_D} d^3 q \frac{\hbar c_j q}{e^{\frac{\hbar c_j q}{k_B T}} - 1} = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_D} dq \frac{\hbar c_j q^3}{e^{\frac{\hbar c_j q}{k_B T}} - 1} \\ &= 3 \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c_j} \right)^3 k_B T \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (4.86)$$

mit derselben Substitution wie (4.78). Man definiert üblicherweise eine Debye-Temperatur Θ_D und eine Debye-Frequenz ω_D durch

$$k_B \Theta_D = \hbar c_j q_D = \hbar \omega_D \quad (4.87)$$

Unter Verwendung von $V = \frac{6\pi^2 N}{q_D^3}$ und $x_D = \frac{\hbar c_j q_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T}$ folgt

$$\begin{aligned} E - E_0 &= \frac{3}{2\pi^2} 6\pi^2 N \left(\frac{k_B T}{\hbar c_j q_D} \right)^3 k_B T \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= 9N \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 k_B T \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (4.88)$$

Für die spezifische Wärme pro Volumen erhält man im Debye-Modell

$$C_V = 9 \frac{N}{V} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.89)$$

Im Grenzfall kleiner Temperaturen kann man das bestimmte Integral wieder ausführen und erhält

$$C_V = 234 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{N}{V} k_B \quad (4.90)$$

Für hohe Temperaturen, d.h. $\frac{\Theta_D}{T} \ll 1$ kann man den Integranden nach x entwickeln und erhält somit

$$C_V = 3 \frac{N}{V} k_B \quad (4.91)$$

also wieder das Dulong-Petit-Gesetz für die drei akustischen Zweige, die beim Debye-Modell nur berücksichtigt sind. Für mittlere Temperatur T muss man die Debyefunktionen

$$f_D(x) = \int_0^x dy \frac{y^3}{e^y - 1} \quad \tilde{f}(x) = \int_0^x dy \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} \quad (4.92)$$

numerisch auswerten, sodass eine Berechnung der vollen T -Abhängigkeit der spezifischen Wärme möglich wird. Die Debye-Temperatur kann für die verschiedenen Materialien durch Anpassung an experimentelle Ergebnisse für die spezifische Wärme bestimmt werden. Θ_D liegt in der Größenordnung $10^2 - 10^3$ K; solche Temperaturen bzw. die zugehörigen Energien von $\sim 10^{-2}$ eV sind charakteristisch für die Phononen. Beispiele: Al $\Theta_D =$

394 K, Diamant $\Theta_D = 1860$ K, Kalium $\Theta_D = 100$ K. Die Schallgeschwindigkeit, die bei $c_j \sim 10^2 - 10^3$ m/s liegt, hängt eng mit Θ_D zusammen. Der hohen Debye-Temperatur von Diamant entspricht die hohe Schallgeschwindigkeit von 10000 – 20000 m/s (je nach Zweig und Richtung).

Ein anderes stark vereinfachendes Modell für Gitterschwingungen ist das **Einstein-Modell**. Es macht die einfache Annahme

$$\omega_s(\vec{q}) = \omega_0 \text{ für alle } s, \vec{q} \quad (4.93)$$

Dann erhält man für die innere Energie ($\sum_{\vec{q},s}$ führt zum Faktor $3Nr$)

$$E = E_0 + 3Nr \frac{\hbar\omega_0}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1} \quad (4.94)$$

und die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} E = 3 \frac{N}{V} r \hbar \omega_0 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} \frac{\hbar\omega_0}{k_B T^2}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1\right)^2} = 3 \frac{N}{V} r k_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e + \frac{\Theta_E}{T}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1\right)^2} \quad (4.95)$$

wobei die für das Phononensystem charakteristische Einsteintemperatur durch

$$k_B \Theta_E = \hbar\omega_0 \quad (4.96)$$

gegeben ist. Im Grenzfall hoher Temperaturen erhält man durch die Entwicklung $e^{\frac{\Theta_E}{T}} \approx 1 + \frac{\Theta_E}{T} + \dots$

$$E - E_0 = 3Nr k_B T, \quad C_V = 3 \frac{N}{V} r k_B, \quad (4.97)$$

also wieder das Dulong-Petit-Gesetz. Im Grenzfall tiefer Temperaturen ist die Ersetzung $e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1 \approx e^{\frac{\Theta_D}{T}}$ gerechtfertigt, und man findet

$$E - E_0 = 3Nr k_B \Theta_E e^{-\frac{\Theta_E}{T}}, \quad C_V = 3 \frac{N}{V} r k_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}}. \quad (4.98)$$

Innere Energie und spezifische Wärme verschwinden also exponentiell für $T \rightarrow 0$. Das ist charakteristisch für Systeme mit einer Lücke im Anregungsspektrum (beim Einsteinmodell ist die Lücke gerade $\hbar\omega_0 = k_B \Theta_E$).

4.6 Phononen-Zustandsdichte

Für viele Zwecke sind nicht alle Informationen erforderlich, die eine genaue Kenntnis von $\omega_s(\vec{q})$ liefert. Oft genügt die Kenntnis, ob es bei bestimmten Frequenzen Schwingungsanregungen gibt und wenn ja, wie viele. Die Größe, die diese Information enthält und für das Phononenspektrum charakteristisch ist, ist die Zustandsdichte $n(\omega)$. Sie ist definiert als Zahl der Schwingungszustände mit Eigenfrequenz im Frequenzintervall $d\omega$ bei ω pro Frequenzintervall und pro Volumen oder pro Einheitszelle; beide Normierungen sind gebräuchlich (z.B. Ashcroft-Mermin verwendet pro Volumen) und unterscheiden sich nur um einen Faktor der atomaren Dichte N/v . In Formeln ist die Definition der Zustandsdichte:

$$n(\omega) = \frac{1}{N} \sum_s \sum_{\vec{q}} \delta(\omega - \omega_s(\vec{q})) = \frac{V}{N} \sum_s \int_{1.BZ} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \delta(\omega - \omega_s(\vec{q})) \quad (4.99)$$

Damit gilt

$$\begin{aligned} n(\omega)\Delta\omega &= \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} d\omega' n(\omega') = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} d\omega' \delta(\omega' - \omega(\vec{q})) \\ &= \frac{1}{N} \cdot (\text{Zahl der Zustände zwischen } \omega \text{ und } \omega + \Delta\omega) \end{aligned} \quad (4.100)$$

Insgesamt ist die Zustandsdichte hier auf $d \cdot r$ normiert.

$$\int_0^{\infty} d\omega n(\omega) = d \cdot r, \quad (4.101)$$

d.h. die Gesamtzahl der Schwingungszustände pro Einheitszelle ist dr . Wegen

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \text{Im} \frac{1}{x + i\delta} = -\pi \delta(x) \quad (4.102)$$

lässt sich die Zustandsdichte auch schreiben als

$$n(\omega) = -\frac{1}{\pi N} \sum_s \sum_{\vec{q}} \text{Im} \frac{1}{\omega + i0^+ - \omega_s(\vec{q})} \quad (4.103)$$

Ein wesentlicher Grund für die Einführung der Zustandsdichte ist die Tatsache, dass viele Größen letztendlich nur von der Frequenz oder der Energie abhängen; vom Wellenvektor hängen sie nur implizit über $\omega_s(\vec{q})$ ab. Solche Größen, wie z.B. die innere Energie, lassen sich darstellen als

$$\tilde{Q} = \sum_{s, \vec{q}} Q(\omega_s(\vec{q})) \quad (4.104)$$

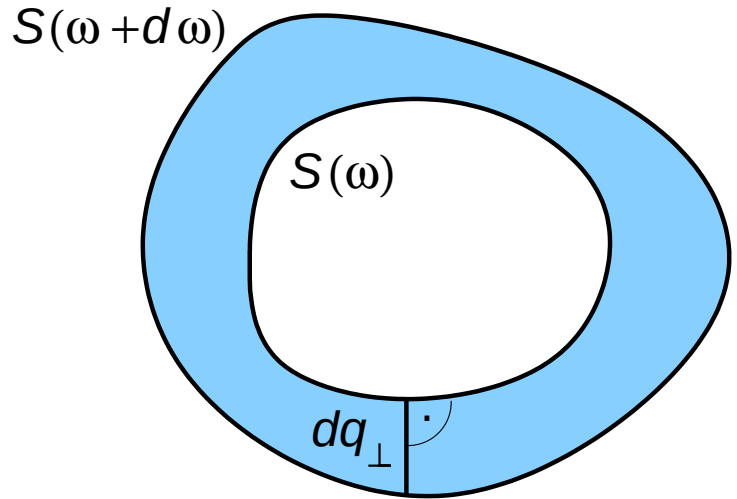
und müssten eigentlich durch Berechnung der $\vec{q}$ -Summe bzw. des entsprechenden d -dimensionalen $\vec{q}$ -Integrals berechnet werden. Kennt man jedoch die dem Schwingungsspektrum entsprechende Zustandsdichte $n(\omega)$, dann gilt

$$\tilde{Q} = \int_0^\infty d\omega n(\omega) Q(\omega) \quad (4.105)$$

Damit ist nur noch ein eindimensionales Integral über die Zustandsdichte zu berechnen.

Abbildung 4.6:

Zweidimensionale Illustration der Konstruktion von Gl. (4.107). Die geschlossenen Kurven sind die durch $\omega_s(\vec{q}) = \omega$ definierten Flächen.



Die Gleichung

$$\omega_s(\vec{q}) = \omega \quad (4.106)$$

definiert eine Fläche $S(\omega)$ im $\vec{q}$ -Raum, und zwar die Fläche der $\vec{q}$ -Punkte, für die die zugehörige Frequenz genau gleich ω ist. Die Zustandsdichte ist daher proportional dem Volumen einer Schale im $\vec{q}$ -Raum, die von den Flächen $S(\omega)$, $S(\omega + \Delta\omega)$ gebildet wird. Es gilt daher

$$n(\omega)d\omega = \frac{V}{N} \sum_s \int_{S(\omega)} \frac{ds}{(2\pi)^d} dq_\perp \quad (4.107)$$

wobei $d\mathbf{s}$ ein Flächenelement von $S(\omega)$ bezeichnet und $d\mathbf{q}_\perp$ den Abstand zur Fläche $S(\omega + d\omega)$ bei diesem Punkt die Oberfläche:

Somit gibt das Integral insgesamt das gesuchte Schalen-Volumen. Für die Punkte der Schale $S(\omega + d\omega)$ gilt, wenn $\vec{q}$ ein Punkt auf $S(\omega)$ ist:

$$\omega_s(\vec{q} + d\vec{q}) = \omega_s(\vec{q}) + \nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q}) \cdot d\vec{q} = \omega + d\omega \quad (4.108)$$

Daraus folgt

$$d\omega = \nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q}) \cdot d\vec{q} = |\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})| \cdot d\mathbf{q}_\perp \quad (4.109)$$

Damit erhält man für die Zustandsdichte

$$n(\omega) = \frac{V}{N} \sum_s \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{S(\omega)} \frac{d\mathbf{s}}{|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})|} \quad (4.110)$$

Die Zustandsdichte ist also durch ein Oberflächenintegral über die Fläche mit konstantem ω gegeben. Im Eindimensionalen wird dies besonders einfach, da die „Fläche“ nur aus einem Punkt besteht; es ist daher nur die Ableitung der Dispersionsrelation zu berechnen und q durch ω zu substituieren. Bei einer einatomigen linearen Kette mit Kopplung K zu nächsten Nachbarn ist die Dispersion für einen Zweig gegeben durch

$$\omega^2(q) = \frac{2K}{M}(1 - \cos(qa)) = \frac{4K}{M} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \quad (4.111)$$

Daraus ergibt sich

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) = a\sqrt{\frac{K}{M}\left(1 - \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right)} \quad (4.112)$$

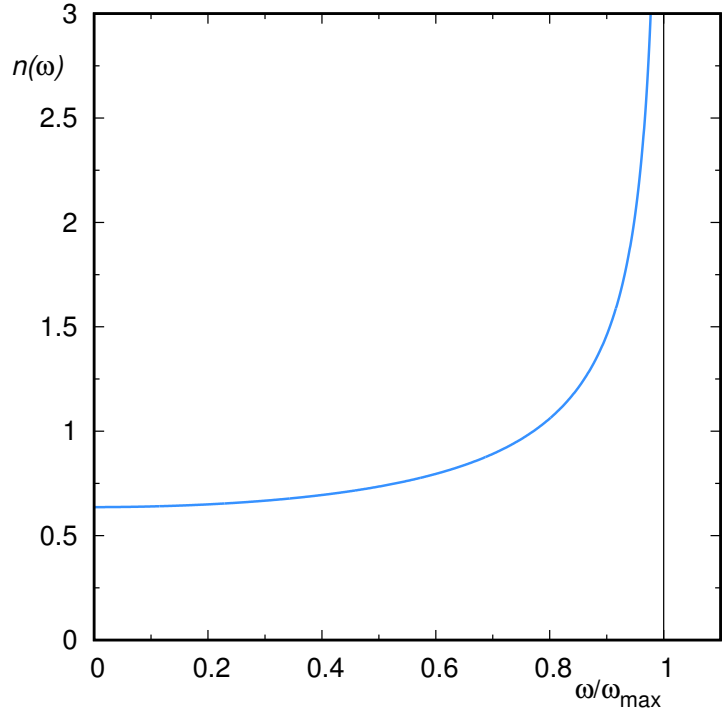
Damit ist die eindimensionale Phononenzustandsdichte (ein Faktor 2 ergibt sich wegen gleichen Verhaltens für positive und negative q)

$$n_{1D}(\omega) = \frac{2a}{2\pi a \sqrt{\frac{K}{M} - \frac{\omega^2}{4}}} = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} \quad (4.113)$$

mit der maximalen Frequenz $\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{K}{M}}$. Diese Zustandsdichte ist in Abb. 4.7 gezeigt.

Bei $\omega = \pm\omega_{\max}$ treten die für eine Dimension typischen Van-Hove-Singularitäten auf. Allgemein sind für Nullstellen von $\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})$ Singularitäten

Abbildung 4.7:
Zustandsdichte der
linearen Kette mit
Nächster-Nachbar-
Kopplungskonstante K .



zu erwarten. Diese entsprechen waagerechten Tangenten in der Dispersion $\omega_s(\vec{q})$ für bestimmte Zweige s . Für kleine Frequenzen ergibt sich die Zustandsdichte aus der linearen Dispersionsrelation der akustischen Phononen; dort ist $|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})| = c_j$ und die Flächen konstanter Frequenz sind d -dimensionale Kugeln. Daher ist das Verhalten der Zustandsdichte für kleine ω :

$$\begin{aligned}
 d = 1: \quad n(\omega) &= \frac{L}{N} \frac{1}{2\pi c_j} = \frac{a}{2\pi c_j} = \text{const} \\
 d = 2: \quad n(\omega) &= 2 \frac{F}{N} 2\pi \frac{q}{(2\pi)^2 c_j} = 2 \frac{a^2}{2\pi c_j^2} \omega \\
 d = 3: \quad n(\omega) &= 3 \frac{V}{N} 4\pi \frac{q^2}{(2\pi)^3 c_j} = \frac{3a^3}{2\pi^2 c_j^3} \omega^2
 \end{aligned} \tag{4.114}$$

Speziell für das Debye-Modell in 3D gilt das ω^2 -Verhalten der Zustandsdichte im ganzen Bereich:

$$n_D(\omega) = \begin{cases} \frac{3a^3}{2\pi^2 c_j^3} \omega^2 & \text{für } 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{4.115}$$

Das Integral über die Zustandsdichte ist (mit $\omega_D = c_j q_d = c_j \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{R}}$)

$$\int_0^{\omega_D} d\omega n_D(\omega) = \frac{3a^3}{6\pi^2 c_j^3} \omega_D^3 = 3 \quad (4.116)$$

d.h. es gibt 3 akustische Zweige. Die Zustandsdichte des Einsteinmodells ist noch einfacher; sie ist durch eine Deltafunktion gegeben:

$$n_E(\omega) = d \cdot r \cdot \delta(\omega - \omega_0) \quad (4.117)$$

4.7 Streuung an Gitterschwingungen

Die ideale Methode zur Bestimmung der Phononendispersion ist die inelastische Neutronstreuung (vergleiche Kapitel 2.3). Dabei verlässt ein mit Impuls $\hbar \vec{k}$ einlaufendes Neutron den Kristall mit Impuls $\hbar \vec{k}'$, wobei ein Phonon mit Wellenvektor $\pm \vec{q}$ emittiert bzw. absorbiert wird. Es gilt Impulserhaltung

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{q} \quad (4.118)$$

und Energieerhaltung

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n} \pm \hbar \omega_s(\pm \vec{q}) \quad (4.119)$$

mit Masse des Neutrons M_n und oberes/unteres Vorzeichen für Emission/Absorption. Aus der Messung von Streuwinkel ϑ und Energieverlust des Neutrons werden der Wellenvektor $\vec{k}'$ und daraus $\vec{q}$ sowie $\omega_s(\vec{q})$ des Phonons bestimmt. Der Streuprozess wird nun durch den differentiellen Streuquerschnitt (oder Wirkungsquerschnitt) beschrieben, für den in Bornscher Näherung gilt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = A_{\vec{q}} S(\vec{q}, \omega) \quad (4.120)$$

Dabei enthält $A_{\vec{q}}$ Details des Wechselwirkungsmechanismus, wobei Ω den Raumwinkel des gestreuten Teilchen relativ zum einfallenden Teilchen darstellt, und $S(\vec{q}, \omega)$ ist der **dynamische Strukturfaktor**. Letzterer enthält die volle Information über die Struktur. Zu dieser Größe gelangt man, wenn man eine Struktur starr durch die individuellen Teilchen positiven $\vec{r}_i$ durch

die Wahrscheinlichkeit beschreibt, zwei Teilchen mit einer gegebenen relativen Position zu finden. Ausgehend von einer Teilchendichte

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (4.121)$$

kann man die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

$$C_{nn}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle n(\vec{r} + \vec{r}') n(\vec{r}') \rangle \quad (4.122)$$

definieren, bei der $\langle \dots \rangle$ je nach Zusammenhang einen thermischen oder quantenmechanischen Mittelwert darstellt. Integration und Normalisierung ergibt

$$\begin{aligned} P(\vec{r}) &= \frac{1}{N} \left\langle \int d^3r \sum_{ij} \delta(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \end{aligned} \quad (4.123)$$

wobei wir die Deltafunktion durch eine Fouriertransformation ersetzt haben. Darin identifizieren wir den **statistischen Strukturfaktor**

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad (4.124)$$

Durch Umformung erhalten wir

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_i (1 + \left\langle \sum_{j \neq i} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle) = 1 + \frac{N}{V} \int_V d^3r' g(\vec{r}') e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (4.125)$$

mit der **Paarverteilungsfunktion** $g(\vec{r})$. Man kann nach $g(\vec{r})$ auflösen:

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} (S(\vec{q}) - 1) \quad (4.126)$$

Diese Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen bei $\vec{r}$ zu finden, wenn sich bei $\vec{r} = 0$ ein Teilchen befindet. Den statistischen Strukturfaktor können wir auch schreiben als

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \right\rangle \quad (4.127)$$

oder, wenn wir für die Atome in den Gleichgewichtspositionen $\vec{r}_i - \vec{r}_j = \vec{R}_n + \vec{R}_\tau$ schreiben

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\tau} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_\tau} \sum_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \right\rangle = \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{q}, \vec{G}} \sum_{\tau} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_\tau} \quad (4.128)$$

wegen $\sum_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} = N \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{q}, \vec{G}}$, da sich die Phasen für alle $\vec{q} \neq \vec{G}$ aufheben. $S(\vec{q})$ weist also scharfe Peaks bei den reziproken Gittervektoren $\vec{G}$ auf. Er kann auch durch die Fouriertransformierte Dichte dargestellt werden.

$$n_{\vec{q}} = \frac{1}{V} \int d^3r n(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (4.129)$$

Für $\vec{q} \neq 0$ beschreibt das Abweichungen von der mittleren Teilchendichte $n_{\vec{q}=0} = n = \frac{N}{V}$; diese heißen **Dichtefluktuationen**; den Strukturfaktor kann man als Funktion der Teilchenzahlfluktuationen $N_{\vec{q}} = n_{\vec{q}} V$ schreiben

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle N_{\vec{q}} N_{-\vec{q}} \rangle \quad (4.130)$$

Es handelt sich also um eine Fouriertransformierte Dichte-Dichte-Autokorrelationsfunktion. Um nun Korrelationen zwischen zeitabhängigen Teilchenpositionen zu beschreiben, verwendet man den dynamischen Strukturfaktor

$$\begin{aligned} S(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(0)} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \frac{1}{N} \langle N_{\vec{q}}(t) N_{-\vec{q}}(0) \rangle \end{aligned} \quad (4.131)$$

Wir nehmen jetzt an, dass wir ein Bravaisgitter vorliegen haben und dass die Ionen zeitabhängige Positionen

$$\vec{R}_n(t) = \vec{R}_{n0} + \vec{u}_n(t) \quad (4.132)$$

mit Gleichgewichtspositionen $\vec{R}_{n0}$ haben. Dann ist der dynamische Strukturfaktor

$$\begin{aligned} S(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{N} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \sum_{nn'} \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n(0)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}'_n(t)} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \sum_{nn'} \underbrace{\langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{n0} + \vec{u}_n(0))} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}'_{n'0} + \vec{u}'_{n'}(t))} \rangle}_A \end{aligned} \quad (4.133)$$

Bei der Auswertung des Erwartungswertes $\mathbf{A}$ müssen wir die $\vec{\mathbf{u}}_n$ als quantenmechanische Operatoren auffassen (da wir sie bald durch Phononen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausdrücken werden), und die Gleichgewichtspositionen sind Parameter. Also gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\mathbf{R}}_{n0} - \vec{\mathbf{R}}_{n'0})} \left\langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_{n'}(t)} \right\rangle \\ &= e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\mathbf{R}}_{n0} - \vec{\mathbf{R}}_{n'0})} \left\langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\mathbf{u}}_n(0) - \vec{\mathbf{u}}_{n'}(t))} e^{\frac{1}{2}[\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(t), \vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_{n'}(0)]} \right\rangle \end{aligned} \quad (4.134)$$

wobei im letzten Schritt eine Form des Baker-Campbell-Hausdorff-Formel

$$e^{\hat{\mathbf{A}}} e^{\hat{\mathbf{B}}} = e^{\hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{B}}} e^{\frac{1}{2}[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}]} \quad \text{falls} \quad [\hat{\mathbf{A}}, [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}]] = [[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}], \hat{\mathbf{B}}] = 0 \quad (4.135)$$

verwendet wurde. Außerdem benötigen wir die Kumulantenformel

$$\langle e^{\hat{\mathbf{L}}} \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle \hat{\mathbf{L}}^2 \rangle} \quad (4.136)$$

für den thermischen Erwartungswert und eine Linearkombination $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{x}\hat{\mathbf{a}} + \mathbf{y}\hat{\mathbf{a}}$ von Boseoperatoren. Aus der Kombination beider Theoreme folgt

$$\langle e^{\hat{\mathbf{A}}} e^{\hat{\mathbf{B}}} \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle \hat{\mathbf{A}}^2 + 2\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} + \hat{\mathbf{B}}^2 \rangle} \quad (4.137)$$

und damit

$$\langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_{n'}(t)} \rangle = e^{-2\mathcal{W}} e^{\langle (\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)) \cdot (\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_{n'}(t)) \rangle} \quad (4.138)$$

mit

$$2\mathcal{W} = \langle (\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0))^2 \rangle = \langle (\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_{n'}(t))^2 \rangle, \quad (4.139)$$

dem sogenannten **Debye-Waller-Faktor**. Damit ist der dynamische Strukturfaktor

$$S(\vec{q}, \omega) = e^{-2\mathcal{W}} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{R}}_{n0}} e^{\langle (\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)) (\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(t)) \rangle} \quad (4.140)$$

Wir entwickeln für kleine Auslenkungen

$$e^{\langle (\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)) (\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(t)) \rangle} \approx 1 + \langle (\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(0)) (\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{u}}_n(t)) \rangle \quad (4.141)$$

In 0. Ordnung erhalten wir

$$S_{(0)}(\vec{q}, \omega) = e^{-2\mathcal{W}} \delta(\omega) N \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{G}, \vec{q}} \quad (4.142)$$

Die Summe läuft über die reziproken Gittervektoren $\vec{G}$, und da der Impulsübertrag $\vec{q}$ des Neutrons nicht auf die 1. Brillouinzone beschränkt ist, bedeutet diese Gleichung, dass in 0. Ordnung in den Auslenkungen, also im starren Gitter, nur Neutronenreflexe vorkommen, bei denen der übertragene Impuls einem reziproken Gittervektor entspricht. Damit wird also bei endlichen Temperaturen die Intensität der elastischen Braggpeaks durch den Debye-Waller-Faktor verringert.

Nun kommen wir zur ersten Ordnung in den Auslenkungen und schreiben diese durch Phononen-Erzeuger und -vernichter:

$$\vec{u}_n = \sum_{\vec{k}n} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\vec{k})}} (\mathbf{a}_{\vec{k}j} + \mathbf{a}_{-\vec{k}j}^\dagger) \vec{e}_j(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{n0}} \quad (4.143)$$

Damit erhält man für den Strukturfaktor in 1. Ordnung in den Auslenkungen:

$$\begin{aligned} S_{(1)}(\vec{q}, \omega) = e^{-2W} \sum_j \frac{\hbar}{2M\omega_j(\vec{q})} (\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{q}))^2 & \left(\langle \mathbf{a}_{\vec{q}j}^\dagger \mathbf{a}_{\vec{q}j} \rangle \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) \right. \\ & \left. + (1 + \langle \mathbf{a}_{-\vec{q}j}^\dagger \mathbf{a}_{-\vec{q}j} \rangle) \delta(\omega + \omega_j(\vec{q})) \right) \end{aligned} \quad (4.144)$$

Also sind scharfe Deltapeaks von $S_{(1)}(\vec{q}, \omega)$ bei den Phononeneigenfrequenzen $\omega_j(\vec{q})$ zu erwarten; deshalb eignet sich die Messung des Strukturfaktors durch Neutronenstreuung zur Ausmessung des Phononenspektrums.