

Theoretische Festkörperphysik I

Stefan Blügel



Fachgruppe Physik, RWTH-Aachen

D-52056 Aachen

and

Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich

D-52425 Jülich



SS 2005

Skript¹: Lars Wischmeier and Stefan Blügel

18. April 2005

¹Überarbeitetes Skript, mit freundlicher Genehmigung von em. Prof. Dr. P.H. Dederichs, IFF, Forschungszentrum Jülich

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Literatur | 6 |
| I Einleitung | 7 |
| 1 Struktur von Festkörpern: Periodische Strukturen | 8 |
| 1.1 Bravaisgitter (Translationsgitter) | 9 |
| 1.2 Reziproke Gitter | 15 |
| 1.3 Wigner-Seitz Zelle und Brillouin Zone | 17 |
| 1.4 Gitter mit Basis (nicht-primitive Gitter) | 19 |
| 1.5 Kristallsymmetrien | 23 |
| 1.6 Gitterperiodische Funktionen | 25 |
| II Phononen | 27 |
| 2 Gitter im Gleichgewicht | 28 |
| 2.1 Adiabatische Näherung | 28 |
| 2.2 Potentielle Energie der Atomkerne | 28 |
| 2.2.1 Zeitinvarianz und Energiesatz | 29 |
| 2.2.2 Translationsinvarianz und Impulssatz | 29 |
| 2.2.3 Rotationsinvarianz und Drehimpulssatz | 29 |
| 2.3 Modellpotentiale | 30 |
| 2.3.1 Zweikörperpotential | 30 |
| 2.3.2 Dreikörperpotentiale | 32 |
| 2.4 Gleichgewicht als Minimum der potentiellen Energie | 32 |
| 3 Kleine Schwingungen eines Cluster | 36 |
| 3.1 Entwicklung der potentiellen Energie | 36 |
| 3.2 Green'sche Funktion und Zustandsdichte des Clusters | 40 |
| 4 Lineare Kette | 44 |
| 4.1 Eigenfrequenzen und Eigenvektoren | 44 |
| 4.2 Dispersionskurven | 47 |
| 4.3 Green'sche Funktion der linearen Kette | 48 |
| 4.4 Frequenzspektrum | 51 |
| 4.5 Zweiatomige Kette | 52 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 5 | Phononen in 3D-Gittern | 56 |
| 5.1 | Phononen in Bravaisgittern und nicht-primitiven Gittern | 56 |
| 5.2 | Symmetrien der Kopplungsparameter und Eigenfrequenzen | 59 |
| 5.3 | Frequenzmatrix und Eigenvek. in Hauptsym.richtungen | 62 |
| 5.4 | Van Hove-Singularitäten des Frequenzspektrums | 67 |
| 5.5 | Phononendispersionskurven aus Neutronenstreuung | 70 |
| 5.6 | Weiche Phononen und Phasenübergänge | 77 |
| | | |
| III | Streuung am Festkörper | 81 |
| | | |
| 6 | Streuung von Neutronen, Elektronen u. Röntgenstr. | 82 |
| 6.1 | Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung | 82 |
| 6.2 | Streuung an Flüssigkeiten | 84 |
| 6.3 | Streuung am Kristall (Braggreflektion) | 87 |
| 6.4 | Unordnungsstreuung in Legierungen | 89 |
| 6.5 | Kohärente und inkohärente Neutronenstreuung | 92 |
| 6.6 | Elastische Streuung von Röntgenstrahlen | 93 |
| 6.7 | Vergleich: Elektronen-, Röntgen- und Neutronenstreuung | 96 |
| | | |
| 7 | Inelastische Neutronenstreuung | 99 |
| 7.1 | Doppelt differentieller Wirkungsquerschnitt | 99 |
| 7.2 | Eigenschaften des dynamische Strukturfaktors $S(\vec{K}, \omega)$ | 101 |
| 7.3 | Die Korrelationsfunktion $G(\vec{R}, t)$ | 104 |
| 7.4 | Elastische Streuung und Debye-Waller-Faktor | 106 |
| 7.5 | Inelastische Phononenstreuung | 108 |
| | | |
| 8 | Thermische Eigenschaften und anharm. Effekte | 113 |
| 8.1 | Exkurs über die freie Energie | 113 |
| 8.2 | Freie Energie des harmonischen Festkörpers | 115 |
| 8.3 | Anharmonische Effekte - Eine Übersicht | 119 |
| 8.4 | Quasiharmonische Näherung | 123 |
| | | |
| 9 | Schwingungen von Punktdefekten | 129 |
| 9.1 | Streuzustände und lokalisierte Zustände | 129 |
| 9.2 | Isotopendefekt als Beispiel | 132 |
| 9.3 | Green'sche Funktion des Defektes | 133 |
| 9.4 | Ergebnisse von Mößbauermessungen | 135 |
| | | |
| IV | Transport-Theorie | 138 |
| | | |
| 10 | Boltzmann-Gleichung | 140 |
| 10.1 | Elektronen im elektrischen und magnetischen Feld | 140 |
| 10.1.1 | Klassische Teilchen im homogenen elektrischen und magnetischen Feld | 140 |
| 10.1.2 | Blochelektronen im homogenen Feld | 141 |
| 10.2 | Ableitung der Boltzmann-Gleichung | 144 |
| 10.3 | Stoßinvarianten und Erhaltungssätze | 147 |

| | |
|--|------------|
| 11 Elektrische Leitfähigkeit | 149 |
| 11.1 Linearisierte Boltzmann-Gleichung | 149 |
| 11.2 Restwiderstand von Fremdatomen | 153 |
| 11.3 Variationsverfahren für die lineare Boltzmann-Gleichung | 156 |
| 11.4 Phononenwiderstand | 158 |
| 11.5 Wärmeleitfähigkeit | 161 |

Prelude

Ein wissenschaftliches Kernziel der Physik ist es die Struktur und Dynamik der Materie zu erforschen, aus der wir selbst hergestellt sind, die uns umgibt im Kleinen wie im Großen in unterschiedlicher Hierarchie an Komplexität. Die Forschung beinhaltet die Suche nach den elementaren Bausteinen, den fundamentalen Kräften und Symmetrien, die die Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen der Materie bestimmen, den grundlegenden Eigenschaften und Freiheitsgraden, welche das physikalischen Verhalten von Materie bestimmt. Diese Forschung beschäftigt sich mit den drei “Unendlichkeiten”: den elementaren Teilchen der Materie auf den ganz kleinen Skalen, Strukturen auf den astronomisch großen Skalen des Universums, und den komplexen Phänomenen verursacht durch das Wechselspiel von Zillionen von Atomen eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit.

Die kondensierte Materie und Festkörperphysik nimmt sich den Herausforderungen des dritten “Unendlich” an, den unendlich vielen Teilchen. Zillionen von Elektronen und Atomkernen wechselwirken über die Coulombwechselwirkung und führen so zu einem unerschöpflichen Reichtum an kristallinen und kollektiven Phasen (Gitterschwingungen, Magnetismus, Supraleitfähigkeit) der Materie. Das Wechselspiel der Eigenschaften von Teilchen und Quasiteilchen mit kollektiven Anregungen führt zu einem reichen Spektrum an Phänomenen. Die Festkörperphysik liefert das grundlegende Verständnis komplexer Eigenschaften der Materie und Materialien die relevant sind für die Lebenswissenschaften, die Chemie, die Materialwissenschaften, die Informationswissenschaften und die Ingenieurwissenschaften. Typischerweise überstreicht die Festkörperphysik ein Spektrum von in etwa 6 Größenordnungen der Energie (0.01 meV bis 10 eV). Es ist klar, dass für Einteilchenanregungen und Vielteilchenanregungen, oder deren Wechselwirkungen auf sehr unterschiedlichen Energieskalen, sehr unterschiedliche theoretische und experimentelle Techniken, Methoden und Verfahren entwickelt und eingesetzt werden.

Daraus ergibt sich, dass es nicht *das* (Lehr)-Buch der Festkörperphysik gibt oder geben kann, sondern viele Bücher mit ganz unterschiedlichen Schwerpunkten. Ashcroft und Mermin empfehle ich, weil in vielen Fällen die Festkörperphysik sehr gut erklärt wird. Kittel’s Quantentheorie des Festkörpers bedient sich komplementär der mathematischen Sprache der Quantenmechanik. Ein Kompromiss liegt im Buch von Czycholl vor, das auch moderner aufgearbeitet wurde. – Entscheiden Sie selbst!

Dieses Manuskript baut auf einer Vorlesung von Herrn Prof. P.H. Dederichs, RWTH-Aachen, auf und wurde von Herrn Lars Wischmeier, Universität Osnabrück, und mir auf die folgende Form gebracht. Sie ist aber in einem ständigen Wandel begriffen. Dadurch schleichen sich ständig neue kleine Fehler ein. Die Richtigkeit des Manuskripts kann deshalb nicht garantiert werden. Seien Sie beim Lesen kritisch!

Aachen, im SS 2005, Stefan Blügel

Literatur

- 1) Ashcroft/Mermin
Solid State Physics
Holt, Rinehart, Wilson
ISBN 0-03-049346-3
- 2) C. Kittel
Quantum Theory of Solids
John Wiley & Sons
ISBN 0-471-62412-8
- 3) J.M. Ziman
Prinzipien der Festkörperphysik
Verlag Harri Daitch: Zürich, Frankfurt a.M.
ISBN 3-87144148-1
- 4) T. Matsubara
The Structure and Properties of Matter
Springer series in Solid-State Sciences 28
Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New-York
ISBN 0-387-11098-4
- 5) O. Madelung
Introduction to Solid-State Theory
Springer series in Solid-State Sciences 2
Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New-York
ISBN 0-387-08516-5
- 6) J. Callaway
Quantum Theory of the Solid State
Student Edition
Academic Press: New-York, San-Francisco, London
ISBN 0-12-155256-x
- 7) G.Czycholl
Theoretische Festkörperphysik
Vieweg Verlag (www.vieweg.de)
ISBN 3-528-06952-x

Teil I

Einleitung

Kapitel 1

Struktur von Festkörpern: Periodische Strukturen

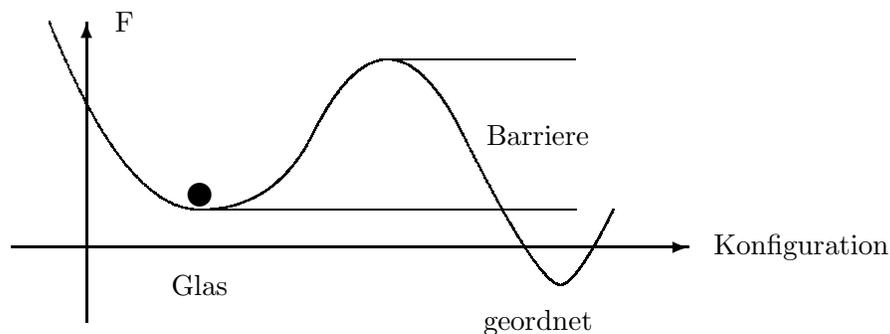
Gemäß der experimentellen Erfahrung ist der thermodynamisch stabilste Zustand der Materie i.A. der kristalline Zustand, d.h. Atome oder Molekülbaugruppen bilden Kristalle, wenn auch zumeist mikroskopisch kleine Kristallite, und sind periodisch angeordnet. Z.B. sind alle Metalle, mit denen wir im Alltag zu tun haben, aus mikroskopisch kleinen Kristalliten aufgebaut. Offensichtlich muß es bevor es einen Festkörper gibt zur Kristallbildung kommen. Eine einheitliche Begründung der Tendenz zur Kristallbildung ist nicht bekannt. Typischerweise werden folgende Argumente vorgetragen:

(i) hohe Symmetrie führt zu niedriger Entropie, so dass der kristalline Zustand bei tiefen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht angenommen wird.

(ii) Makroskopischer Festkörper besteht aus einer gigantischen Anzahl gleichartiger Baugruppen z.B. Atome oder Moleküle. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit sollte von jedem Baustein aus gesehen die Umgebung gleich aussehen, wobei verständlicherweise eine periodische translationsinvariante Anordnung zustande kommt.

Die Kristallbildung setzt eine Lokalisierung der Atomkerne voraus, was für kleine Massenverhältnissen zwischen der Elektronenmasse m und der Masse des Atomkerns M_k , m/M_k als gesichert scheint.

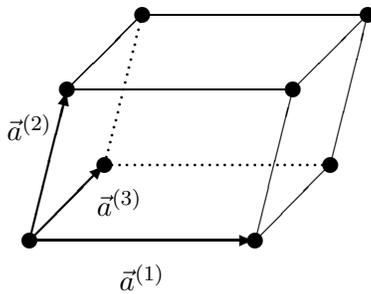
Ausnahmen: Gläser, metallische Gläser, amorphe Metalle und Halbleiter, Polymere, Zufallslegierungen usw. Oftmals gibt es Nahordnung, aber keine Fernordnung. Metastabile Systeme.



In der Einführung in die Festkörpertheorie betrachten wir den kristallinen Zustand als gegeben. Das Problem der Kristallisation wird nicht untersucht. Vielmehr wenden wir uns den geometrischen Eigenschaften und Konsequenzen des idealen Kristalls zu. Die Translationsinvarianz erleichtert die theoretische Beschreibung enorm. Man unterscheidet Kristallgitter (Bravaisgitter), Kristallstruktur und das Kristallsystem.

1.1 Bravaisgitter (Translationsgitter)

(Augustus Bravais, 1811-1863, französischer Naturforscher entdeckte 1850 die 14 Raumgitter) Ein Bravaisgitter besteht aus Gitterpunkten im Raum. Jeder Gitterpunkt wird durch einen Gittervektor, d.h. Ortsvektor zu diesen Punkten beschrieben. Jeder Gittervektor $\vec{R}^{\vec{n}}$ ist in d Dimensionen (typischerweise für uns hier $d = 2$ für Oberflächen und 2-dimensionale Filme, $d = 3$ für Volumen) darstellbar als eine ganzzahlige Linearkombination von d linear unabhängigen Basisvektoren $\vec{a}^{(j)}$, $j = 1, \dots, d$, die das Translationsgitter aufspannen.



$$\vec{R}^{\vec{n}} = \sum_{j=1}^d n_j \vec{a}^{(j)} = \mathbf{A} \vec{n}$$

$$\text{mit } \vec{n} = (n_1, \dots, n_d), n_j \in \mathbb{Z}$$

$$R_i^{\vec{n}} = \sum_j A_{ij} n_j; A_{ij} = a_i^{(j)}$$

$$A_{ij} : \text{Bravaismatrix}$$

Primitive Einheitszelle: kleinste Einheitszelle, die den ganzen Raum ausfüllt. Die Basisvektoren $\vec{a}^{(j)}$ spannen die primitive Einheitszelle auf.

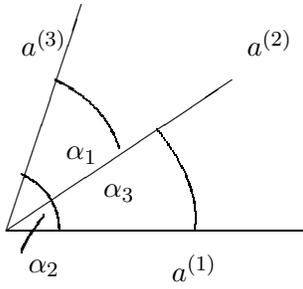
Die Zellen, die durch periodische Fortsetzung der Elementarzelle entstehen, füllen den ganzen Raum aus. Das Volumen der Einheitszelle ist für

$$d=2 : V_z^{(2D)} = |\vec{a}^{(1)} \times \vec{a}^{(2)}| = \det |A_{ij}|$$

$$d=3 : V_z^{(3D)} = \underbrace{\vec{a}^{(1)} (\vec{a}^{(2)} \times \vec{a}^{(3)})}_{>0 \text{ im Rechtssystem}} = \det |A_{ij}|$$

Viele chemische Elemente (z.B. viele Metalle) bilden einfache Gitter mit Atomen auf den Gitterpunkten $\vec{R}^{\vec{n}}$ des Translationsgitters (primitive Gitter).

Die Bravaisgitter weisen noch bestimmte Symmetrien auf. Gemäß dieser Symmetrie unterscheidet man zunächst verschiedene Kristallsysteme. Je nach Wahl der 3 (2) Gittervektoren $\vec{a}^{(j)}$ d.h. deren Länge $a^{(j)}$ und der Winkel $\alpha^{(j)}$ kann man zunächst 7 (4) verschiedene Kristallsysteme unterscheiden.



Nebenbemerkung: 6 Größen $a^{(1)}, a^{(2)}, a^{(3)}$ und $\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)}, \alpha^{(3)}$ bestimmen das Bravaisgitter; von den 9 Größen $a_i^{(j)}, i = 1, 2, 3$ fallen 3 weg, die eine einfache Drehung im Raum beschreiben.

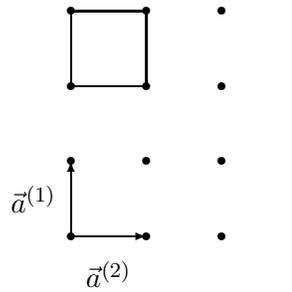
Beispiel: 4 Kristallsysteme in $d = 2$ unterscheiden

1) Quadratgitter

$$a_1 = a_2, \alpha = 90^\circ$$

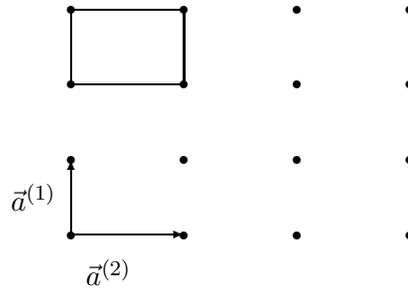
4-zählige Achse + 2 Spiegelungen

+ Inversion



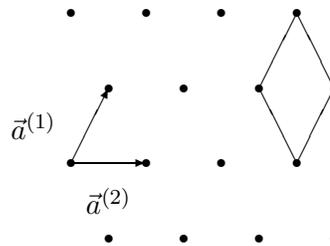
2) Rechtwinklige Gitter

$$a_1 \neq a_2, \alpha = 90^\circ$$



3) Hexagonale (Dreiecks)Gitter

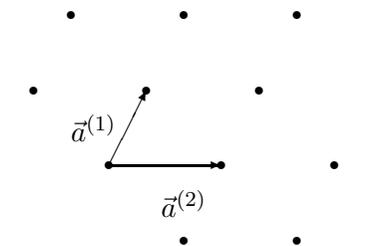
$$a_1 = a_2, \alpha = 60^\circ$$



4) Schiefwinkliges Gitter

$$a_1 = a_2, \alpha \neq 90^\circ$$

Nur Inversionssymmetrie



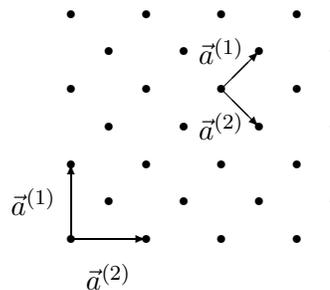
2a) Rechtwinklig zentriertes Gitter

Hat gleiche Symmetrieeigenschaften
wie das rechtwinklige Gitter.

Neue Punkte nicht erreichbar

\Rightarrow neue Basis $\tilde{a}^{(j)}$

D.h. zu einem Kristallsystem gehören
mehrere Bravaisgitter.



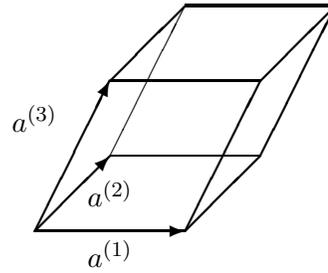
7 Kristallsysteme im Volumen unterscheiden, z.B.triklin:

$$a^{(1)} \neq a^{(2)} \neq a^{(3)}$$

$$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$$

6 freie Parameter $a^{(1)}, a^{(2)}, a^{(3)}, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$:

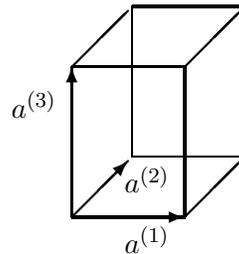
niedrigste Symmetrie

tetragonal:

$$a^{(1)} = a^{(2)} \neq a^{(3)}$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$$

2 freie Parameter

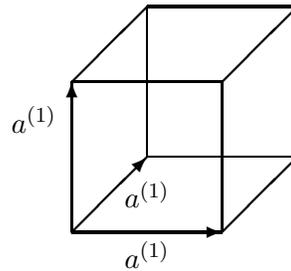
kubisch:

$$a^{(1)} = a^{(2)} = a^{(3)}$$

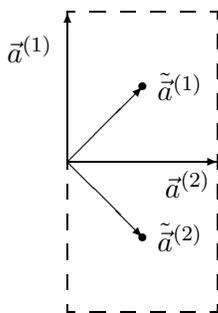
$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$$

1 freier Parameter

höchste Symmetrie



Durch hinzufügen von weiteren Gitterpunkten an ausgezeichneten Stellen des Parallelepieds, d.h. Flächenmitten und Raummitten, erhält man neue Gitter. Z.B. in der Ebene:

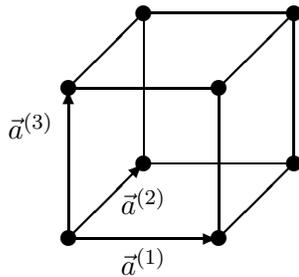


Neue Basisvektoren $\tilde{a}^{(j)}$ sind notwendig, da man die neuen Punkte nicht mit den $\vec{a}^{(j)}$ erreichen kann \Rightarrow neue Basisvektoren $\tilde{a}^{(j)}$ liefern alle Punkte.

Durch Flächen- und Raumzentrierung erhält man aus den 7 Kristallsystemen insgesamt 14 verschiedene Bravaisgitter.

z.B. 1 triklines aber 3 Kubische :

- 1) kubisch primitives Gitter (sc / simple cubic)

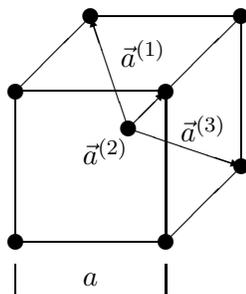


$$a_i^{(j)} = a \delta_{ij}$$

$$A_{ij} = a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$V_z = a^3$$

- 2) kubisch raumzentriertes Gitter (bcc / body centered cubic)



$$\vec{a}^{(1)} = (-1, 1, 1)$$

$$\vec{a}^{(2)} = \frac{a}{2} (1, -1, 1)$$

$$\vec{a}^{(3)} = (1, 1, -1)$$

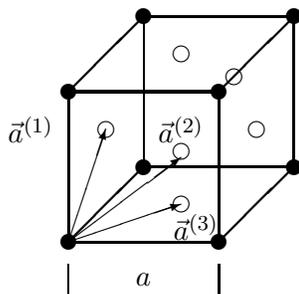
$$\mathbf{A} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}, V_z = \det |\mathbf{A}| = \left(\frac{a}{2}\right)^3 \cdot 4 = \frac{a^3}{2}$$

2 Atome pro Würfel a^3

8 Eckatome gehören zu je $\frac{1}{8}$ einem Würfel an.

1 Raumgitteratom ganz: $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$ Atome/Würfel

- 3) kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc / face centered cubic)



$$a^{(1)} = (0, 1, 1)$$

$$a^{(2)} = \frac{a}{2} (1, 0, 1)$$

$$a^{(3)} = (1, 1, 0)$$

$$\mathbf{A} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$V_z = \det |\mathbf{A}| = \left(\frac{a}{2}\right)^3 \cdot 2 = \frac{a^3}{2}$$

4 Atome pro Würfel a^3

$$8 \cdot \underbrace{\frac{1}{8}}_{\text{Eckatome}} + 6 \cdot \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{Flächenatome}} = 4$$

TABLE 2.3
The Fourteen Bravais Lattices and Conventional Unit Cells in Three Dimensions*

| SYSTEM | NUMBER OF LATTICES IN SYSTEM | LATTICE SYMBOLS | NATURE OF UNIT-CELL AXES AND ANGLES | LENGTHS AND ANGLES TO BE SPECIFIED |
|-------------------------|------------------------------|-----------------|---|--------------------------------------|
| Triclinic | 1 | P | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | a, b, c α, β, γ |
| Monoclinic | 2 | P | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | a, b, c β |
| | | C | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | a, b, c |
| Orthorhombic | 4 | P | $a \neq b \neq c$ | a, b, c |
| | | C, I, F | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | |
| Tetragonal | 2 | P | $a = b \neq c$ | a, c |
| | | I | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | |
| Rhombohedral (Trigonal) | 1 | R | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$ | a α |
| Hexagonal | 1 | P | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 120^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ | a, c |
| | | | | |
| Cubic | 3 | P | $a = b = c$ | a |
| | | I, F | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | |

* After C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 2nd Ed. New York: Wiley, 1956.

the three-dimensional lattices. The cubic and hexagonal lattices are close analogues of the square and hexagonal lattices in two dimensions. The triclinic lattice is analogous to the oblique and the orthorhombic is analogous to the rectangular. The monoclinic lattices have some oblique and some rectangular characteristics. The tetragonal lattices are part square and part rectangular. The rhombohedral (trigonal) lattice has certain aspects of the centered rectangular lattice.

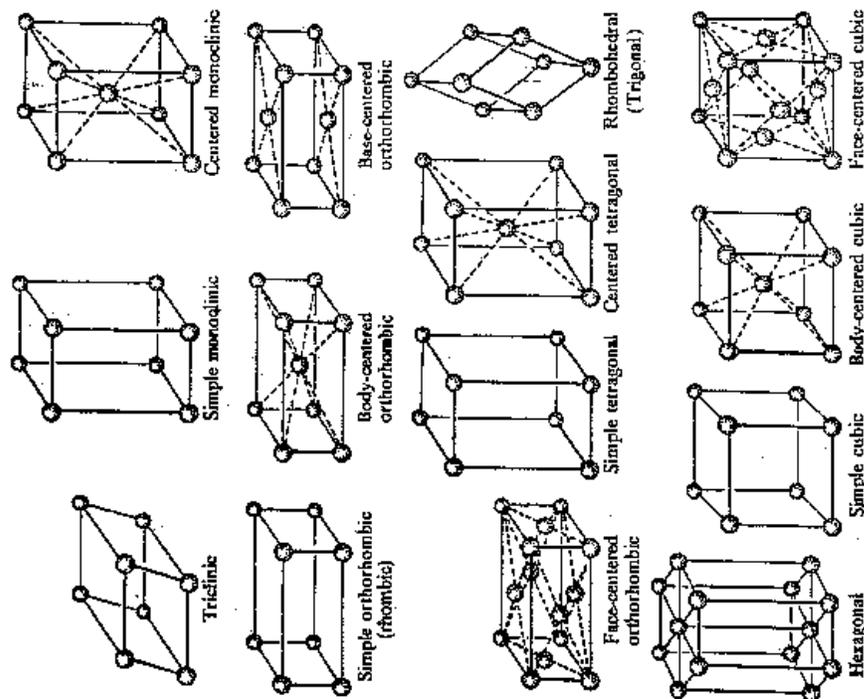


Fig. 2.22 The fourteen three-dimensional Bravais lattices.

1.2 Reziproke Gitter

Jedem Bravaisgitter kann man ein reziprokes Gitter zuordnen, so dass dessen Einheitsvektoren $\vec{b}^{(j)}$ orthonormiert auf die Basisvektoren $\vec{a}^{(i)}$ sind:

$$\vec{b}^{(i)} \cdot \vec{a}^{(j)} = 2\pi \cdot \delta_{ij} \Rightarrow b^{(i)} = \frac{2\pi}{V_z} (\vec{a}^{(j)} \times \vec{a}^{(k)}) + \text{zyklisch}$$

Reziproke Gittervektoren:

$$\vec{G}^{\vec{m}} = \sum_{j=1}^d m_j \vec{b}^{(j)}, \quad m_j \in \mathbb{Z}$$

Produkte $\vec{R}^{\vec{n}} \cdot \vec{G}^{\vec{m}}$ ergeben Vielfaches von 2π :

$$\vec{R}^{\vec{n}} \cdot \vec{G}^{\vec{m}} = \sum_{i=1, j=1}^3 n_i \cdot m_j a^{(i)} \cdot b^{(j)} = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i m_i = 2\pi \cdot \text{ganze Zahl}$$

B-Matrizen:

$$G_i^{\vec{m}} = \sum_j m_j b_i^{(j)} = \sum_j b_{ij} m_j \quad \text{oder} \quad \vec{G}^{\vec{m}} = \mathbf{B} \vec{m}$$

Elementarvolumen des reziproken Gitters:

$$V_B = \det \mathbf{B} = \frac{(2\pi)^3}{V_z}$$

denn: aus $b^{(i)} \cdot a^{(j)} = 2\pi \cdot \delta_{ij}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_l b_{li} \cdot a_{lj} &= (\mathbf{B}^T \cdot \mathbf{A})_{ij} = 2\delta_{ij} \\ \Rightarrow \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{A} &= 2\pi \mathbf{1} \\ \Rightarrow \det(\mathbf{B}^T \cdot \mathbf{A}) &= \det \mathbf{B}^T \cdot \det \mathbf{A} \\ &= \det \mathbf{B} \cdot \det \mathbf{A} \\ &= \det(2\pi \mathbf{1}) \\ &= (2\pi)^3 \det \mathbf{1} \\ &= (2\pi)^3 \end{aligned}$$

Übrigens: Wegen $\mathbf{B}^T \cdot \mathbf{A} = 2\pi \mathbf{1}$, ist auch $\mathbf{A}^T \mathbf{B} = 2\pi \mathbf{1}$. D.h. das reziproke Gitter des reziproken Gitters ist wieder das reale Gitter.

3 kubische Gitter als Beispiel

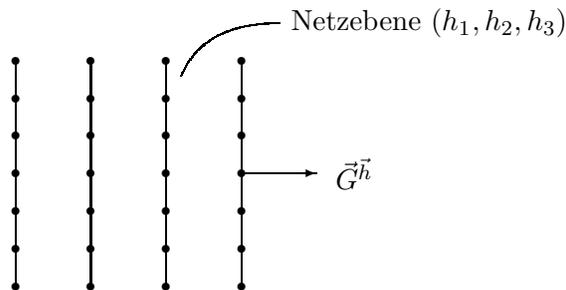
| | einfach sc | raumzentriert bcc | flächenzentriert fcc |
|---|--|--|---|
| A-Matrix | $a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\frac{a}{2} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$ | $\frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ |
| V_z | a^3 | $\frac{a^3}{2}$ | $\frac{a^3}{4}$ |
| B-Matrix $= (2\pi \cdot \mathbf{A}^{-1})^T$ | $\frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\frac{2\pi}{a/2} \cdot 2 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\frac{2\pi}{a/2} \cdot 2 \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$ |
| V_B | $(\frac{2\pi}{a})^3 = (2\pi)^3 \frac{1}{a^3}$ | $(\frac{2\pi}{a})^3 \cdot 2 = (2\pi)^3 \frac{2}{a^3}$ | $(\frac{2\pi}{a})^3 \cdot 4 = (2\pi)^3 \frac{4}{a^3}$ |

Netzebenen

Bedeutung der reziproken Gitterpunkte $\vec{G}^{\vec{h}}$ für das reale Gitter:

$$\vec{R}^{\vec{n}} \cdot \vec{G}^{\vec{h}} = 2\pi \cdot \vec{n} \cdot \vec{h} = 2\pi g, \quad g \in \mathbb{Z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Ist \vec{h} Teilerfremd, d.h. sind die Komponenten von \vec{h} teilerfremd (z.B. $\vec{h} = (1, 2, 3)$ ist teilerfremd, $\vec{h} = (2, 4, 6)$ nicht) so durchläuft $g = \vec{n} \cdot \vec{h}$, für gegebenes \vec{h} alle Zahlen wenn \vec{n} alle ganzen Zahlen durchläuft. Alle \vec{n} die zugegebenen \vec{h} zum gleichen g führen liegen auf der Ebene, der Netzebene. D.h. alle Gitterpunkte sind Netzebenen angeordnet mit Normalen parallel zu $\vec{G}^{\vec{h}}$ und Abstand $2\pi/|\vec{G}^{\vec{h}}|$. Kennzeichnung der Ebenen durch Millersche Indizes (h_1, h_2, h_3) .



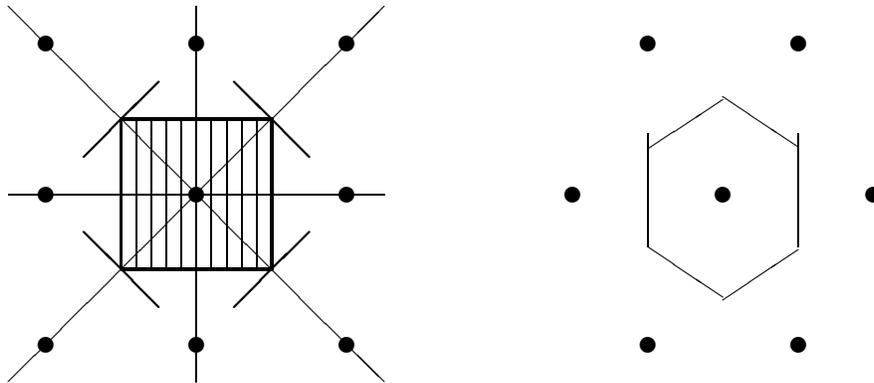
Sei \vec{R}^1, \vec{R}^2 ein Gitterpunkt der zu gleichem g führt dann gilt:

$$\vec{R}^1 \cdot \vec{G}^{\vec{h}} = \vec{R}^2 \cdot \vec{G}^{\vec{h}} = g \Rightarrow (\vec{R}^1 - \vec{R}^2) \cdot \vec{G}^{\vec{h}} = 0$$

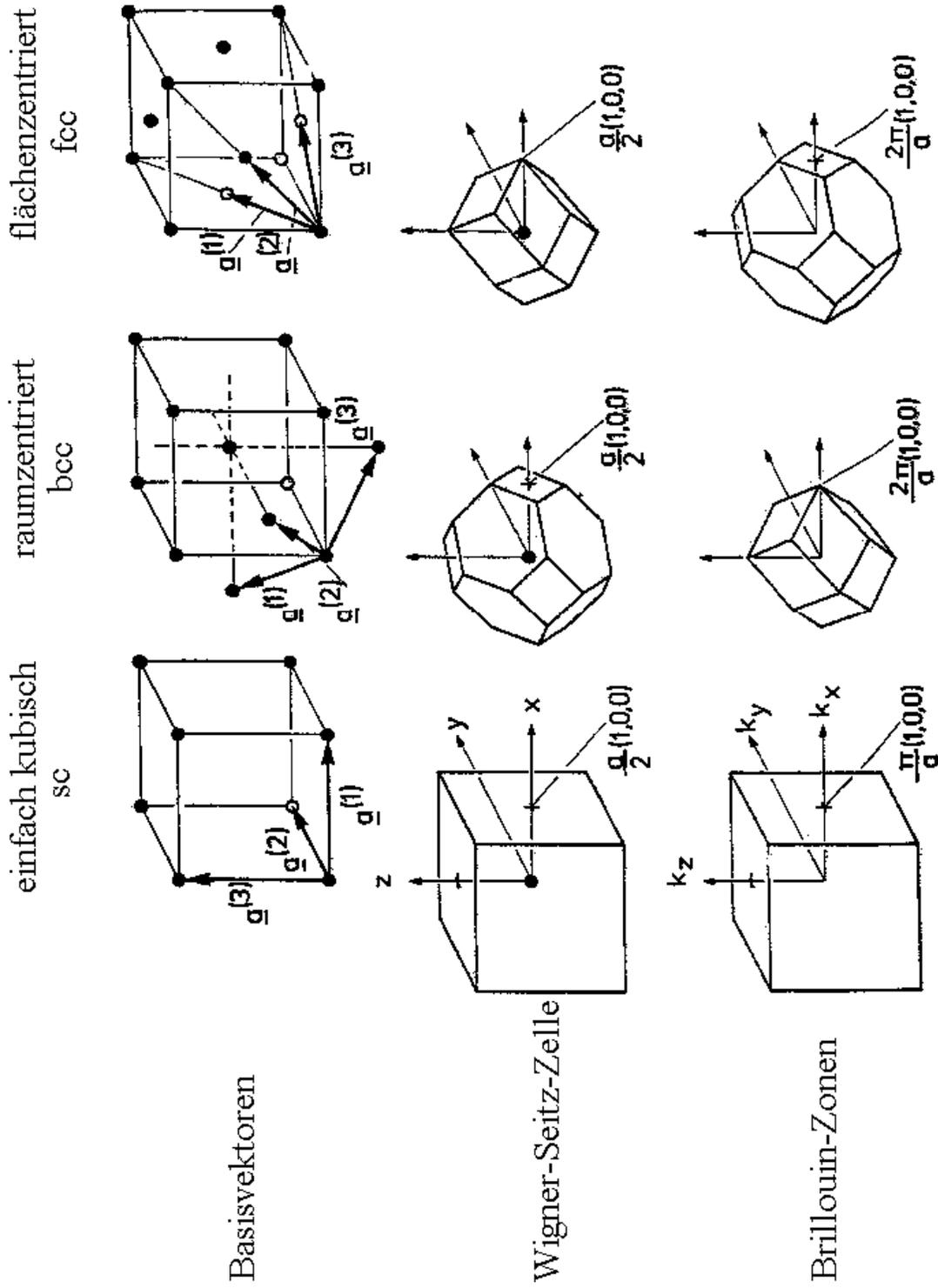
1.3 Wigner-Seitz Zelle und Brillouin Zone

Wigner-Seitz Zelle: Die Form der Elementarzelle ist nicht eindeutig. Eine gebräuchliche Wahl der Elementarzelle ist die Wigner-Seitz Zelle. Sie ist auf einem Gitterpunkt zentriert und umschließt die Menge aller Punkte, deren Abstand zu diesem Gitterpunkt kleiner ist als zu jedem anderem Gitterpunkt.

Konstruktion: Zeichne Mittelsenkrechte bzw. Mittelebene auf die Verbindung aller Gitterpunkte: Das eingeschlossene Volumen bildet die Wigner-Seitz Zelle. Die Wigner-Seitz Zellen aller Gitterpunkte füllen den Raum dicht.



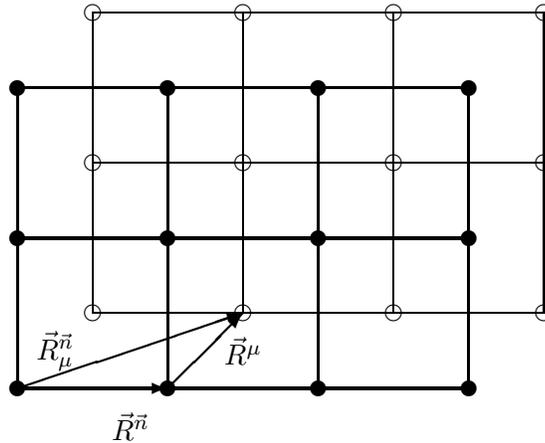
(erste) Brillouin Zone: Wigner-Seitz Zellen des Reziproken Gitters z.B. Brillouin Zone des bcc-Gitters hat die gleiche Form wie die Wigner-Seitz Zelle des realen fcc-Gitters, das reziproke Gitter des bcc-Gitters ist das fcc-Gitter.



1.4 Gitter mit Basis (nicht-primitive Gitter)

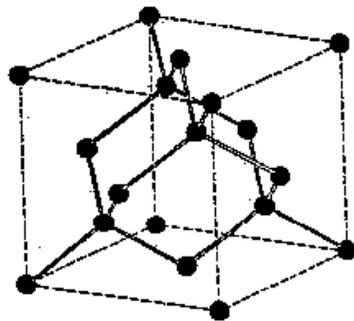
Nicht-primitive Gitter enthalten mehrere Atome in der Elementarzelle des Bravaisgitters.

$$\vec{R}_\mu^{\vec{n}} = \underbrace{\vec{R}^{\vec{n}}}_{\text{Translationsgitterpunkt}} + \underbrace{\vec{R}^\mu}_{\text{Lage in der Elementarzelle}}, \quad \mu = 1, 2, \dots$$

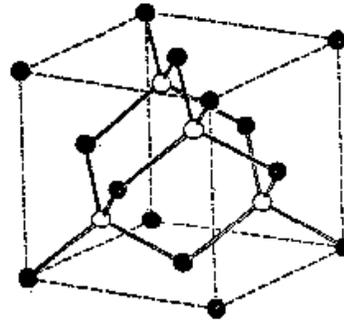


Das Gesamtgitter besteht aus verschiedenen Untergittern, die durch die Gitterpunkte $\vec{R}_\mu^{\vec{n}}$ mit festem μ aufgespannt werden.

Diamant Gitter (C,Si, Ge) besteht aus 2 fcc Untergittern mit \vec{R}^n -Vektoren $\vec{R}^1 = \vec{0}$, $\vec{R}^2 = \frac{a}{4}(1, 1, 1)$, d.h. die Untergitter sind in Richtung der (1,1,1)-Achse um $\frac{a}{4} \cdot \sqrt{3}$ verschoben. Beide Plätze sind mit identischen Atomen besetzt. Es gibt keine Inversionsymmetrie.



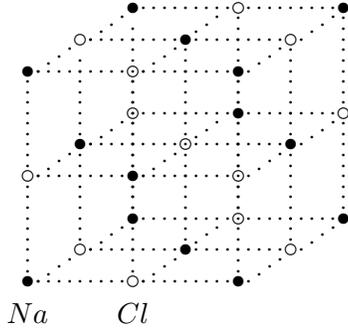
Diamantstruktur



Zinkblendestruktur

Zinkblende Gitter (C,Si, Ge) (III-V Halbleiter, GaAs, InAs, InP, ... ; II-IV Halbleiter außer ZnS, ZnSe, CdS, ...) Genau wie Diamantstruktur, nur \vec{R}^1 und \vec{R}^2 sind mit verschiedenen Atomen besetzt.

NaCl-Gitter

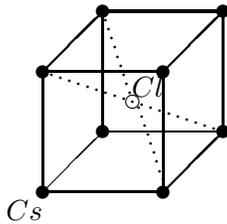


2 fcc Untergitter:

$$\vec{R}^1 = \vec{0} \text{ z.B. } Na$$

$$\vec{R}^2 = \frac{a}{2} (1, 0, 0) \text{ z.B. } Cl$$

CsCl-Gitter

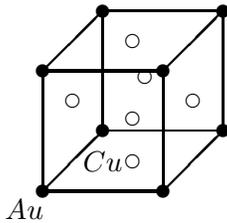


2 sc Untergitter:

$$\vec{R}^1 = \vec{0}$$

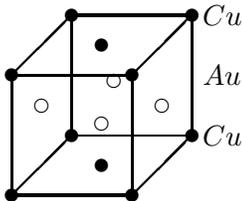
$$\vec{R}^2 = \frac{a}{2} (1, 1, 1)$$

Cu₃Au-Struktur



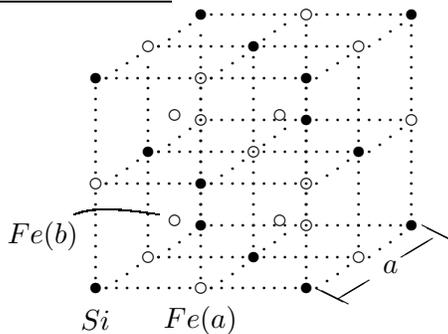
1 fcc Untergitter ist mit Au-Atomen besetzt, die anderen 3 mit Cu-Atomen (Perovskit, *BaTiO₃*, *SrTiO₃*)

CuAu-Struktur



abwechselnde Stapelfolge von *Cu*- und *Au*(100) Ebenen
⇒ tetragonale Symmetrie

Fe₃Si-Gitter



Fe(a) - Atome haben nur 8*Fe*-n.N.

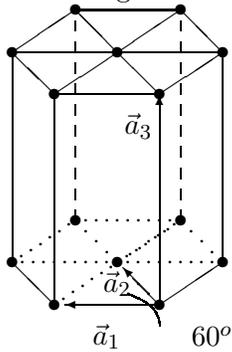
Fe(b) - Atome haben 4*Si* und 4*Fe*-n.N.

Si-Atome haben 8*Fe*-n.N.

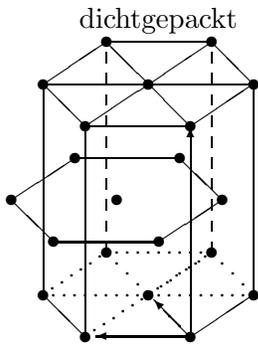
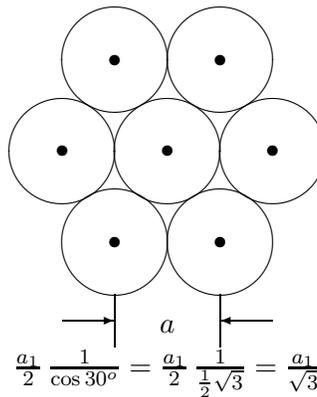
n.N. = nächste Nachbarn

hexagonales Gitter

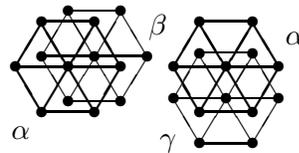
einfach hexagonales Gitter



dichteste Kugelpackung in der Ebene



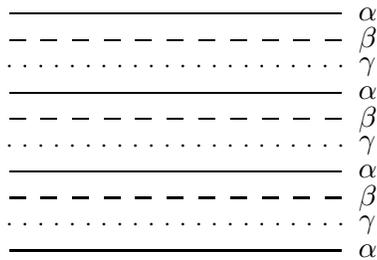
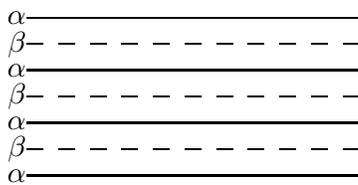
räumlich verschiedene Stapelfolgen von dichtgepackten Ebenen



Stapelfolge:

fcc
flächenzentrierter Kristall
(111)-Ebenen

hexagonal
dichteste Kugelpackung



$$a_1 = \sqrt{a_3^2 + \left(\frac{a_1}{\sqrt{3}}\right)^2} \Rightarrow \frac{a_3}{a_1} = 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633$$

Ideale $\frac{c}{a}$ -Verhältnis

hcp-Gitter: Zweifach hexagonale Untergitter: $\vec{R}^1 = 0$; $\vec{R}^2 = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3$

Table 4.1
ELEMENTS WITH THE MONATOMIC FACE-CENTERED
CUBIC CRYSTAL STRUCTURE

| ELEMENT | a (Å) | ELEMENT | a (Å) | ELEMENT | a (Å) |
|-------------|--------------|---------|--------------|--------------|---------|
| Ar | 3.26 (4.2 K) | Ir | 3.84 | Pt | 3.92 |
| Ag | 4.09 | Kr | 5.72 (58 K) | δ -Pu | 4.64 |
| Al | 4.05 | La | 5.30 | Rh | 3.80 |
| Au | 4.08 | Ne | 4.43 (4.2 K) | Sc | 4.54 |
| Ca | 5.58 | Ni | 3.52 | Sr | 6.08 |
| Ce | 5.16 | Pb | 4.95 | Th | 5.08 |
| β -Co | 3.55 | Pd | 3.89 | Xe (58 K) | 6.20 |
| Cu | 3.61 | Pr | 5.16 | Yb | 5.49 |

Data in Tables 4.1 to 4.7 are from R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Interscience, New York, 1963. In most cases, the data are taken at about room temperature and normal atmospheric pressure. For elements that exist in many forms the stable room temperature form (or forms) is given. For more detailed information, more precise lattice constants, and references, the Wyckoff work should be consulted.

Table 4.2
ELEMENTS WITH THE MONATOMIC BODY-CENTERED
CUBIC CRYSTAL STRUCTURE

| ELEMENT | a (Å) | ELEMENT | a (Å) | ELEMENT | a (Å) |
|---------|-------------|---------|-------------|---------|---------|
| Ba | 5.02 | Li | 3.49 (78 K) | Ta | 3.31 |
| Cr | 2.88 | Mo | 3.15 | Tl | 3.88 |
| Cs | 6.05 (78 K) | Na | 4.23 (5 K) | V | 3.02 |
| Fe | 2.87 | Nb | 3.30 | W | 3.16 |
| K | 5.23 (5 K) | Rb | 5.59 (5 K) | | |

TABLE 4.3
ELEMENTS WITH THE HEXAGONAL CLOSE-PACKED CRYSTAL
STRUCTURE

| ELEMENT | a (Å) | c | c/a | ELEMENT | a (Å) | c | c/a |
|--------------|---------|------|-------|---------|---------|------|-------|
| Be | 2.29 | 3.58 | 1.56 | Os | 2.74 | 4.32 | 1.58 |
| Cd | 2.98 | 5.62 | 1.89 | Pr | 3.67 | 5.92 | 1.61 |
| Ce | 3.65 | 5.96 | 1.63 | Re | 2.76 | 4.46 | 1.62 |
| α -Co | 2.51 | 4.07 | 1.62 | Ru | 2.70 | 4.28 | 1.59 |
| Dy | 3.53 | 5.65 | 1.57 | Sc | 3.31 | 5.27 | 1.59 |
| Er | 3.56 | 5.59 | 1.57 | Tb | 3.60 | 5.69 | 1.58 |
| Gd | 3.64 | 5.78 | 1.59 | Ti | 2.95 | 4.69 | 1.59 |
| He (2 K) | 3.57 | 5.83 | 1.63 | Tl | 3.46 | 5.53 | 1.60 |
| Hf | 3.20 | 5.06 | 1.58 | Tm | 3.54 | 5.55 | 1.57 |
| Ho | 3.58 | 5.62 | 1.57 | Y | 3.65 | 5.73 | 1.57 |
| La | 3.75 | 6.07 | 1.62 | Zn | 2.66 | 4.95 | 1.86 |
| Lu | 3.50 | 5.55 | 1.59 | Zr | 3.23 | 5.15 | 1.59 |
| Mg | 3.21 | 5.21 | 1.62 | | | | |
| Nd | 3.66 | 5.90 | 1.61 | "Ideal" | | | 1.63 |

1.5 Kristallsymmetrien

Transformationen, die das unendliche Gitter in sich überführen, so dass nach der Transformation die gleichen Gitterpunkte mit äquivalenten Atomen besetzt sind wie vor der Transformation.

Allgemeine lineare Operation, die den Abstand zweier Punkte erhält:

$$\mathbf{O}\vec{r} = \vec{r}' = \underbrace{\mathbf{D}}_{\text{Drehung}} \vec{r} + \underbrace{\vec{\rho}}_{\text{Translation}} = \{\vec{\rho}; \mathbf{D}\}\vec{r}$$

speziell: reine Drehung $\{\vec{0}; \mathbf{D}\}$ ($\det \mathbf{D} = 1$)
 reine Translation $\{\vec{\rho}; \mathbf{1}\}$
 Inversion $\{\vec{0}; -\mathbf{1}\}$
 (uneigentliche Drehung: $\det \tilde{\mathbf{D}} = -1$)

Symmetrie-Operationen des Gitters: $\mathbf{S}\vec{R}^{\vec{n}} = \vec{R}^{\vec{n}'}$ für alle $\vec{R}^{\vec{n}}$
 Gesamtheit aller Symmetrie-Operationen eines speziellen Gitters bilden die Raumgruppen des Gitters.

Jedes Bravaisgitter hat als Symmetrieelemente:

- Einheit $\{\vec{0}; \mathbf{1}\}$
- Inversion $\{\vec{0}; -\mathbf{1}\}$
- Translation $\{\vec{R}^{\vec{n}}; \mathbf{0}\}$

Die verschiedenen Bravaisgitter unterscheiden sich durch die Operationen mit Drehungen: $\mathbf{S} = \{\vec{\rho}; \mathbf{D}\}$.

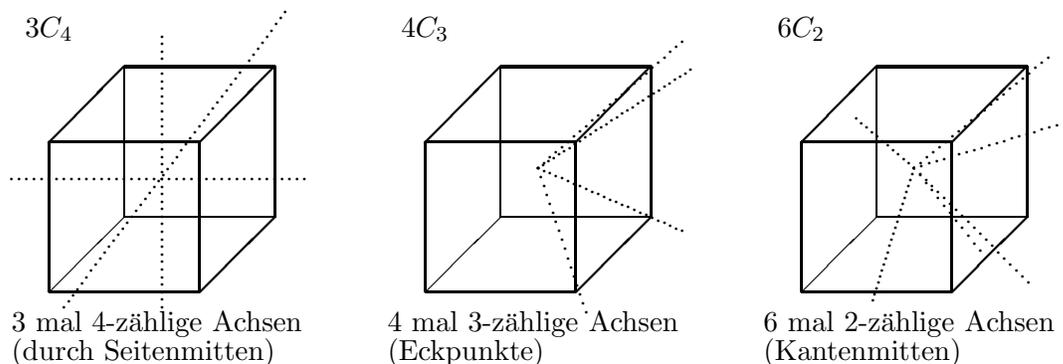
Z.B. $\vec{\rho} = 0$ bzw. $\mathbf{S} = \{\vec{0}; \mathbf{D}\}$ reine Drehung oder $\vec{\rho} \neq \vec{0}$, $\vec{R}^{\vec{n}}$ d.h. mit nichtelementaren Translationen verknüpfte Drehungen (Schraubenachsen, Gleitspiegelebenen).

Die Operationen $\{\vec{0}; \mathbf{D}\}$ bilden die Punktgruppe des Kristalls. Sie beinhaltet nur die Richtungssymmetrie, besagt aber nichts über die in der Raumgruppe enthaltenen Translationen.

Insgesamt gibt es 32 verschiedene Punktgruppen, die die Kristalle in 32 verschiedene Kristallklassen unterteilen. Die einfachsten sind:

| | |
|--------------------------|---|
| triklines Kristallsystem | nur Einheit $\{\vec{0}; \mathbf{1}\}$ und Inversion $\{\vec{0}; -\mathbf{1}\}$ als Symmetrieelemente |
| kubisches Kristallsystem | Tetraedersymmetrie ($\mathbf{T}, \mathbf{T}_h, \mathbf{T}_d$) Oktaedersymmetrie (\mathbf{O}, \mathbf{O}_h) |

Oktaedersymmetrie \mathbf{O}_h : 48 Symmetrieoperationen (alle Drehungen um die Mitte eines Würfels, die den Würfel invariant lassen).



Zahl der Elemente der Oktaedergruppe O :

$$1 + 3 \cdot 3 + 4 \cdot 2 + 6 \cdot 1 = 24$$

$$(E + 3C_4 + 4C_3 + 6C_2)$$

falls zusätzliche Inversionssymmetrie I : O_h -Gruppe - $2 \cdot 24 = 48$ Elemente

48 Symmetrieelemente der O_h -Gruppe (für beliebigen Vektor $\vec{R} = (x, y, z)$)

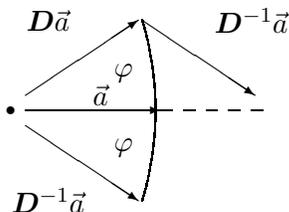
- 1) beliebige Vorzeichenwechsel $\pm x, \pm y$ oder $\pm z$
 $F(x, y, z) = F(\pm x, y, z) = F(x, \pm y, z) = \dots$, falls $F(x, y, z)$ O_h -Symmetrie hat
 $\Rightarrow 2^3 = 8$ Elemente
 - 2) beliebige Vertauschungen von x, y und z
 $F(x, y, z) = F(y, x, z) = F(z, y, x) = F(x, z, y) = F(y, z, x) = F(z, x, y)$
 $\Rightarrow 3! = 6$ Elemente
- \Rightarrow insgesamt $8 \cdot 6 = 48$ Elemente

Durch Kombination der Symmetrieelemente der 32 Punktgruppen mit Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen erhält man insgesamt 230 Raumgruppen.

Die Zahl der Punktgruppen und Raumgruppen ist dadurch stark eingeschränkt, daß es in einem Kristall nur Drehachsen C_n mit den Zähligkeiten $n = 2, 3, 4$ oder 6 geben kann.

Beweis:

Basisvektor \vec{a} , Symmetrieelement D
 Was ist die Zähligkeit von D ?



Mit \vec{a} sind auch $D\vec{a}$ und $D^{-1}\vec{a}$ Gittervektoren, da D eine Symmetrieeoperation ist. Ebenso ist $D\vec{a} + D^{-1}\vec{a}$ ein Gittervektor. Da er parallel zu \vec{a} ist, muß er ein ganzzahliges Vielfaches

von \vec{a} sein.

$$D\vec{a} + D^{-1}\vec{a} = 2\vec{a} \cos \varphi \Rightarrow 2 \cos \varphi = \text{ganze Zahl}$$

| | | | | | |
|------------------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|
| $2 \cos \varphi$ | 2 | -2 | 1 | -1 | 0 |
| φ | 2π | $2\pi/2$ | $2\pi/6$ | $2\pi/3$ | $2\pi/4$ |
| | 360° | 180° | 60° | 120° | 90° |
| c_n | c_1 | c_2 | c_6 | c_3 | c_4 |

Nur die Zähligkeiten 2, 3, 4 oder 6 sind kompatibel mit der Translationssymmetrie. Aber z.B. fünfzählige Symmetrien (Ikosaedergruppe) nicht.

1.6 Gitterperiodische Funktionen

Problem:

Darstellung einer Gitterperiodischen Funktion

$$F(\vec{r}) = F(\vec{r} + \vec{R}^n) \text{ für alle } \vec{R}^n$$

(z.B. Einteilchenpotential $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}^n)$ oder Elektronendichte $n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{R}^n)$) durch eine Fourierreihe bzw. ein Fourierintegral. Wenn ich \vec{r} in der Einheitszelle kenne, dann kenne ich diese im ganzen Raum.

$$F(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \text{bzw.} \int d\vec{k} \tilde{F}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Wegen der Periodizität $F(\vec{r} + \vec{R}^n)$ müssen die in der Summe $\sum_{\vec{k}}$ auftretenden \vec{k} -Vektoren die Bedingung

$$e^{i\vec{k}\vec{R}^n} = 1 \text{ für alle } \vec{R}^n \text{ erfüllen, d.h. } \vec{k} = \vec{s}^h \equiv \vec{k}^h$$

d.h. die zugelassenen \vec{k} -Vektoren müssen reziproke Gittervektoren \vec{k}^h sein.

$$F(\vec{r}) = \sum_h \tilde{F}_h e^{i\vec{k}^h \vec{r}} = F(\vec{r} + \vec{R}^n)$$

Zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten benutzen wir die Formel (Beweis s.u.):

$$\frac{1}{V_z} \int_{V_z} d\vec{r} F(\vec{r}) e^{i(\vec{k}^h - \vec{k}^{h'}) \vec{r}} = \delta_{n,n'}$$

und erhalten:

$$\tilde{F}_h = \frac{1}{V_z} \int_{V_z} d\vec{r} F(\vec{r}) e^{-i\vec{k}^h \vec{r}}$$

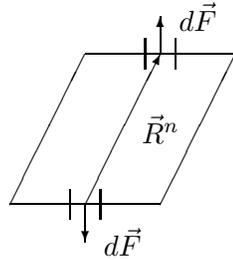
Falls $F(\vec{r}) = \sum_n f(\vec{r} - \vec{R}^n)$ als Summe "atomarer" Anteile $f(\vec{r} - \vec{R}^n)$ dargestellt ist, kann man \tilde{F}_h auch schreiben als:

$$\tilde{F}_h = \sum_n \frac{1}{V_z} \int_{V_z^n} d\vec{r} e^{-i\vec{k}^h \overbrace{(\vec{r} - \vec{R}^n)}^{\vec{r}}} f(\overbrace{\vec{r} - \vec{R}^n}^{\vec{r}}) = \frac{1}{V_z} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} e^{-i\vec{k}^h \vec{r}} f(\vec{r})$$

Beweis: $\frac{1}{V_z} \int_{V_z} d\vec{r} F(\vec{r}) e^{i\vec{k}^h \vec{r}} = \delta_{n,0}$

a) Oberflächenintegral - Gauß'scher Satz

$$\frac{1}{V_z} \int_{V_z} d\vec{F} e^{i\vec{k}^h \vec{r}} = 0 = \frac{1}{V_z} \int_{V_z} d\vec{r} \partial_r e^{i\vec{k}^h \vec{r}} = \underbrace{\frac{i\vec{k}^h}{V_z} \int_{V_z} d\vec{r} e^{i\vec{k}^h \vec{r}}}_{\text{entweder } \vec{k}^h=0 \text{ oder } \int_{V_z} d\vec{r} e^{i\vec{k}^h \vec{r}}=0}$$



$d\vec{F}$ sind entgegengesetzt gleich,
 $e^{i\vec{k}^h \vec{r}} = e^{i\vec{k}^h (\vec{r} + \vec{R}^n)}$ sind gleich

b)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_z} \int_{V_z} d\vec{r} e^{i\vec{k}^h \vec{r}} &= \frac{1}{V_z} \int_{V_z} d(\mathbf{A}\vec{\xi}) e^{i\vec{k}^h (\mathbf{A}\vec{\xi})} \\ \vec{k}^h &= \mathbf{B}\vec{h}, \mathbf{B}' \cdot \mathbf{A} = 2\pi \mathbf{1} \\ d\vec{r} &= d(\mathbf{A}\vec{\xi}) = \det \mathbf{A} \cdot \vec{\xi} = V_z d\vec{x} \\ &= \int_0^1 d\xi_1 \int_0^1 d\xi_2 \int_0^1 d\xi_3 e^{i 2\pi (h_1 \xi_1 + h_2 \xi_2 + h_3 \xi_3)} = \delta_{h_1,0} \delta_{h_2,0} \delta_{h_3,0} = \delta_{h,0} \end{aligned}$$

Andere wichtige Formeln:

- a) $\frac{V_z}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k}(\vec{R}^n + \vec{R}^{n'})} = \delta_{n,n'}$ analog zu obiger Formel
- B.Z.
- b) $\frac{1}{V_z} \sum_h e^{\pm i\vec{k}^h \vec{r}} = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{R}^n)$ periodische δ -Funktion
- c) $\frac{V_z}{(2\pi)^3} \sum_h e^{\pm i\vec{k} \vec{R}^n} = \sum_h \delta(\vec{k} - \vec{k}^h)$ das Gleiche im reziproken Raum

Beweis zu b) (c) folgt aus Analogie zwischen reziproken und realem Raum)

$$\text{Setze } F(\vec{r}) = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{R}^n) \Rightarrow \tilde{F}_h = \frac{1}{V_z} \int_{V_z} d\vec{r} e^{-i\vec{k}^h \vec{r}} F(\vec{r}) = \frac{1}{V_z}$$

Teil II

Phononen

Kapitel 2

Gitter im Gleichgewicht

2.1 Adiabatische Näherung

Der Hamiltonoperator für das System aus Elektronen und Kernen lautet:

$$H = \sum_n \frac{(P^n)^2}{2M^n} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \frac{Z^n Z^{n'} e^2}{|R^n - R^{n'}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{n,i} \frac{Z^n e^2}{|R^n - r_i|}$$

wobei M^n die Masse der Kerne ist.

Wegen $\frac{m}{M^n} \ll 1$ folgt: bewegen sich die Kerne sehr viel langsamer, so sehen die Elektronen die Kerne quasistatisch. Die Elektronen bewegen sich also in der statischen Konfiguration der Kerne

$$\Rightarrow H_e\{R^n\} \Psi(r_1 \dots r_i \dots r_n, \{R^n\}) = \varepsilon\{R^n\} \Psi(\dots r_i \dots; \dots \{R^n\})$$

Ansatz für die Wellenfunktion:

$$\varphi(r_1 \dots r_n | R^1 \dots R^n, t) = \chi(\dots R^n \dots; t) \Psi_0(r_1 \dots; \{R^n\})$$

$$\Rightarrow \left\{ \sum_n \frac{(P^n)^2}{2M^n} + \varepsilon_0(\{R^n\}) \right\} \chi(\dots \vec{R}^n, t) = -\frac{\hbar}{i} \partial_t \chi$$

Der elektronische ganzzahlige Eigenwert ε_o zu den momentanen Kernlagen tritt hier als Potential für die Kerne auf.

$\varepsilon\{R^n\}$ im allgemeinen sehr kompliziert

- \Rightarrow 1) Allgemein sehr kompliziert \Rightarrow allg. Jellium
- 2) Modell ansätzen

2.2 Potentielle Energie der Atomkerne

Potentielle Energie der Atomkerne: $\Phi(\dots R^n \dots)$ sehr kompliziert

Es gibt jedoch allgemeingültigere Aussagen, beruhend auf Invarianz \Rightarrow Erhaltungssätze

2.2.1 Zeitinvarianz und Energiesatz

Φ hängt nicht explizit von der Zeit ab

\Rightarrow d.h. $\Phi(t)$ ist invariant gegenüber beliebiger Zeitverschiebung τ

$\Rightarrow \Phi(t + \tau) = \Phi(t)$ für beliebiges $\tau \Rightarrow \partial_t \Phi(t) = 0$

Aus den Bewegungsgleichungen:

$$M^n \ddot{R}^n(t) = -\partial_{R^n} \Phi(\dots R^n \dots) \Big|_{R_0^n} + \sum$$

$$\frac{d}{dt} M^n \frac{1}{2} (R_0^n)^2 = -\frac{d}{dt} [\Phi(\dots R^n \dots)]$$

$$\frac{d}{dt} \left[\underbrace{\sum M^n \cdot \frac{1}{2} (R_0^n)^2 + \Phi(\dots R^n \dots)}_{\text{Energieerhaltung } E=\text{konst}} \right] = 0$$

2.2.2 Translationsinvarianz und Impulssatz

Das Potential ändert sich nicht, wenn alle Teilchen um einen beliebigen Vektor $\vec{\xi}$ verschoben werden.

$$\Phi(\dots R^n \dots R^m \dots) = \Phi(\dots R^n - \xi \dots R^m - \xi \dots) \text{ für beliebige } \xi$$

$$d\Phi = \underbrace{\left[\sum_n \frac{\partial}{\partial R^m} \Phi \right]}_0 d\xi$$

1) Φ darf nur von Differenzen abhängen $\Phi(R^n - R^1, \dots R^m - R^1 \dots)$

2) Bewegungsgleichung:

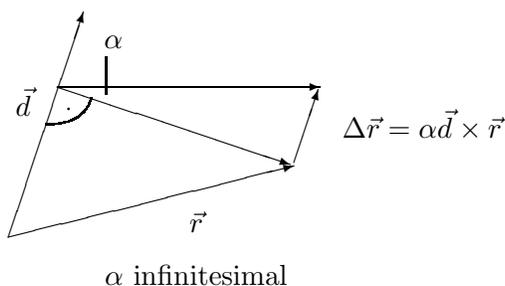
$$M^n \ddot{R}^n(t) = -\partial_{R^n} \Phi(\dots R^n \dots) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} [M^n \cdot R_0^n] = 0 \text{ Impulserhaltung}$$

2.2.3 Rotationsinvarianz und Drehimpulssatz

Φ ändert sich wenn alle Teilchen einer Drehtransformation unterworfen sind. Drehungen um eine Achse \vec{d} mit Winkel α :

$$\Phi(\dots D^{-1} R^n, \dots D^{-1} R^m, \dots) = \Phi(\dots R^n \dots R^m \dots)$$



$$\begin{aligned}
Df(\vec{r}) &= f(D\vec{r}) \\
&= f(\vec{r} + \Delta\vec{r}) \\
&= f(\vec{r} + \alpha\vec{d} \times \vec{r}) \\
&= f(\vec{r}) + \alpha(\vec{d} \times \vec{r}) \cdot \frac{d}{dr} \cdot f \\
&= f(\vec{r}) + \alpha\vec{d}(\vec{r} \times \frac{d}{dr}) \cdot f
\end{aligned}$$

Für infinitesimale Drehung folgt daher:

$$\begin{aligned}
&\sum_n \left(\vec{R}^n \times \frac{\partial}{\partial R^n} \Phi \right) = 0 \\
&= \sum_n \left(\vec{R}^n \times \left(-\frac{\partial}{\partial R^n} \Phi \right) \right) = 0 \\
&= \sum_n \left(\vec{R}^n \times \left(M^n \cdot \ddot{\vec{R}}^n \right) \right) = 0 \\
&= \underbrace{\frac{d}{dt} \sum_n \left(\vec{R}^n \times \left(M^n \cdot \dot{\vec{R}}^n \right) \right)}_{\text{konstant}} = 0
\end{aligned}$$

2.3 Modellpotentiale

2.3.1 Zweikörperpotential

2 Teilchen : $\vec{R}^{\vec{n}}$ und $\vec{R}^{\vec{m}}$

wegen Zeit-, Translations- und Drehinvarianz nur vom Abstand $|\vec{R}^{\vec{n}} - \vec{R}^{\vec{m}}|$ abhängig

$$V(\vec{R}^{\vec{n}}, \vec{R}^{\vec{m}}) = V(|\vec{R}^{\vec{m}} - \vec{R}^{\vec{n}}|)$$

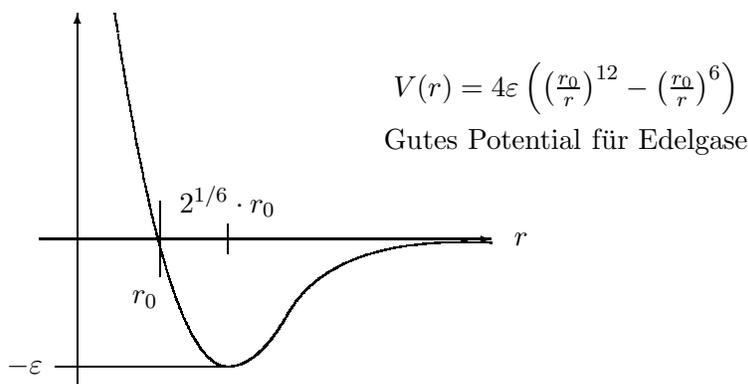
Viele Teilchen : Die einfachste Näherung für viele Teilchen ist eine Summation von Zweikörperpotentialen

$$\Phi(\dots\vec{R}^{\vec{n}}\dots\vec{R}^{\vec{m}}\dots) = \sum_{n>m} V(|\vec{R}^{\vec{n}} - \vec{R}^{\vec{m}}|) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} V(|\vec{R}^{\vec{n}} - \vec{R}^{\vec{m}}|)$$

Beispiel:

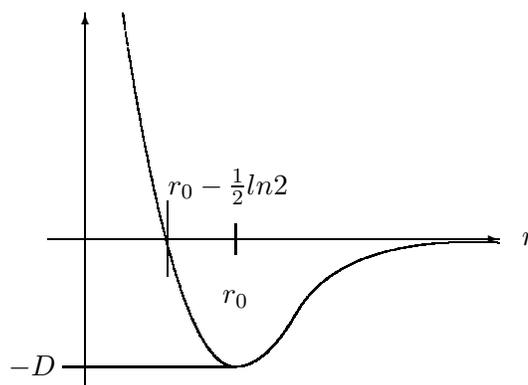
1) Lennard-Jones:

$$V(r) = \underbrace{\frac{c_{12}}{r^{12}}}_{\text{starke Abstoßung für kleine } r} - \underbrace{\frac{c_6}{r^6}}_{\text{van-der-Waals Anziehung für große } r}$$



2) Morse-Potential:

$$V(r) = D \left(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right) \quad 3 \text{ Parameter } D, \alpha, r_0$$



3) Coulomb-Potential (Ionische Systeme) z.B. Alkalihalogenide

$$V_{\mu\nu}(r) = \frac{Q_\mu Q_\nu}{r} + A_{\mu\nu} e^{-r/\rho}, \quad Q_\mu, Q_\nu \text{ Ionenladungen}$$

Die Konstanten der Potentiale werden durch Fits an experimentelle Daten bestimmt, z.B. Kohäsionsenergie, Leerstellenbildungsenergie, Gitterkonstante, elastische Module, usw. Parameter nicht eindeutig bestimmt, keine selbstkonsistenz in den Parametern \Rightarrow große Willkür bei der Festlegung. Form der Zweikörperpotentiale zu eingeschränkt

\Rightarrow Mehrkörperpotentiale können nicht vernachlässigt werden

2.3.2 Dreikörperpotentiale

3 Teilchen 1, 2, 3:

$$\begin{aligned} V(\vec{R}^1, \vec{R}^2, \vec{R}^3) &= \tilde{V}(\vec{R}^1 - \vec{R}^3, \vec{R}^2 - \vec{R}^3) \text{ wegen Translationsinvarianz} \\ &= \hat{V}(|\vec{R}^1 - \vec{R}^3|, |\vec{R}^2 - \vec{R}^3|, \cos(13, 23)) \text{ wegen Drehinvarianz} \end{aligned}$$

abhängig von 3 Variablen

van-der-Waals Dreikörperpotential $R_{12} = |\vec{R}^1 - \vec{R}^2|, \hat{R}_{12} \cdot \hat{R}_{23} = \cos(12, 23)$

$$\begin{aligned} V(\vec{R}^1, \vec{R}^2, \vec{R}^3) &= \frac{C}{(R_{12}R_{23}R_{31})^3} \{-2 + 3(\cos^2(12, 23) + \cos^2(23, 31) + \cos^2(31, 12)) \\ &\quad - 9\cos(12, 23) \cdot \cos(23, 31) \cdot \cos(31, 12)\} \end{aligned}$$

Vielkörperkräfte:

kinetische Energie von freien Elektronen:

$$E_{kin} = N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \sim V n^{5/3}, \quad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad V = \text{Volumen}, \quad n = \frac{V}{N} \text{ Dichte}$$

inhomogenes Elektronengas in Thomas-Fermi Näherung

$$E_{kin} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (2\pi^2)^{2/3} \int_V d\vec{r} (n(\vec{r}))^{5/3}$$

Elektronendichte $n(\vec{r})$ hängt im Prinzip von allen Kernkoordinaten ab.

Embedded Atom Method:

$$V(\vec{R}^1 \dots \vec{R}^N) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \underbrace{v(|\vec{R}^m - \vec{R}^n|)}_{\text{Zweikörperpotential}} + \sum_m \varphi(n^{(m)}(\vec{R}^m))$$

$n^{(m)}(\vec{R}^m)$ Elektronendichte am Platz \vec{R}^m in Abwesenheit von Atom m

$\cong \sum_{n(\neq m)} n_{Atom}^n(|\vec{R}^m - \vec{R}^n|)$ Superposition von atomaren Dichten der Nachbaratome

2.4 Gleichgewicht als Minimum der potentiellen Energie

Die Gleichgewichtslagen eines Punkthaufens $\vec{R}^1, \dots, \vec{R}^N$ sind dadurch bestimmt, dass alle Atome kräftefrei sind bzw. dass die potentielle Energie minimal ist.

$$F_i^m = -\frac{\partial \Phi}{\partial R_i^m} = -\Phi_i^m = 0$$

Bei gegebenem Potential $\Phi(\dots \vec{R}^m \dots)$ sind dies 3N Bedingungen zur Bestimmung der Koordinaten $\vec{R}^1, \dots, \vec{R}^n$.

Selbst bei kleinen Clustern aus wenigen Atomen kann das Auffinden der Gleichgewichtskonfiguration ein schwieriges theoretisches Problem sein. Bei der Methode des steilsten Gradienten

versucht man, ausgehend von einer Startkonfiguration und der sukzessiven Berechnung benachbarter Konfigurationen, möglichst den Weg des steilsten Gradienten der potentiellen Energie in Richtung auf das nächste Minimum zu folgen. Sehr oft aber gibt es viele Minima mit relativ geringen Energieunterschieden. Dann hängt es im wesentlichen von der Startkonfiguration ab, in welches Minimum man gelangt. Die Chancen, in das absolute Minimum mit der tiefsten Energie zu gelangen, sind dann relativ gering; es sei denn, man rät eine hinreichend gute Startkonfiguration. Man muss also schon relativ viel Information über die Struktur oder Symmetrie der Gleichgewichtskonfiguration kennen.

Eine befriedigende Lösung dieses Problems gelingt mittels Molekulardynamik, speziell der Methode der simulierten Erholung (simulated annealing). Dabei löst man die Newton'schen Bewegungsgleichungen aller Teilchen als Funktion der Zeit, beginnend mit im Prinzip beliebigen Anfangsbedingungen für die Orte und Geschwindigkeiten der Teilchen. In bestimmten Zeitabständen reduziert man die kinetische Energie (die "Temperatur"), indem man z.B. alle Geschwindigkeiten um den gleichen Faktor erniedrigt. So kann man entweder sehr schnell oder langsam die Bewegung der Teilchen einfrieren. Das System überstreicht dabei ein relativ großes Gebiet im Phasenraum, so es sich von alleine die energetisch tiefsten Konfigurationen aussuchen kann. Man ahmt so das Verhalten der Natur nach.

Bei einem unendlichen Bravaisgitter verschwinden die Kräfte $-\Phi_i^{\vec{m}}$ aus Symmetriegründen. Wegen der Translationsinvarianz ist

$$\sum_{\vec{m}} \Phi_i^{\vec{m}} = 0$$

Wegen der Translationsymmetrie ist andererseits

$$\Phi_i^{\vec{m}+\vec{n}} = \Phi_i^{\vec{m}} = \Phi_i^{\vec{0}} \text{ unabhängig von } \vec{m}, \vec{n}$$

Beides ist nur möglich, wenn alle $\Phi_i^{\vec{m}} = 0$ sind. Dies kann auch als Folge der Inversionsymmetrie gesehen werden: $\Phi_x^m = \Phi_{-x}^m = -\Phi_x^m$

Bei einem großen, aber endlichen Kristall verschwinden daher die Kräfte im Volumen. Übrig bleiben nur Kräfte in der Nähe der Oberfläche, wo die Periodizität gestört ist. Diese verformen den Kristall homogen, und zwar so, dass im relaxierten Zustand auch die Kräfte an der Oberfläche verschwinden. Dadurch sind die Gitterkonstanten und Bindungswinkel im Volumen eindeutig bestimmt.

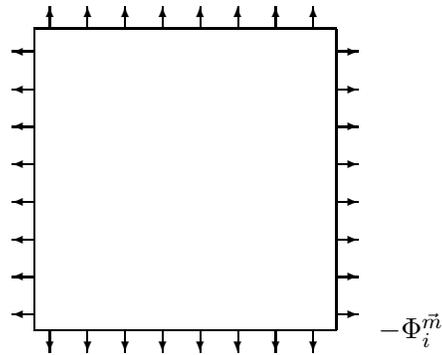
In praktischen Fällen ist es viel einfacher, direkt vom unendlichen Kristall auszugehen und die Energie E_Z pro Einheitszelle zu minimalisieren.

Die Gesamtenergie des unendlichen Kristalls ist

dann $E_{tot} \cong NE_Z$, wobei N die Zahl der Einheitszellen angibt. Die Energie E_Z ist nur abhängig von der Form der Zelle, die durch die 3 Basisvektoren $\vec{a}^{(1)}, \vec{a}^{(2)}, \vec{a}^{(3)}$ bzw. durch die Matrix $A_{ij} = a_i^{(j)}$ festgelegt ist.

Gleichgewichtsbedingung: A_{ij} so wählen, dass $\partial_{A_{ij}} E_Z(\mathbf{A}) = 0$.

Dies sind 9 Gleichungen für die 9 Elemente A_{ij} . Da aber die Energie $E_Z(\mathbf{A}) = E_Z(\mathbf{DA})$



drehinvariant ist, kann sie nur von drehinvarianten Anteilen von \mathbf{A} abhängen. Wegen der drei möglichen infinitesimalen Rotationen existieren zwischen den 9 Gleichungen drei Identitäten, die für alle \mathbf{A} erfüllt sind. Übrig bleiben dann 6 Gleichungen für die 6 invarianten Größen, die das Bravaisgitter festlegen:

3 Gitterkonstanten a, b, c und 3 Winkel α, β, γ .

kubischer Kristall als Beispiel $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$E_Z = E_Z(a) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial a} E_Z(a) = 0$$

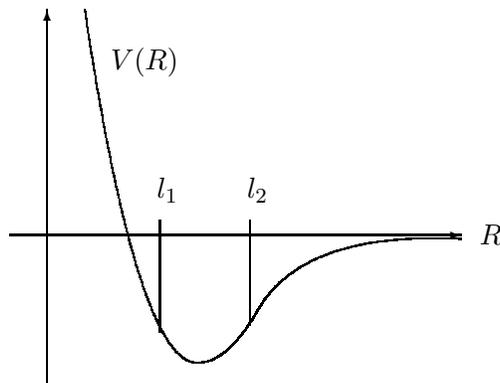
Zentralkräfte:

$$E_Z = \frac{1}{2} \sum_{n \neq 0} V(|\vec{R}^n|) = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \nu = 1V(l_\nu)Z_\nu$$

Atome \vec{R}^n nach Schalen aus Z_ν Atomen mit gemeinsamen Abstand l_ν anordnen.

$$\frac{\partial E_Z}{\partial a} = 0 = \frac{1}{2} \sum_{\nu} V'(l_\nu) Z_\nu \frac{\partial l_\nu}{\partial a}, \quad \frac{\partial l_\nu}{\partial a} = \frac{l_\nu}{a}, \quad \text{da } l_\nu \sim a$$

$$\Rightarrow \sum_{\nu=1}^{\infty} V'(l_\nu) Z_\nu l_\nu = 0$$



nur nächste-Nachbarwechselwirkung: nur $\nu = 1$

$$V'(l_1) = 0, \quad l_1 = \text{Minimum von } V$$

nächste und übernächste Nachbarwechselwirkung: $\nu = 1$ und 2

$$Z_1 l_1 \underbrace{V'(l_1)}_{>0} + Z_2 l_2 \underbrace{V'(l_2)}_{>0} = 0, \quad l_1 < l_2$$

Im allgemeinen erhält man mehrere Minima für verschiedene Gitter (z.B. fcc oder hcp). Die Energieunterschiede zwischen solchen Strukturen sind oft extrem klein und können in Praxi nicht mit Zweikörperpotentialen berechnet werden. Als illustratives Beispiel behandeln wir im folgenden van-der-Waals Kristalle (Edelgaskristalle).

van-der-Waals Kristalle mit Lennard-Jones

$$\begin{aligned}
 E_Z &= 2\varepsilon \sum_{n \neq 0} \left\{ \left(\frac{r_0}{R^n} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{R^n} \right)^6 \right\} \\
 &= 2\varepsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{l_1} \right)^{12} Z(12) - \left(\frac{r_0}{l_1} \right)^6 Z(6) \right\} \quad \text{mit } Z(m) = \sum_{n \neq 0} \left(\frac{l_1}{R^n} \right)^m > Z_1
 \end{aligned}$$

$Z(m)$ ist eine effektive Nachbarzahl, d.h. eine Konstante. Für große n ist $Z(m) \approx Z_1$.

$$\frac{\partial E_Z}{\partial l_1} = 0 = -12 \left(\frac{r_0}{l_1} \right)^{13} Z(12) + 6 \left(\frac{r_0}{l_1} \right)^7 Z(6) \Rightarrow \left(\frac{r_0}{l_1} \right)^6 = \frac{1}{2} \frac{Z(6)}{Z(12)}$$

$$E_Z^0 = -\frac{\varepsilon}{2} \frac{(Z(6))^2}{Z(12)} \approx -\frac{\varepsilon}{2} Z_1, \quad Z_1 = \text{Zahl der nächsten Nachbarn}$$

Die fcc-Struktur sollte wegen $Z_1 = 12$ wesentlich stabiler sein als die bcc-Struktur ($Z_1 = 8$) oder die scc-Struktur ($Z_1 = 6$). Eine Unterscheidung zwischen den dichtgepackten Strukturen fcc und hcp, die beide $Z_1 = 12$ und $Z_2 = 6$ haben, ist aber praktisch unmöglich
numerische Werte für fcc und hcp (mit idealem $\frac{c}{h} \cong 1,633$)

| | $Z(12)$ | $Z(6)$ | $(Z(6))^2/Z(12)$ |
|-----|----------|----------|------------------|
| fcc | 12, 1319 | 14, 4539 | 17, 2203 |
| hcp | 12, 1323 | 14, 4547 | 17, 2217 |

relativer Unterschied $< 10^{-4}$

hcp wäre demnach stabiler

Experiment: Alle Edelgase außer *He* haben fcc-Struktur. *He* hat bcc (und hcp)

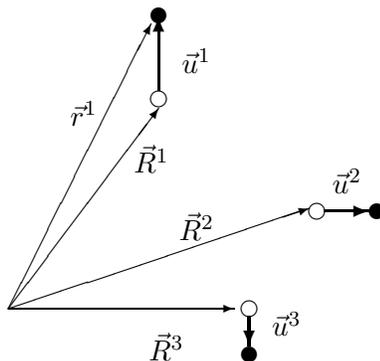
Kapitel 3

Kleine Schwingungen eines Cluster

Wir werden in diesem Kapitel die Grundgleichungen für kleine Schwingungen der Atome eines beliebigen Clusters um ihre Gleichgewichtslagen ableiten. Wir werden dabei keine Annahmen über Symmetrie und Struktur des Clusters machen, was eine Berechnung der Eigenschwingungen und Eigenfrequenzen praktisch verhindert. Als einfachstes Beispiel werden wir im folgenden Kapitel die lineare Kette (eindimensionales Problem) behandeln, und dabei sehen, dass die Translationssymmetrie die Berechnung dieser Größen stark vereinfacht. Gitterschwingungen realistischer Kristalle werden in weiteren Kapiteln im Zusammenhang mit Ergebnissen aus Neutronenstreuexperimenten behandelt.

3.1 Entwicklung der potentiellen Energie

Wir entwickeln die potentielle Energie $\Phi(\dots\vec{r}^m\dots)$ der Atome \vec{r}^m des Clusters um die Gleichgewichtslagen \vec{R}^m , wobei wir annehmen, dass die Auslenkungen $\vec{u}^m = \vec{r}^m - \vec{R}^m$ klein sind.



$$\Phi(\dots \underbrace{\vec{R}^m + \vec{u}^m}_{\vec{r}^m} \dots) = e^{\sum_{m=1}^N \vec{u}^m \cdot \partial_{\vec{R}^m}} \Phi(\dots \vec{R}^m \dots)$$

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \dots \quad (3.1)$$

$$\sim (u)^0, (u)^1, (u)^2, (u)^3, (u)^4$$

$$\Phi_0 = \Phi(\dots \vec{R}^m \dots) \text{ Gleichgewichtsenergie (zeitlich konstant)} \quad (3.2)$$

$$\Phi_1 = \sum_{m=1, \dots, N; i=1, 2, 3} u_i^m \Phi_i^m \quad \text{mit} \quad \Phi_i^m = \partial_{R_i^m} \Phi(\dots \vec{R}^m \dots) \quad (3.3)$$

Im Gleichgewicht ist $\Phi_1 = 0$, da alle Kräfte $-\Phi_i^m$ für jedes Atom m und jede Richtung i verschwinden.

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{mn, ij} u_i^m u_j^n \Phi_{ij}^{mn} \quad m, n = 1, \dots, N; n, j = 1, 2, 3 \quad (3.4)$$

(Born-von Karmen) Kopplungsparameter (2.Ordnung)

$$\Phi_3 = \frac{1}{3!} \sum_{mnp, ijk} u_i^m u_j^n u_k^p \Phi_{ijk}^{mnp} \quad \text{mit} \quad \Phi_{ijk}^{mnp} = \frac{\partial^3}{\partial R_i^m \partial R_j^n \partial R_k^p} \Phi(\dots \vec{R}^m \dots) = \Phi_{jik}^{nmp} = \dots \quad (3.5)$$

Kopplungsparameter 3. Ordnung

harmonische Näherung: $\Phi_3, \Phi_4 \ll \Phi_2$

$$H_{\text{harm}} = \sum_{mi} \frac{(p_i^m)^2}{2M^m} + \frac{1}{2} \sum_{mn, ij} u_i^m \Phi_{ij}^{mn} u_j^n + \underbrace{\Phi_0}_{= \text{konst.}} \quad (3.6)$$

Aus diesem Hamiltonoperator in harmonischer Näherung erhält man die folgenden klassischen Bewegungsgleichungen, die ein System von $3N$ -gekoppelten Oszillatoren mit verschiedenen Massen M^m darstellen.

$$\dot{u} = \frac{\partial H}{\partial P} \quad , \quad \dot{P} = -\frac{\partial H}{\partial u}$$

$$M^m \ddot{u}_i^m(t) = -\frac{\partial \Phi}{\partial u_i^m} \cong -\sum_{nj} \Phi_{ij}^{mn} u_j^n(t) \quad (3.7)$$

Die Kopplungsparameter Φ_{ij}^{mn} haben die folgende anschauliche Bedeutung:

$-\Phi_{ij}^{mn}$ ist die Kraft auf das Atom m in Richtung i , wenn man das Atom n in Richtung j um eine Einheit auslenkt.

Die Kopplungsparameter haben daher i.a. eine geringe räumliche Reichweite (i.a. mehrere Nachbarschalen).

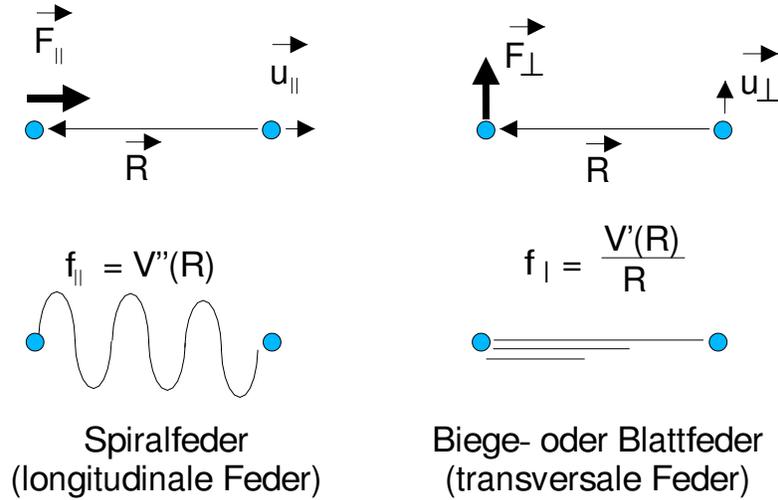
Kopplungsparameter für Zentralkräfte : $\Phi = \frac{1}{2} \sum_{mn} V(|\vec{R}^m - \vec{R}^n|)$

$$m \neq n : \Phi_{ij}^{mn} = \partial_{R_i^m} \partial_{R_j^n} \Phi = -\partial_{R_i} \partial_{R_j} V(R) \quad , \quad \vec{R} = \vec{R}^m - \vec{R}^n \quad (3.8)$$

$$= -V''(R) \frac{R_i R_j}{R^2} - \frac{V'(R)}{R} \left(\delta_{ij} - \frac{R_i R_j}{R^2} \right)$$

Kraft auf Atom m in Richtung i : $F_I^m = -\sum_i \Phi_{ij}^{mn} u_j^n$

$$\vec{F}^m = V''(R) \underbrace{\hat{R}(\hat{R} \cdot \vec{u})}_{\vec{u}_{\parallel}} + \frac{V'(R)}{R} \underbrace{\left(\vec{u} - \hat{R}(\hat{R} \cdot \vec{u}) \right)}_{\vec{u}_{\perp}} \quad , \quad \hat{R} = \frac{\vec{R}}{R}$$



$m = n$: Wegen der Translationsinvarianz ist $\sum_n \Phi_{ij}^{mn} = 0$

$$\Rightarrow \Phi_{ij}^{mn} = - \sum_{n(\neq m)} \Phi_{ij}^{mn} \quad (3.9)$$

Zur Bestimmung der Eigenlösungen dieses Systems machen wir einen harmonischen Zeitan-satz:

$$u_i^m(t) = \dot{u}_i^m e^{i\omega t} \text{ bzw. } \dot{u}_i^m \sin \omega t \text{ oder } \cos \omega t$$

$$M^m \omega^2 \dot{u}_i^m = \sum_{nj} \Phi_{ij}^{mn} \dot{u}_j^n \quad (3.10)$$

Da die Atome i.a. verschiedene Massen haben, ist dies (noch) keine Eigenwertgleichung. Mit dem Ansatz

$$s_i^m = \sqrt{M^m} \dot{u}_i^m \quad (3.11)$$

kann man die Massenabhängigkeit jedoch wegtransformieren und erhält dann die folgenden Eigenwertgleichungen:

$$\omega^2 s_i^m = \sum_{nj} D_{ij}^{mn} s_j^n \quad (3.12)$$

wobei die “dynamische Matrix“ D_{ij}^{mn} durch

$$D_{ij}^{mn} = \frac{1}{\sqrt{M^m}} \Phi_{ij}^{mn} \frac{1}{\sqrt{M^n}} = D_{ji}^{nm} \quad (3.13)$$

gegeben ist.

Bei gleichen Teilchen (z.B. Bravaisgitter) ist die \sqrt{M} -Transformtion (3.11) überflüssig, da wegen der Gleichheit der Massen Gleichungen schon eine Eigenwertgleichung darstellt.

Der Klarheit halber fassen wir im folgenden die Indizes $\binom{m}{i}$, $m = 1, \dots, N$; $i = 1, 2, 3$ in einen einzigen Index $\mu = 1, \dots, 3N$ zusammen, so dass Gleichung (3.12) lautet:

$$\omega^2 s_\mu = \sum_{\nu=1}^{3N} D_{\mu\nu} s_\nu \quad \mu = 1, \dots, 3N \quad D_{\mu\nu} = D_{\nu\mu} \quad (3.14)$$

Da $D_{\mu\nu}$ eine reelle und symmetrische Matrix ist, gibt es $3N$ reelle Eigenwerte ω_{α^2} und $3N$ reelle Eigenvektoren $s_\mu^{(\alpha)}$, $\alpha = 1, \dots, 3N$. Diese bilden ein vollständiges und orthonormiertes System.

$$\text{ON: } \sum_{\mu=1}^{3N} s_\mu^{(\alpha)} s_\mu^{(\alpha')} = \delta_{\alpha\alpha'} \quad \text{VS: } \sum_{\alpha=1}^{3N} s_\mu^{(\alpha)} s_\nu^{(\alpha)} = \delta_{\mu\nu} \quad (3.15)$$

Daher können wir die allgemeine Lösung der zeitabhängigen Gleichung (3.7), die in der jetzigen Schreibweise lautet,

$$\ddot{s}_\mu(t) = - \sum_{\nu=1}^{3N} D_{\mu\nu} s_\nu(t) \quad (3.16)$$

nach diesen Eigenvektoren $s_\mu^{(\alpha)}$ zerlegen.

$$s_\mu(t) = \sum_{\alpha=1}^{3N} s_\mu^{(\alpha)} A_\alpha(t) \quad (3.17)$$

Da der Vektor $\vec{s}^{(\alpha)}$ Eigenvektor zur Matrix \mathbf{D} zum Eigenwert ω_α^2 ist, erhalten wir für jede Normalkoordinate $A_\alpha(t)$ eine lineare Oszillatorgleichung

$$\ddot{A}_\alpha(t) = -\omega_\alpha^2 A_\alpha(t) \quad \alpha = 1, \dots, 3N \quad (3.18)$$

Wir können daher die Entwicklung (3.17) der Auslenkungen $s_\mu(t)$ nach den Eigenvektoren $s_\mu^{(\alpha)}$ als eine unitäre bzw. orthogonale Transformation auffassen, die das System (3.16) von $3N$ -gekoppelten Oszillatorgleichungen auf $3N$ -entkoppelte lineare Oszillatoren (3.18) zurückführt, bzw. die die dynamische Matrix \mathbf{D} diagonalisiert. Die Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsbedingungen (3.15) besagen gerade, dass die Matrix $U_{\mu\alpha} = s_\mu^{(\alpha)}$ unitär bzw. orthogonal ist.

$$\text{ON: } \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1} \quad \text{VS: } \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1} \quad (3.19)$$

Aus der Symmetrie (3.13) der dynamischen Matrix \mathbf{D} folgt, dass die Eigenwerte ω_α^2 reell sind. Für echte, ungedämpfte Schwingungen müssen aber die Eigenfrequenzen ω_α reell sein, so dass die Frequenzquadrate $\omega_\alpha^2 \geq 0$ sein müssen. Dies folgt in der Tat aus der Stabilität. Damit die Gleichgewichtskonfiguration ein Minimum ist muss nach Gleichung (3.1) für alle Auslenkungen u_i^m der erste Term $\Phi_1 = 1$ und der zweite Term $\Phi_2 \geq 0$ sein.

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{mn,ij} u_i^m \Phi_{ij}^{mn} u_j^n = \frac{1}{2} \sum_{mn,ij} s_i^m D_{ij}^{mn} s_j^n \geq 0 \quad (3.20)$$

Wählt man als Auslenkung $s_i^m = s_i^{m(\alpha)}$ den Eigenvektor $\vec{s}^{(\alpha)}$, so folgt daraus $\omega_\alpha^2 \geq 0$. Für ein echtes Minimum darf das Gleichheitszeichen $\omega_\alpha^2 = 0$ nur gelten für solche Auslenkungen die eine Translation ($\vec{u}^m = \vec{\rho}$) oder Rotation ($\vec{u}^m = \alpha \vec{d} \times \vec{R}^m$) des gesamten Clusters beschreiben, während alle anderen Auslenkungen Schwingungen mit $\omega_\alpha^2 > 0$ sein müssen.

3.2 Green'sche Funktion und Zustandsdichte des Clusters

Unser Ziel ist die Bestimmung der Green'schen Funktion der zeitabhängigen Bewegungsgleichungen mit Kräften $K_i^m(t)$

$$M^m \ddot{u}_i^m(t) = - \sum_{n,j} \Phi_{ij}^{mn} u_j^n(t) + K_i^m(t) \quad (3.21)$$

Mit der \sqrt{M} -Transformation: $s_i^m(t) = \sqrt{M^m} u_i^m(t)$, $k_i^m(t) = (\sqrt{M^m})^{-1} K_i^m(t)$ ist dies äquivalent zu

$$\ddot{s}_\mu(t) = - \sum_{\nu=1}^{3N} D_{\mu\nu} s_\nu(t) + k_\mu(t) \quad \text{mit} \quad \mu = \begin{pmatrix} m \\ i \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

wobei $D_{\mu\nu}$ die dynamische Matrix ist ($D_{\mu\nu} = D_{\nu\mu}$). Die zeitabhängige Green'sche Funktion $G_{ij}^{mn}(t)$ ist der Response auf einen δ -förmigen Impulsübertrag auf das Teilchen n in Richtung j zur Zeit $t = 0$.

$$M^m \ddot{G}_{ij}^{mn}(t) = - \sum_{ii'}^{mm'} G_{i'j}^{m'n}(t) + \delta_{mn} \delta_{ij} \delta(t) \quad (3.23)$$

Mittels $\xi_{ij}^{mn}(t) = \sqrt{M^m} G_{ij}^{mn}(t) \sqrt{M^m}$ können wir auch die Green'sche Funktion der Gleichung (3.22) einführen

$$\xi_{\mu\nu}(t) = - \sum_{\mu'=1}^{3N} D_{\mu\mu'} \xi_{\mu'\nu}(t) + \delta_{\mu\nu} \delta(t) \quad (3.24)$$

Falls die Green'sche Funktion bekannt ist, lässt sich das allgemeinere Problem mit beliebiger äußerer Kraft $K_i^m(t)$ (3.21) auf eine Integration zurückführen.

$$u_i^m(t) = \sum_{n,j} \int dt' G_{ij}^{mn}(t-t') K_j^n(t') \quad ; \quad s_\mu(t) = \sum_\nu \int dt' \xi_{\mu\nu}(t-t') k_\nu(t') \quad (3.25)$$

Da dies nur eine partikuläre Lösung ist, kann man für die allgemeine Lösung noch eine beliebige Lösung der homogenen Gleichung hinzu addieren.

Zur Bestimmung der Green'schen Funktion $\xi_{\mu\nu}(t)$ gehen wir zur Fouriertransformierten $\tilde{\xi}_{\mu\nu}(\omega)$ über.

$$\xi_{\mu\nu}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \tilde{\xi}_{\mu\nu}(\omega) \quad (3.26)$$

Dies hat den Vorteil, dass die Differentialgleichung (3.23) bzw. (3.24) in eine einfache Matrixgleichung übergeht.

$$(\mathbf{D} - \omega^2 \mathbf{1}) \tilde{\boldsymbol{\xi}}(\omega) = \mathbf{1} \quad (3.27)$$

Ferner wird im Fourierraum aus der Faltung (3.25) eine einfache Multiplikation der Fouriertransformierten.

$$\tilde{s}_\mu(\omega) = \sum_{\nu'} \tilde{\xi}_{\mu\nu'} \tilde{k}_{\nu'}(\omega) \quad (3.28)$$

Die Fouriertransformierte $\tilde{\xi}(\omega)$ hat auch eine direkte anschauliche Bedeutung. Wie man leicht zeigt, ist für eine rein harmonische Einheitskraft, $k_{\nu'}(t) = \delta_{\nu'\nu} e^{-i\omega_0 t}$, das Verschiebungsfeld $s_\mu(t)$ gegeben durch

$$s_\mu(t) = \tilde{\xi}_{\mu\nu}(\omega_0) e^{-i\omega_0 t} \quad (3.29)$$

d.h. $\tilde{\xi}_{\mu\nu}(\omega)$ ist der Response auf eine harmonische Kraft. Insbesondere ist $\tilde{\xi}_{\mu\nu}(0)$ die statische Green'sche Funktion, d.h. für zeitliche Kräfte:

$$\tilde{\xi}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \xi(t) = \xi_{\text{statisch}} \quad (3.30)$$

Zur Bestimmung von $\tilde{\xi}(\omega)$ müssen wir die Matrix $\mathbf{D} - \omega^2 \mathbf{1}$ invertieren. Hierbei ist zu beachten, dass die Green'sche Funktion nicht eindeutig ist, wie für den linearen Oszillator gezeigt wurde. Für die retardierte Green'sche Funktion müssen wir ω durch $\omega + i\varepsilon$ ersetzen.

$$\tilde{\xi}(\omega) = \{\mathbf{D} - (\omega + i\varepsilon)^2 \mathbf{1}\}^{-1} \quad \varepsilon \rightarrow +0 \quad (3.31)$$

Führen wir die Eigenvektoren (3.14) von \mathbf{D} ein

$$\mathbf{D} \vec{s}^{(\alpha)} = \omega_\alpha^2 \vec{s}^{(\alpha)} \quad (3.32)$$

und benutzen die Vollständigkeitsrelation $\sum_\alpha |\vec{s}^{(\alpha)}\rangle \langle \vec{s}^{(\alpha)}| = 1$ so gelangen wir von (3.32) zur sogenannten "Spektraldarstellung" von $\tilde{\xi}$

$$\tilde{\xi}(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{|\vec{s}^{(\alpha)}\rangle \langle \vec{s}^{(\alpha)}|}{\omega_\alpha^2 - (\omega + i\varepsilon)^2} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\xi}_{ij}^{mn}(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{3N} 3N \frac{s_i^m(\alpha) s_j^n(\alpha)}{\omega_\alpha^2 - (\omega + i\varepsilon)^2} \quad (3.33)$$

Wegen des Faktors $i\varepsilon$ besteht die Green'sche Funktion aus einem Realteil und einem Imaginärteil. Die Zerlegung in beide Anteile geschieht mittels der Formeln.

$$\frac{1}{x + i\varepsilon} = \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2} - \frac{i\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x) \quad , \quad \varepsilon \rightarrow +0 \quad (3.34)$$

$$\frac{1}{\omega_\alpha^2 - (\omega + i\varepsilon)^2} = \frac{1}{\omega_\alpha^2 - \omega^2 - 2i\varepsilon\omega} = P\left(\frac{1}{\omega_\alpha^2 - \omega^2}\right) + i\pi \text{sign } \omega \delta(\omega^2 - \omega_\alpha^2) \quad (3.35)$$

wobei $P\left(\frac{1}{x}\right)$ der Hauptwert von $\frac{1}{x}$ bedeutet.

$$\text{Re } \xi(\omega) = \sum_\alpha P\left(\frac{1}{\omega_\alpha^2 - \omega^2}\right) |\vec{s}^{(\alpha)}\rangle \langle \vec{s}^{(\alpha)}| = \text{Re } \xi(-\omega) \quad (3.36)$$

$$\text{Im } \xi(\omega) = \pi \text{sign } \omega \sum_\alpha \delta(\omega^2 - \omega_\alpha^2) |\vec{s}^{(\alpha)}\rangle \langle \vec{s}^{(\alpha)}| = -\text{Im } \xi(-\omega) \quad (3.37)$$

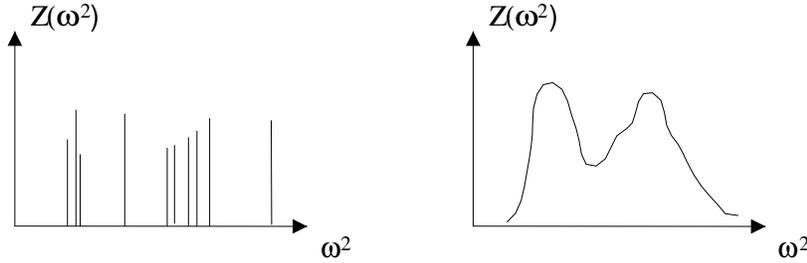
Real- und Imaginärteil von $\xi(\omega)$ sind über die Kramers-Kronig Relation miteinander verknüpft. Zum Beispiel ist

$$\text{Re } \xi(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega'^2 P \frac{1}{\omega'^2 - \omega^2} \text{Im } \xi(\omega) \quad (3.38)$$

Eine sehr wichtige Größe ist die Zustandsdichte $Z(\omega^2)$ bzw. das Spektrum der Eigenwerte ω_α^2 . Per Definition gibt $Z(\omega^2)d\omega^2$ die Zahl der Eigenwerte der dynamischen Matrix im Intervall $(\omega^2, \omega^2 + d\omega^2)$ an.

$$Z(\omega^2) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \delta(\omega^2 - \omega_\alpha^2) \quad (3.39)$$

$$\int_0^\infty d\omega^2 Z(\omega^2) = 3N \quad (3.40)$$



Bei einem endlichen System besteht $Z(\omega^2)$ aus einer Folge von δ -Funktionen. Erst bei einem unendlichen System bzw. bei einer geeigneten Verschmierung der Eigenwerte wird daraus eine kontinuierliche Verteilung. Diese Verschmierung kann z.B. durch anharmonische Effekte verursacht werden, die zu einer endlichen Lebensdauer der Phononen bzw. einer Energieverbreiterung führt. Sehr oft führt man statt des Spektrums $Z(\omega^2)$ der Eigenwerte ω_α^2 das Spektrum $\tilde{Z}(\omega)$ der Eigenfrequenzen $\omega_\alpha > 0$ ein.

$$\tilde{Z}(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_\alpha) = 2\omega Z(\omega^2) \quad , \quad \omega > 0 \quad (3.41)$$

Wegen der Relation $\mathbf{D} = \sum_{\alpha} \omega_\alpha^2 |\bar{s}^{(\alpha)}\rangle \langle \bar{s}^{(\alpha)}|$ und $\text{Spur} |\bar{s}^{(\alpha)}\rangle \langle \bar{s}^{(\alpha)}| = 1$ kann man die Zustandsdichte $Z(\omega^2)$ formal auch schreiben als

$$Z(\omega^2) = \text{Spur} \delta(\omega^2 - \mathbf{D}) \quad , \quad \text{da} \quad \delta(\omega^2 - \mathbf{D}) = \sum_{\alpha} \delta(\omega^2 - \omega_\alpha^2) |\bar{s}^{(\alpha)}\rangle \langle \bar{s}^{(\alpha)}| \quad (3.42)$$

Dies ist nützlich zur Ableitung einfacher Summenregeln. Zm Beispiel gilt:

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \omega^2 Z(\omega^2) d\omega^2 = \frac{1}{3N} \text{Spur} \mathbf{D} = \frac{1}{3N} \sum_{mi} \frac{1}{M^m} \Phi_{ii}^{mm} \quad (3.43)$$

wie man durch Einsetzen von (3.42) in (3.43) zeigt. Dieses Ergebnis lässt sich wie folgt interpretieren: $\langle \omega^2 \rangle$ ist der Mittelwert aller Quadrate der Einsteinfrequenzen des Clusters.

$$(\omega_{\text{Einstein}}^{mi})^2 = \frac{1}{M^m} \Phi_{ii}^{mm} \quad (3.44)$$

Diese erhält man als Eigenfrequenzen, wenn man in den Bewegungsgleichungen (3.7,3.10) alle Nichtdiagonalelemente vernachlässigt, d.h. alle Teilchen bis auf das Teilchen m festhält und dieses nur in Richtung i schwingen läßt.

$$M^m \omega^2 u_i^m = \Phi_{ii}^{mm} u_i^m \Rightarrow \omega_{\text{Einstein}}^2 = \frac{\Phi_{ii}^{mm}}{M^m} \quad (3.45)$$

Analog kann man auch $\langle \omega^4 \rangle$ berechnen, usw.

$$\langle \omega^4 \rangle = \frac{1}{3N} \text{Spur} (\mathbf{D})^2 = \frac{1}{3N} \sum_{mn,ij} \frac{1}{M^m} \Phi_{ij}^{mn} \frac{1}{M^n} \Phi_{ji}^{nm} \quad (3.46)$$

Ein Vergleich der Darstellung (3.42) für das Spektrum $Z(\omega^2)$ mit der Gleichung (3.37) für $\text{Im} \xi(\omega)$ zeigt, dass beide Größen eng miteinander verknüpft sind. Offenbar gilt:

$$Z(\omega^2) = \frac{1}{\pi} \text{sign} \omega \text{Spur} \text{Im} \xi(\omega) = \sum_{mi} \frac{\text{sign} \omega}{\pi} \text{Im} \xi_{ii}^{mm}(\omega) \quad (3.47)$$

Die Definition des Schwingungsspektrums läßt sich verallgemeinern, indem man für jedes Atom m und jede Richtung i ein lokales Schwingungsspektrum definiert.

$$Z_i^m(\omega^2) = \sum_{\alpha} |s_i^m(\alpha)|^2 \delta(\omega^2 - \omega_{\alpha}^2) \quad (3.48)$$

Offenbar wird hier jeder Eigenzustand α gewichtet mit dem lokalen Amplitudenquadrat $|s_i^m|^2$ der Eigenmodus $\vec{s}^{(\alpha)}$. Dieses Spektrum ist normiert und liefert das Gesamtspektrum $Z(\omega^2)$, wenn über alle Atome m und Richtungen i summiert wird.

$$\int_0^{\infty} d\omega^2 Z_i^m(\omega^2) = 1, \quad \sum_{mi} U_i^m(\omega^2) = \sum_{\alpha} \delta(\omega^2 - \omega_{\alpha}^2) = Z(\omega^2) \quad (3.49)$$

Das mittlere Frequenzquadrat $\langle \omega^2 \rangle_i^m$ ist gerade durch das Quadrat der Einsteinfrequenz (für Atome m und Richtungen i) gegeben:

$$\langle \omega^2 \rangle_i^m = \int_0^{\infty} d\omega^2 \omega^2 Z_i^m(\omega^2) = \sum_{\alpha} |s_i^m(\alpha)|^2 \omega_{\alpha}^2 = D_{ii}^{mm} = \frac{1}{M^m} \Phi_{ii}^{mm} \quad (3.50)$$

Durch Vergleich von (3.48) mit (3.37) erkennt man, dass das lokale Spektrum $Z_i^m(\omega)$ mit dem Diagonalelement des Imaginärteils der Green'schen Funktion identisch ist.

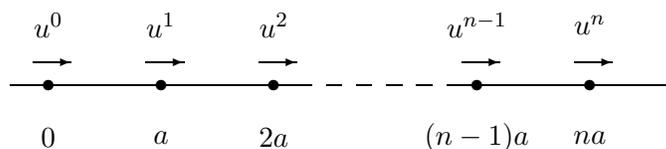
$$Z_i^m(\omega^2) = \frac{\text{sign} \omega}{\pi} \text{Im} \xi_{ii}^{mm}(\omega) \quad (3.51)$$

Kapitel 4

Lineare Kette

4.1 Eigenfrequenzen und Eigenvektoren

unendliche lineare Kette aus Teilchen gleicher Masse

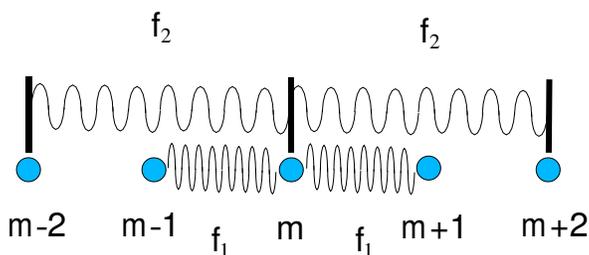


Kopplungsparameter: $\Phi^{m,n} = \underbrace{\Phi^{m+h,n+h}}_{\text{Translation}} = \underbrace{\Phi^{-m,-n}}_{\text{Inversion}} = \Phi^{|m-n|}$

nächste Nachbarwechselwirkung: $\Phi^{(1)} = f_1$ übern. N.W.W.: $\Phi^{(2)} = f_2$

$$\begin{aligned} \Phi^{mn} = & -f_1(\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1}) + 2f_1\delta_{mn} \\ & -f_2(\delta_{m,n+2} + \delta_{m,n-2}) + 2f_2\delta_{mn} \end{aligned}$$

Parametrisierung ist auch allgemein (ohne 2 Körperkräfte) gültig.



Lösung der Bewegungsgleichung:
harmonischer Ansatz:

$$\begin{aligned} u^m(t) &= s^m e^{i\Omega t} \\ \rightarrow M\Omega^2 s^m &= \sum_n \Phi^{mn} s^n \end{aligned}$$

Eigenfunktionen s^m für ideal-periodische Kette: $s^m = s^0 e^{ikam}$ (ebene Wellen)

1) Beweis durch Einsetzen : $\Phi^{mn} = \Phi^{|m-n|}$

$$M\Omega^2 s^0 e^{ikam} = \underbrace{\sum_n \Phi^{|m-n|} e^{ia(n-m)}}_n s^0 e^{ikam}$$

unabhängig von m

$$\begin{aligned} \text{also: } M\Omega^2 &= \sum_h \Phi^{|h|} e^{ikah} = \sum_h \Phi^{|h|} \cos(kah) \\ &= \sum_{h \neq 0} \Phi^{|h|} (\cos(kah) - 1) \quad \text{da } \sum_h \Phi^h = 0 \end{aligned}$$

$$M\Omega_k^2 = -2 \sum_{h \neq 0} \Phi^{|h|} \sin^2\left(\frac{kah}{2}\right)$$

2) Beweis mittels Blochtheorem : $\Phi^{m,n} = \Phi^{(m-n)}$ ist translationsinvariant

Translationsoperator \mathbf{T} : Translation des Verschiebungsfeldes s^m um eine Gitterkonstante

$$(\mathbf{T}\vec{s})_m = \sum_n T^{mn} s^n \equiv s^{m+1} \quad \text{Auslenkung } s^{m+1} \text{ verschoben auf Ort } ma$$

$$T^{mn} = \delta_{m+1,n}$$

T und Φ sind vertauschbar: $\mathbf{T}\Phi = \Phi\mathbf{T}$

$$(\mathbf{T}\Phi)_{m,n} = \Phi^{m+1,n} = \Phi^{(m+1-n)} = \Phi^{m,n-1} = (\Phi\mathbf{T})_{m,n} \quad , \quad \mathbf{T} = \Phi^{mn'} \delta_{n',n-1}$$

Konsequenz: Φ und T haben gemeinsame Eigenvektoren falls:

$$\Phi\vec{s} = M\Omega^2 \vec{s} \rightarrow \Phi(\mathbf{T}\vec{s}) = M\Omega^2(\mathbf{T}\vec{s})$$

\vec{s} Eigenvektor zum Eigenwert $M\Omega^2 \rightarrow (\mathbf{T}\vec{s})$ Eigenvektor zum gleichen Eigenwert $M\Omega^2$
falls keine Entartung vorliegt (d.h. zum Eigenwert $M\Omega^2$ gibt es nur einen Eigenvektor \vec{s})

$$\mathbf{T}\vec{s} = \tau \vec{s} \quad \text{d.h. } \vec{s} \text{ ist auch Eigenvektor von } T \text{ zum Eigenwert } \tau$$

falls Entartung vorliegt (mehrere Eigenvektoren \vec{s} zum gleichen Eigenwert $M\Omega^2$)

\rightarrow entartete Eigenvektoren \vec{s} können stets so gewählt werden, dass die gemeinsamen Eigenvektoren zu Φ und zu T sind (ohne Beweis)

Werte von τ :

$$(\mathbf{T}\vec{s})_m = \tau s^m = s^{m+1} \rightarrow s^m = (\tau)^m s^0$$

nur solche Lösungen sind erlaubt, die für $n \rightarrow \pm\infty$ endlich bleiben (wegen Normierung des Eigenvektors \vec{s}). Daher: $|\tau| = 1$ bzw. $\tau = e^{i\varphi} = e^{ika}$.

$$s^m = s^0 e^{ikam} \quad \text{Eigenvektor von } \mathbf{T} \text{ mit Eigenwert } \tau = e^{ika}$$

$$\Rightarrow \text{Eigenvektor von } \Phi \text{ mit Eigenwert } M\Omega^2 = -2 \sum_{h \neq 0} \Phi^{|h|} \sin^2 \left(\frac{kah}{2} \right)$$

Eigenlösungen zum Eigenwert $\Omega(k) = \Omega(-k)$ sind Gitterwellen

$$s^n(k) = \sqrt{\frac{a}{2\pi}} e^{ikan}, \quad s^n(-k) = \sqrt{\frac{a}{2\pi}} e^{-ikan} \quad \text{2-fache Entartung}$$

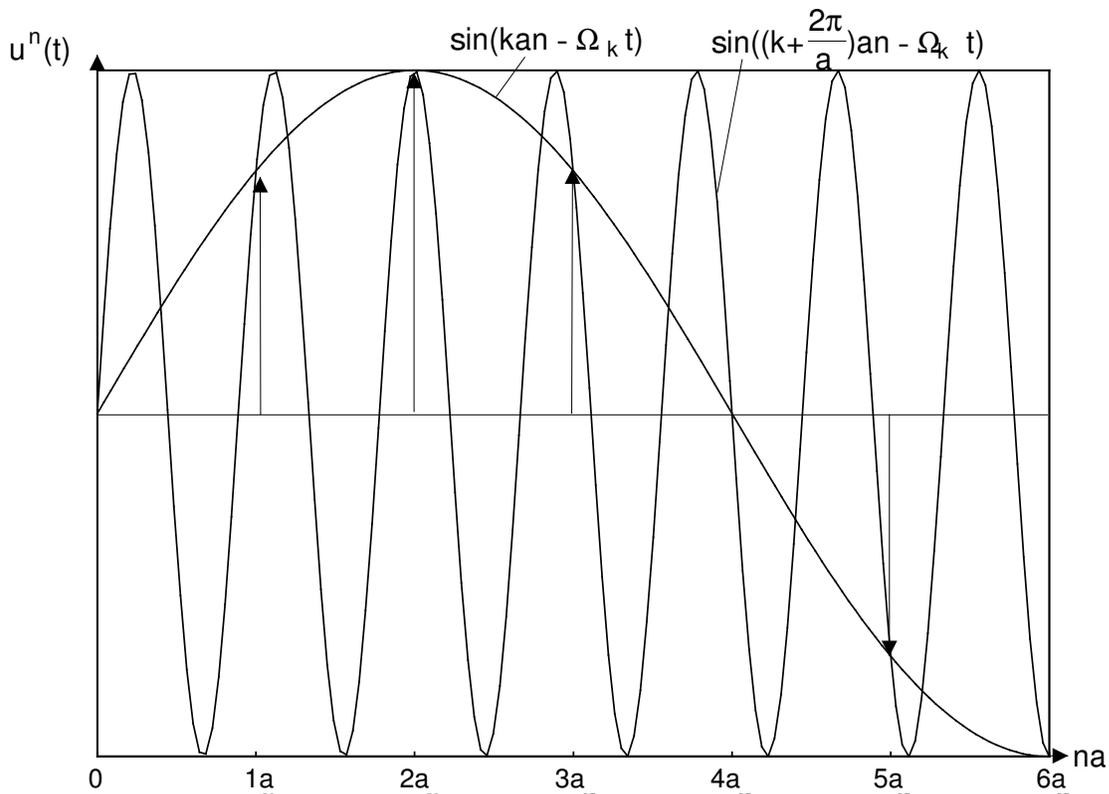
$$\text{bzw. } u^n(t) = \sqrt{\frac{a}{2\pi}} e^{\pm ikan} e^{\pm i\Omega_k t} \quad \text{laufende Welle}$$

(Wegen der 2-fachen Entartung braucht das Blochtheorem nicht erfüllt zu sein)
durch Linearkombination erhält man als Lösungen auch

$$u^n(t) \sim \sin \text{ oder } \cos(kan \pm \Omega_k t) \quad \text{reelle laufende Wellen}$$

$$u^n(t) \sim \sin / \cos(kan + \alpha) \cdot \sin / \cos(\Omega_k t + \beta) \quad \text{stehende Wellen}$$

$k' = k + \frac{2\pi}{a}$: äquivalent zu k , da Auslenkungen $d^m \sim e^{ikam} = e^{i(k + \frac{2\pi}{a})am}$ gleich sind!



$$\left. \begin{aligned} s^m(k) &= s^m \left(k + \frac{2\pi}{a} \right) \\ \Omega(k) &= \Omega \left(k + \frac{2\pi}{a} \right) \end{aligned} \right\} \text{periodische Funktionen im reziproken Gitter (mit Periode } \frac{2\pi}{a} \text{)}$$

daher: k -Werte auf eine Periode beschränken, da sonst gleiche Zustände mehrfach gezählt werden.

zweckmäßig: $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq +\frac{\pi}{a}$ 1.Brillouinzone

(nur dann bedeutet $\Omega = 0$ auch $k = 0$: Übergang zum Kontinuum ist einfach)

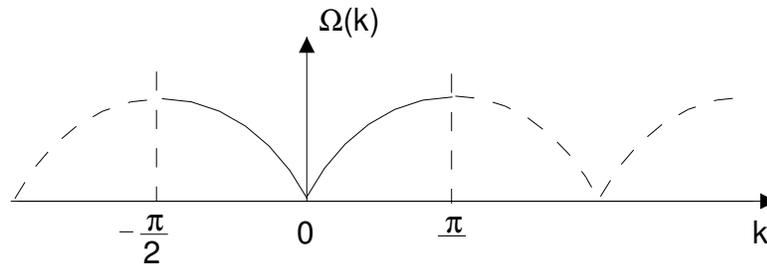
4.2 Dispersionskurven

$$\Omega^2(k) = -\frac{2}{M} \sum_{h \neq 0} \sin^2\left(\frac{ka h}{2}\right)$$

a) nur nächste Nachbarwechselwirkung: $\Phi_{tot}^1 = -f$

$$\Omega(k) = \sqrt{4f} M \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$$

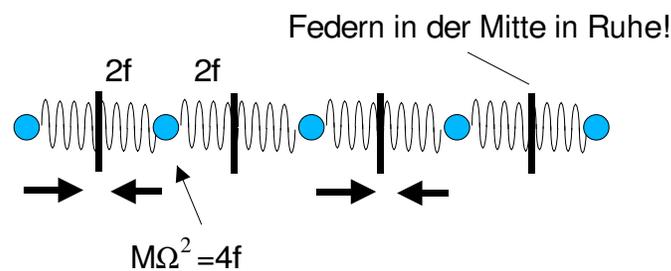
$$k \cong 0 \quad \Omega(k) \approx \sqrt{\frac{f}{M}} ak:$$



S^m langsam veränderlich $k = 0$ reine Translation $\Omega = 0 \rightarrow$ Übergang ins Kontinuum

$$k = \frac{\pi}{a} \quad \Omega_{max} = 2\sqrt{f}M:$$

$S^m \sim (-1)^m$ benachbarte Atome schwingen gegeneinander

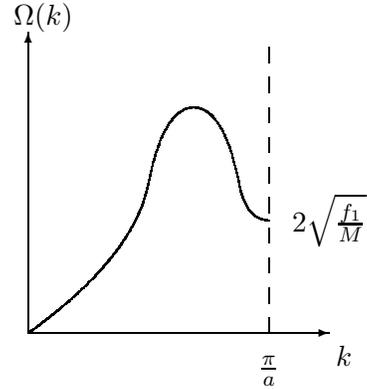


b) mit übernächsten Nachbarn: $f_1 = \varphi''(\pm a) = \Phi^{(1)}$, $f_2 = \varphi''(\pm 2a) = \Phi^{(2)}$

$$M\Omega^2 = 4\left(f_1 \underbrace{\sin^2 \frac{ka}{2}}_{\text{maximal bei } \frac{\pi}{a}} + f_2 \underbrace{\sin^2 ka}_{\text{bei } \frac{\pi}{2a}}\right)$$

2 Maxima möglich und zwar falls

$$f_2 > \frac{f_1}{4}$$



f_2 und f_1 sind nicht beliebig. Stabilität verlangt: $\Omega^2 > 0$

$$\left. \begin{array}{l} k = \frac{\pi}{a} : f_1 > 0 \\ k \approx 0 : \frac{f_1}{4} + f_2 > 0 \\ \text{bzw. } f_2 > -\frac{f_1}{4} \end{array} \right\} \text{ dann } \Omega^2 > 0 \text{ für alle } k$$

4.3 Green'sche Funktion der linearen Kette

$G^{ml}(t-t')$: Auslenkung des Atoms n zur Zeit t , falls auf das Atom l z.Z. $t = t'$ stoßförmig ein Impuls der Größe 1 übertragen wurde

$$M\ddot{G}^{ml}(t-t') = -\sum_m \Phi^{nm} G^{ml}(t-t') + \delta_{nl}\delta(t-t')$$

Fouriertransformation:

$$\Phi^{n+h,m+h} = \Phi^{n,m} = \Phi^{(n-m)}$$

$$G^{n+h,l+h} = G^{n,l} = G^{(n-l)}$$

Entwicklung nach Eigenfunktionen $S^n(k)$ von Φ (VON System)

$$s^n(k) = \sqrt{a}2\pi e^{ikan}$$

$$\tilde{G}^{ml} = \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \gamma(k) s^n(k) s^{l*}(k), \quad \delta_{nl} = \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk s^n(k) s^{l*}(k)$$

$$\gamma(k) = \frac{1}{M(\Omega^2(k) - (\omega + i\varepsilon)^2)} \quad i\varepsilon \text{ wegen Retardierung}$$

$$\tilde{G}^{ml}(\omega) = \frac{a}{2\pi M} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{e^{ika(n-l)}}{\Omega^2(k) - (\omega + i\varepsilon)^2}$$

Bedeutung von $\tilde{G}^{ml}(\omega)$: harmonische Kraft $k_l(t) = \delta_{l0}e^{-i\omega_0 t}$

$$\Rightarrow \text{Auslenkung } u^n(t) = \tilde{G}^{n0}(\omega_0)e^{i\omega_0 t}$$

$\tilde{G}^{nl}(\omega_0)$ ist der Response auf eine harmonische Einheitskraft am Ort l mit der Frequenz ω_0 . Die erlaubten Gitterfrequenzen $\Omega(k)$ erstrecken sich von Null bis zu einem Maximalwert Ω_{max} . Die angelegte Frequenz kann dagegen alle Werte annehmen.

a) Ist $\omega_0 < \Omega_{max}$, so werden durch die Kraft Gitterwellen erzeugt, die ins unendliche auslaufen. Die Kraft $k(t)$ muss Arbeit leisten, um diese Energiestrahlung zu decken.

b) Für $\omega_0 > \Omega_{max}$ kann das Gitter die angebotene Frequenz ω nicht aufnehmen. Die Verschiebungen fallen für große Abstände exponentiell ab (siehe weiter unten), so dass keine Energie ausgestrahlt wird und die Kraft im Mittel keine Arbeit leistet (siehe unten). Das Gitter wirkt daher wie ein Filter für die erlaubten Frequenzen.

Frequenz der Kraft:

$$k^l(t) = \kappa \delta_{l0} \cos \omega_0 t = \frac{\kappa}{2} \delta_{l0} (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t})$$

Leistung $L(t) = \dot{u}^0(t) k^0(t)$ Geschwindigkeit \times Kraft

$$L(t) = \frac{\kappa}{2} \underbrace{\left(\tilde{G}^{00*}(\omega_0) i\omega_0 e^{i\omega_0 t} + \tilde{G}^{00}(\omega_0) (-i\omega_0) e^{-i\omega_0 t} \right)}_{\dot{u}^0(t)} \underbrace{\frac{\kappa}{2} (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t})}_{k^0(t)}$$

mittlere Leistung \bar{L} : Mittelwert über eine Periode $\Delta t = \frac{2\pi}{\omega_0}$

$$\bar{L} = \frac{\kappa^2}{4} (-i\omega_0) \left(\tilde{G}^{00}(\omega_0) - \tilde{G}^{00*}(\omega_0) \right)$$

$$\bar{L} = \frac{\kappa^2}{2} \omega_0 \operatorname{Im} \tilde{G}^{00}(\omega_0) = \frac{\kappa^2}{2} \frac{\pi}{2M} Z(\omega_0)$$

Hierbei ist $Z(\omega)$ das auf 1 normierte Frequenzspektrum der linearen Kette.

Die Kraft leistet also in der Tat nur Arbeit, wenn ω_0 im Bereich der erlaubten Frequenzen liegt. Dabei ist die Leistung umso größer, je größer die Frequenzdichte $Z(\omega)$ ist, da diese angibt, wieviele Zustände zur Abstrahlung der Leistung zur Verfügung stehen.

Berechnung von $\tilde{G}^{nl}(\omega)$ für nächste Nachbarwechselwirkung

$$\tilde{G}^{nl}(\omega) = \frac{a}{2\pi M} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{e^{ika(n-l)}}{\Omega^2(k) - (\omega + i\varepsilon)^2} = \frac{1}{2\pi M} \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi \frac{e^{i\varphi(n-l)}}{\Omega^2(k) - (\omega + i\varepsilon)^2}, \quad ka = \varphi$$

$$\Omega^2(k) = \frac{4f}{M} \sin^2 \frac{ka}{2} = \frac{2f}{M} (1 - \cos ka) = \frac{1}{M} (2 - e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$$

Methode der komplexen Integration: $e^{i\varphi} = z \quad \frac{dz}{iz} = d\varphi$

$$\tilde{G}^{nl}(\omega) = \frac{1}{2\pi i M} \oint_{|z|=1} dz \frac{z^{n-l}}{\underbrace{z \left\{ \frac{f}{M} \left(2 - z - \frac{1}{z} \right) - (\omega + i\varepsilon)^2 \right\}}_{-\frac{1}{M} \left\{ z^2 + z \left(\frac{M}{f} (\omega + i\varepsilon)^2 - 2 \right) + 1 \right\}}}_{z_0 + \frac{1}{z_0}}$$

Nenner hat Polstellen für $z = z_0$ und $z = \frac{1}{z_0}$, wobei z_0 durch die folgende Gleichung definiert ist:

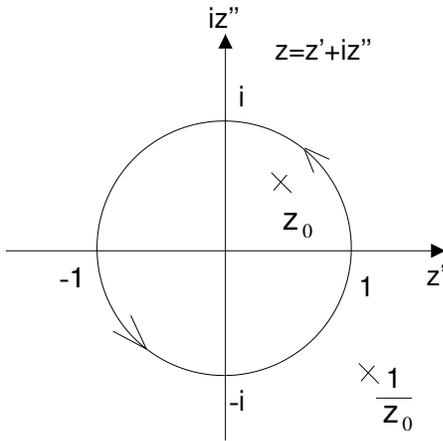
$$z_0 + \frac{1}{z_0} = 2 - \frac{M}{f}(\omega + i\varepsilon)^2 = 2\left(1 - \frac{M}{2f}(\omega + i\varepsilon)^2\right)$$

$$\text{bzw. mit } z_0 = e^{ik_0a} \quad \omega^2 = \frac{2f}{M}(1 - \cos k_0a)$$

Für $\omega^2 < \Omega_{\max}^2 = \frac{4f}{M}$ ist k_0 reell, d.h. $|z_0| = 1$. Der kleine Imaginärteil $\omega + i\varepsilon$ bedeutet, dass $|z_0|$ infinitesimal kleiner als 1 und $\frac{1}{z_0}$ infinitesimal größer als 1 ist. Für $\omega^2 > \Omega_{\max}^2$ ist $z_0 = -e^{-\kappa_0a}$, wobei κ_0 aus

$$\omega^2 = \Omega_{\max}^2 \frac{1 + \cosh \kappa_0a}{2}$$

zu bestimmen ist.



Ein Pol (z_0) liegt immer innerhalb und ein Pol ($\frac{1}{z_0}$) immer außerhalb des Einheitskreises.

$$\tilde{G}^{ml}(\omega) = -\frac{1}{f} \frac{z_0^{n-l}}{z_0 - \frac{1}{z_0}} = \frac{1}{f} \frac{e^{+ik_0a(n-l)}}{e^{ik_0a} - e^{-ik_0a}} = \frac{i}{2f \sin k_0a} e^{+ik_0a(n-l)}$$

Für $n < l$ kann man $\frac{1}{z} = z'$ substituieren. Das Endergebnis ist

$$\omega^2 \leq \Omega_{\max}^2 : \tilde{G}^{ml}(\omega) = \frac{i}{2f \sin k_0a} e^{+ik_0a|n-l|}$$

auslaufende Welle für Frequenz im Band

$$\omega^2 \geq \Omega_{\max}^2 : \tilde{G}^{ml}(\omega) = \frac{(-1)^{|n-l|+1}}{2f \sinh \kappa_0a} e^{+i\kappa_0a|n-l|}$$

exponentiell abfallende Welle für ω außerhalb des Bandes.

Einfachere Ableitung der Green'schen Funktion

$$\text{n.N.W.W. } \Phi^{nm} = -f(\delta_{n,m-1} + \delta_{n,m+1}) + 2f\delta_{n,m}$$

$$\sum_m \Phi^{nm} \tilde{G}^{ml}(\omega) - M\omega^2 \tilde{G}^{ml}(\omega) = \delta_{nl}$$

$$-f \left(\tilde{G}^{(n+1-l)}(\omega) + \tilde{G}^{(n-1-l)}(\omega) \right) - (M\omega^2 - 2f)G^{(n-l)}(\omega) = \delta_{nl}$$

Ansatz: $n \neq l$ $G^{(n-l)}(\omega)Az^{|n-l|}$

$$\underline{n > l} \quad -f \left(z + \frac{1}{z} + \frac{M}{f}\omega^2 - 2 \right) z^{n-l} A = 0$$

$$\omega^2 = \frac{f}{M} \left(2 - z - \frac{1}{z} \right)$$

$$z = e^{ik_0a} : \omega^2 = \frac{2f}{M}(1 - \cos k_0a) = \frac{4f}{M} \sin^2 \frac{k_0a}{2}, \text{ falls } \omega^2 < \Omega_{\max}^2 = \frac{4f}{M}$$

$$\underline{n = l} \quad -f \underbrace{\left(2z + 2 - z - \frac{1}{z} - 2 \right)}_{(z - \frac{1}{z}) = 2i \sin k_0a} A = 1 \Rightarrow A = \frac{i}{2f} \frac{1}{\sin k_0a}$$

$$\Rightarrow G^{(n-l)}(\omega) = \frac{i}{2f \sin k_0a} e^{ik_0a|n-l|} \text{ komplex}$$

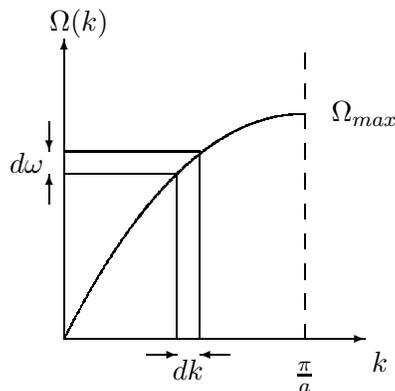
$$\text{falls } \omega^2 > \Omega_{\max}^2 = \frac{4f}{M} : z = -e^{-\kappa_0a} \quad (\omega = \Omega_{\max}, k_0 = \frac{\pi}{a})$$

$$\omega^2 = \frac{f}{M} (2 + e^{-\kappa_0a} e^{\kappa_0a}) = \frac{2f}{M} (1 + \cosh \kappa_0a)$$

$$G^{(n-l)}(\omega) = \frac{(-1)^{|n-l|+1}}{2f \sinh \kappa_0a} e^{-\kappa_0a|n-l|} \text{ reell}$$

4.4 Frequenzspektrum

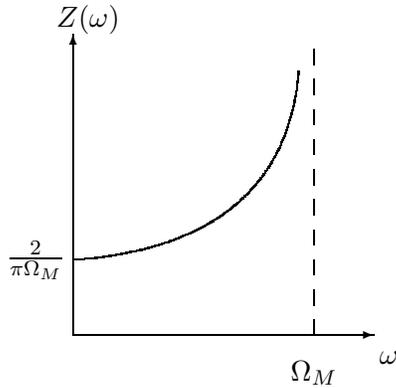
$$\begin{aligned} z(\omega) &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \delta(\omega - \Omega(k)) \int_0^{\infty} d\omega z(\omega) = 1 \\ &= \frac{a}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{a}} \delta(\omega - \Omega) \frac{1}{\frac{d\Omega}{dk}} d\Omega = \frac{1}{\Omega'(k)} \Big|_{k=k(\omega)} \end{aligned}$$



nächste Nachbar W.W.

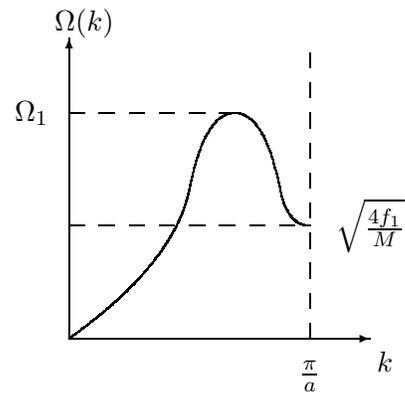
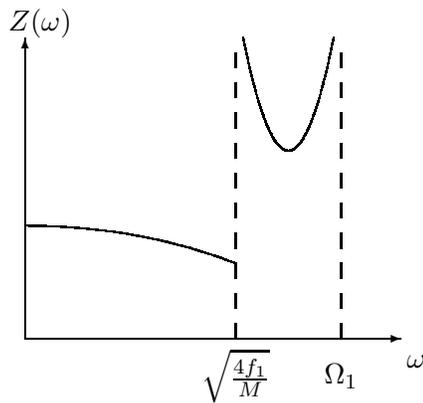
$$\Omega(k) = \Omega_{\max} \sin \frac{ka}{2}$$

$$\Omega'(k) = \Omega_M \frac{a}{2} \cos \frac{ka}{2} = \frac{a}{2} \sqrt{\Omega_M^2 - \underbrace{\Omega_M^2 \sin^2 \frac{ka}{2}}_{\omega^2}}$$



$$Z(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\Omega_M^2 - \omega^2}}$$

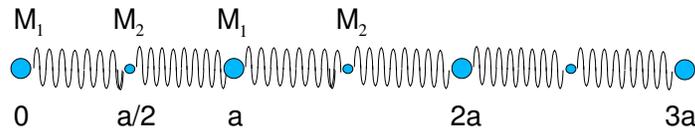
nächste und übernächste Nachbarwechselwirkung



4.5 Zweiatomige Kette

Einfachstes Beispiel für nicht-Bravais-Gitter:

2 Atome mit verschiedenen Massen, alle Federn = f Gleichgewichtslage:



$$X_1^n = na \quad , \quad X_2^n = na + \frac{a}{2}$$

Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_1^n(t) &= f (u_2^n + u_2^{n-1} - 2u_1^n) \\ M_2 \ddot{u}_2^n(t) &= f (u_1^{n+1} + u_1^n - 2u_2^n) \end{aligned}$$

allegeim:

$$M_\mu^m \ddot{u}_\mu^m = - \sum_{\nu} \Phi_{\mu\nu}^{mn} u_\nu^n, \quad \nu = 1, 2, \dots, s, \quad s \text{ Atome pro Zelle}$$

Ansatz:

$$u_\mu^m = p_\mu(k) e^{ikX_\mu^m} e^{-i\omega t}$$

$$\text{bzw. Untergitter 1 } u_1^n = p_1(k) e^{ikna} e^{-i\omega t}$$

$$\text{Untergitter 2 } u_2^n = p_2(k) e^{ik(n+\frac{1}{2})a} e^{-i\omega t}$$

$$M_1 \omega^2 p_1 = 2f \left(p_1 - \cos \frac{ka}{2} p_2 \right)$$

$$M_2 \omega^2 p_2 = 2f \left(p_2 - \cos \frac{ka}{2} p_1 \right)$$

$$\text{Det} \begin{Bmatrix} M_1 \omega^2 - 2f & 2f \cos \frac{ka}{2} \\ 2f \cos \frac{ka}{2} & M_2 \omega^2 - 2f \end{Bmatrix} = 0$$

Für jedes k gibt es zwei Lösungen: $\omega_+(k)$ und $\omega_-(k)$ (entspricht den 2 Atomen pro Einheitszelle)

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{f}{M_1 M_2} \left\{ M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos ka} \right\}$$

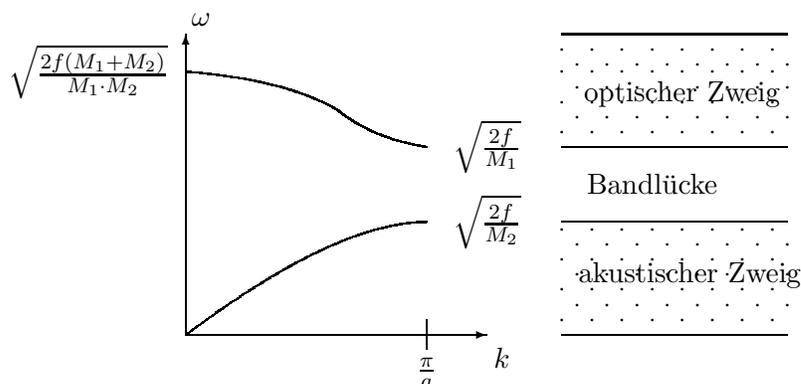
$$k \cong 0 \quad \omega_+^2 \cong \frac{2f(M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2} + O(k^2) \quad \frac{2f}{\mu}, \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad \text{Relativmasse}$$

$$\omega_-^2 \cong \frac{f}{2(M_1 + M_2)} (ka)^2 \quad M_s = M_1 + M_2 \quad \text{Schwerpunktmasse}$$

$$(\text{vgl. einatomige Kette: } \omega^2 \cong \frac{f}{4M} (ka)^2)$$

$$k \cong \frac{\pi}{a} \quad \omega_+^2 = \frac{2f}{M_2} \quad (M_1 > M_2)$$

$$\omega_-^2 = \frac{2f}{M_1}$$



Schwingungsamplituden (Atome 1 und 2 schwingen mit bzw. gegeneinander):

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{2 \frac{f}{M_1} \cos \frac{ka}{2}}{2 \frac{f}{M_1} - \omega^2} = \begin{cases} > 0 & \text{für akust. Zweig} \\ < 0 & \text{für optischen Zweig} \end{cases} \equiv \frac{2 \frac{f}{M_2} \cos \frac{ka}{2}}{2 \frac{f}{M_2} - \omega^2}$$

akustischer Zweig:

$$k = 0 \quad \bullet \rightarrow \bullet \rightarrow \bullet \rightarrow \bullet \rightarrow \bullet \rightarrow \bullet \rightarrow$$

$$p_1 = p_2, \quad \omega = 0 \quad \text{Translation}$$

$$k = \frac{\pi}{a} \quad \bullet \rightarrow \bullet \leftarrow \bullet \leftarrow \bullet \rightarrow \bullet \rightarrow$$

$$p_2 = 0, \quad \omega = \sqrt{\frac{2f}{M_1}} \quad \text{Einsteinschwingung}$$

optischer Zweig:

$$k = \frac{\pi}{a} \quad \bullet \quad \bullet \rightarrow \bullet \quad \bullet \leftarrow \bullet \quad \bullet \quad \bullet \rightarrow$$

$$p_1 = 0, \quad \omega = \sqrt{\frac{2f}{M_2}} \quad \text{Einsteinschwingung}$$

$$k = 0 \quad \bullet \rightarrow \bullet \leftarrow \bullet \quad \bullet \rightarrow \bullet \leftarrow \bullet \quad \bullet \rightarrow \bullet \leftarrow \bullet$$

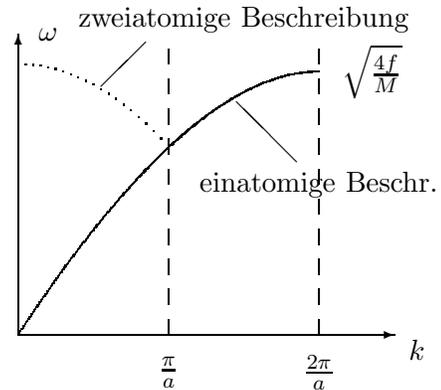
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{M_2}{M_1}, \quad \omega = \sqrt{\frac{2f(M_1+M_2)}{M_1 \cdot M_2}} \quad \text{optische Grenzschwingung}$$

$M_1 = M_2$

einatomige Kette mit Periode $\frac{\pi}{a}$
 Ergebnis für einatomige Kette:

$$\omega = \sqrt{\frac{4f}{M}} \sin \frac{ka}{4}$$

(Brillouinzone doppelt so groß wie für einatomige Kette)



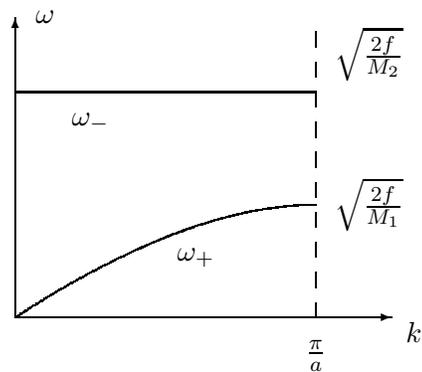
$M_1 \gg M_2$ hier:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{4f}{M} \left(1 \pm \sqrt{\frac{1 + \cos ka}{2}} \right)$$

$$\omega_- \cong \sqrt{\frac{2f}{M_1}} \sin \frac{ka}{2}$$

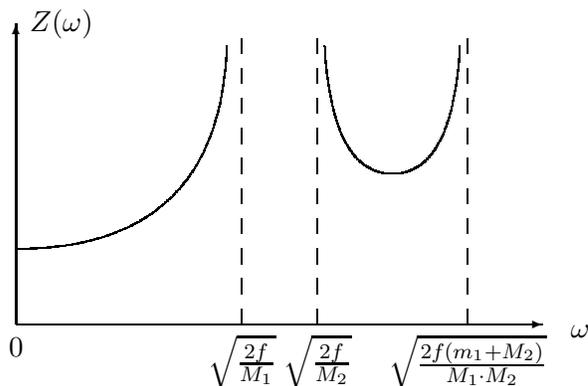
$$\omega_+ \cong \sqrt{\frac{2f}{M_2}} \gg \omega_-$$

(Einsteinsschwingung)

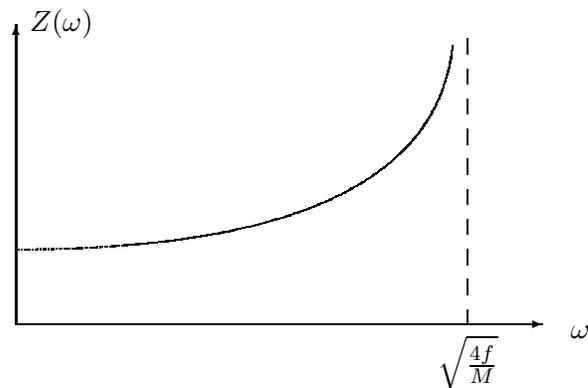


Spektrum: Divergenz bei $k = \frac{\pi}{a}$ und $k = 0, \omega_+$

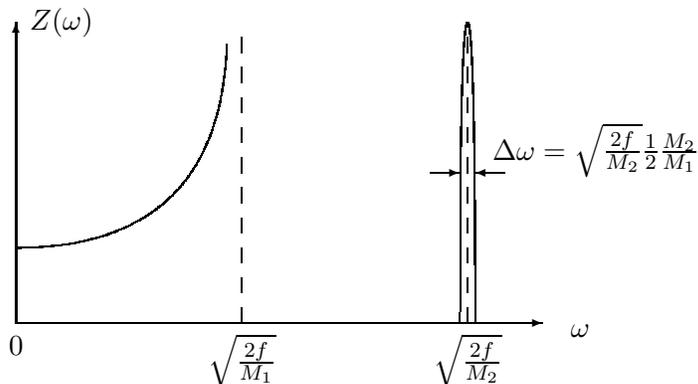
$M_1 > M_2$



$M_1 = M_2$



$M_1 \gg M_2$



Kapitel 5

Phononen in 3D-Gittern

5.1 Phononen in Bravaisgittern und nicht-primitiven Gittern

Startpunkt: Bewegungsgleichungen $M\ddot{u}_i^{\vec{m}}(t) = -\sum_{\vec{n}_j} \Phi_{ij}^{\vec{m}\vec{n}} u_j^{\vec{n}}(t)$

Wegen der Translationssymmetrie des Bravaisgitters hängen die Kopplungsparameter nur von $(\vec{m} - \vec{n})$ ab.

$$\Phi_{ij}^{\vec{m},\vec{n}} = \Phi_{i,j}^{\vec{m}+\vec{h},\vec{n}+\vec{h}} = \Phi_{i,j}^{(\vec{m}-\vec{n})}$$

Hierbei ist $\vec{h} = (h_1, h_2, h_3)$ ein beliebiger Gittervektor. Die Eigenlösungen von Φ sind daher eben Wellen $\sim e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{m}}}$.

$$u_i^{\vec{m}}(t) = s_i^{\vec{m}} e^{i\Omega t} \quad \text{mit} \quad s_i^{\vec{m}} = P_i(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{m}}}$$

Für die Polarisationsvektoren $P_i(\vec{k})$ erhält man ein Gleichungssystem der Dimension 3×3

$$\sum_j t_{ij}(\vec{k}) P_j^\sigma(\vec{k}) = M\Omega^{2(\sigma)}(\vec{k}) P_i^{(\sigma)}(\vec{k}) \quad , \quad \sigma = 1 \dots 3$$

mit der Frequenzmatrix $t_{ij}(\vec{k}) = \sum_{\vec{h}} \Phi_{ij}^{(\vec{h})} e^{-i\vec{k}\vec{R}^{\vec{h}}} = t_{ji}(\vec{k})$.

Wegen der Inversionsymmetrie des Bravaisgitters

$$\Phi_{ij}^{(\vec{h})} = \Phi_{ji}^{(-\vec{h})} = \Phi_{ji}^{(\vec{h})}$$

ist die Frequenzmatrix symmetrisch: $t_{ij}(\vec{k}) = t_{ji}(\vec{k})$. Daher gibt es zu jedem \vec{k} drei Eigenwerte $M\Omega^2(\vec{k})$, $\sigma = 1, 2, 3$ und drei orthogonale Polarisationsvektoren $P_i^\sigma(\vec{k})$, $\sigma = 1, 2, 3$

$$\left(\vec{P}^\sigma(\vec{k}), \vec{P}^{\sigma'}(\vec{k}) \right) = \delta_{\sigma\sigma'}$$

Eigenvektoren mit Normierung: $s_i^{\vec{m}}(\vec{k}\sigma) = P_i^\sigma(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{V_{BZ}}} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{m}}}$

Alle Eigenvektoren $\vec{s}(\vec{k}r)$ bilden ein vollständiges und orthonormiertes System

$$\begin{aligned} \text{ON: } \sum_{mi} s_i^{\vec{m}*}(\vec{k}'\sigma') s_i^{\vec{m}}(\vec{k}\sigma) &= \underbrace{\sum_i P_i^{\sigma'}(\vec{k}') P_i^\sigma(\vec{k})}_{\delta_{\sigma\sigma'}} \underbrace{\frac{1}{V_{BZ}} \sum_{\vec{m}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}^{\vec{m}}}}_{\sum_{\vec{h}} \delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{K}^{\vec{h}})} \\ \text{V: } \sum_{\sigma} \int_{V_{BZ}} d\vec{k} s_i^{\vec{m}*}(\vec{k}\sigma) s_j^{\vec{n}}(\vec{k}\sigma) &= \underbrace{\frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{BZ}} d\vec{k} e^{i\vec{k}(\vec{R}^{\vec{n}}-\vec{R}^{\vec{m}})}}_{\delta_{\vec{m},\vec{n}}} \underbrace{\sum_{\sigma} P_i^\sigma(\vec{k}) P_j^\sigma(\vec{k})}_{\delta_{ij}} \end{aligned}$$

Periodizität im reziproken Gitter: Die Frequenzmatrix $t_{ij}(\vec{k})$ ist periodisch im reziproken Gitter: $t_{ij}(\vec{k}) = t_{ij}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})$. Deswegen sind auch die Eigenwerte $\Omega^2(\vec{k})$ und die Eigenvektoren $s_i^{\vec{m}}(\vec{k}\sigma)$ periodische Funktionen im reziproken Gitter.

$$\Omega_\sigma^2(\vec{k}) = \Omega_\sigma^2(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}}), \quad s_i^{\vec{m}}(\vec{k}, \sigma) = s_i^{\vec{m}}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}}, \sigma)$$

Bei der Bestimmung der Eigenlösungen kann man sich daher auf die 1. Brillouinzone beschränken.

Frequenzabhängige Green'sche Funktion $\tilde{G}_{ij}^{\vec{m}\vec{n}}(\omega)$

$$\sum_{\vec{m}', k} \Phi_{ik}^{\vec{m}\vec{m}'} \tilde{G}_{kj}^{\vec{m}'\vec{n}}(\omega) - M\omega^2 \tilde{G}_{ij}^{\vec{m}\vec{n}}(\omega) = \delta_{\vec{m}\vec{n}} \delta_{ij}$$

Durch Entwicklung nach den Eigenvektoren $s_i^{\vec{m}}(\vec{k}\sigma)$ von Φ erhält man

$$\tilde{G}_{ij}^{\vec{m}\vec{n}}(\omega) = \sum_{\sigma} \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} d\vec{k} \frac{P_i^\sigma(\vec{k}) P_j^\sigma(\vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{R}^{\vec{m}} - \vec{R}^{\vec{n}})}}{M(\Omega_\sigma^2 - (\omega + i\varepsilon)^2)}$$

Schwingungsspektrum $Z(\omega) = \frac{1}{3V_{BZ}} \sum_{\sigma} \int_{BZ} d\vec{k} \delta(\omega - \Omega_\sigma(\vec{k}))$, $\int d\omega Z(\omega) = 1$

$$\text{Im} \frac{1}{3} \sum_i \tilde{G}_{ii}^{00}(\omega) = \frac{1}{3V_{BZ}} \sum_{\sigma} \int_{BZ} d\vec{k} \underbrace{\sum_i (P_i^\sigma(\vec{k}))^2}_1 \underbrace{\frac{\pi}{M} \delta(\Omega_\sigma^2(\vec{k}) - \omega^2)}_{\frac{\delta(\Omega_\sigma(\vec{k}) - \omega)}{2\omega}} \equiv \frac{\pi}{2M\omega} Z(\omega)$$

Nichtprimitive Gitter: Mehrere Atome $\vec{R}_\mu^{\vec{m}} = \vec{R}^{\vec{m}} + \vec{R}_\mu$, $\mu = 1, \dots, s$ in der Elementarzelle

Bewegungsgleichung

$$M\mu \ddot{u}_i^{\vec{m}}(t) = - \sum_{\vec{n}\nu j} \Phi_{ij}^{\vec{m}\vec{n}} u_j^\nu(t)$$

\sqrt{M} Transformation:

$$u_i^\mu(t) = \frac{1}{\sqrt{M^\mu}} s_i^\mu e^{i\Omega t}$$

$$\Rightarrow \Omega^2 s_i^{\vec{m}} = \sum_{\vec{n}, \nu} D_{ij}^{\mu\nu} s_j^{\vec{n}} \quad \text{mit} \quad D_{ij}^{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{M^\mu}} \Phi_{ij}^{\mu\nu} \frac{1}{\sqrt{M^\nu}} = D_{ji}^{\vec{n}\vec{m}}$$

Wegen der Translationsymmetrie von \mathbf{D}

$$D_{ij}^{\mu\nu} = D_{\mu\nu}^{\vec{m}+\vec{h}, \vec{n}+\vec{h}} = D_{ij}^{\vec{m}-\vec{n}, 0} = D_{ij}^{\mu\nu} \quad (\vec{m}-\vec{n})$$

sind die Eigenfunktionen $s_i^{\vec{m}}(\vec{k}\sigma)$ ebene Wellen (Blochtheorem) mal einem Polarisationsvektor $\vec{P}_\mu^\sigma(\vec{k})$, der von der Lage μ in der Einheitszelle abhängt.

$$s_i^{\vec{m}}(\vec{k}\sigma) = \frac{1}{\sqrt{V_{BZ}}} P_i^\sigma(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{m}}}, \quad i = 1, 2, 3 : \mu = 1, \dots, s$$

Für diese Polarisationsvektoren P_i^σ erhält man eine Eigenwertgleichung vom Grad $3s$ mit $3s$ Eigenvektoren $P_i^\sigma(\vec{k})$ und Eigenwerten $\Omega_\sigma^2(\vec{k})$ ($\sigma = 1, 2, \dots, 3s$) für jedes k .

$$\Omega_\sigma^2(\vec{k}) P_i^\sigma = \sum_{j=1,2,3;\nu=1,\dots,s} t_{ij}^{\mu\nu}(\vec{k}) P_j^{\sigma\nu}(\vec{k})$$

wobei die Frequenzmatrix gegeben ist durch

$$t_{ij}^{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{h}} D_{ij}^{\mu\nu} e^{-i\vec{k}\vec{R}^{\vec{h}}} = \sum_{\vec{h}} \frac{1}{\sqrt{M^\mu M^\nu}} \Phi_{ij}^{\mu\nu} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{h}}}$$

Wegen der Inversionsymmetrie von $\Phi \left(\begin{array}{c} \vec{h} \\ \Phi_{ij}^{\mu\nu} \\ -\vec{h} \end{array} = \Phi_{ij}^{\mu\nu} = \begin{array}{c} \vec{h} \\ \Phi_{ji}^{\nu\mu} \end{array} \right)$ ist $t_{ij}^{\mu\nu}(\vec{k}) = t_{ji}^{\nu\mu}(\vec{k})$ eine symmetrische Matrix. Es gibt immer 3 akustische Frequenzäste mit $\Omega_\sigma(\vec{k} = 0) = 0$ und $3(s-1)$ optische Frequenzäste mit $\Omega_\sigma(\vec{k} = 0) > 0$.

Grund: Jede Translation $u_i^{\vec{m}} = \rho_i$ des gesamten Kristalls entspricht einem Freiheitsgrad und kann als eine lange Welle mit $\vec{k} = 0$ dargestellt wird. Wegen der Translationsinvarianz des Systems müssen die entsprechenden Eigenfrequenzen verschwinden, da die potentielle Energie sich nicht ändert und keine Kräfte auftreten.

$$u_i^{\vec{m}} = \rho_i \Rightarrow s_i^{\vec{m}} = \sqrt{M^\mu} \rho_i = P_i^\mu(0)$$

$$\sum_{\nu,j} \tilde{t}_{ij}^{\mu\nu}(0) \sqrt{M^\nu} \rho_j = \sum_{\vec{n}, \nu, j} \frac{1}{\sqrt{M^\mu}} \Phi_{ij}^{\mu\nu} \rho_j = 0$$

da $\sum_{\vec{n}, \nu} \Phi_{ij}^{\mu\nu} = 0$ wegen Translationsinvarianz.

5.2 Symmetrien der Kopplungsparameter und Eigenfrequenzen

Definition: durch Entwicklung der potentiellen Energie nach Potenzen der Auslenkungen \vec{u} ,

$$\Phi(\dots\vec{R}^m + \vec{u}^m \dots) = \Phi(\dots\vec{R}^m \dots) + \sum_{mi} \Phi_i^m u_i^m + \frac{1}{2!} \sum_{mn,ij} \Phi_{ij}^{mn} u_i^m u_j^n + \frac{1}{3!} \sum_{ijk}^{mnp} u_i^m u_j^n u_k^p + \dots$$

mit

$$\Phi_i^m = \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{R}_i^m} \quad (\text{Im Gleichgewicht ist } \Phi_i^m = 0)$$

$$\Phi_{ij}^{mn} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial R_i^m \partial R_j^n} = \Phi_{ji}^{nm} \quad \text{symmetrisch in den Paaren } \begin{matrix} m,n \\ i,j \end{matrix}$$

$$\Phi_{ijk}^{mnp} = \frac{\partial^3 \Phi}{\partial R_i^m \partial R_j^n \partial R_k^p} = \Phi_{jik}^{nmp} = \Phi_{kij}^{pmn} = \dots$$

Translationsinvarianz: Potentielle Energie ist invariant gegen Verschiebung aller Atome um den gleichen Vektor $\vec{\rho}$

$$\begin{aligned} \Phi(\dots\vec{R}^m + \vec{\rho} \dots \vec{R}^n + \vec{\rho}) &= \Phi(\dots\vec{R}^m \dots \vec{R}^n \dots) \\ \Rightarrow \sum_m \Phi_i^m(\dots\vec{R}^n \dots) &= 0 \end{aligned}$$

für beliebige Lagen \vec{R}^n , d.h. auch im Nichtgleichgewicht. Durch Ableitung nach R_j^n bzw. R_j^n und R_k^p erhält man daraus

$$\begin{aligned} \sum_m \Phi_{ij}^{mn} &= 0 = \sum_n \Phi_{ij}^{mn} \\ \sum_m \Phi_{ijk}^{mnp} &= 0 = \sum_n \Phi_{ijk}^{mnp} = \sum_p \Phi_{ijk}^{mnp} \end{aligned}$$

Rotationsinvarianz: Potentielle Energie ist invariant gegen eine gemeinsame Drehung aller Atome.

infinitesimale Drehung D^{inf} :

$$\vec{\rho}^n = \alpha \vec{d} \times \vec{R}^m ; \quad \rho_i^m = \sum_j D_{ij}^{inf} R_j^m$$

$$D_{ij}^{inf} = \alpha \begin{Bmatrix} 0 & -d_z & d_y \\ d_z & 0 & -d_x \\ -d_y & d_x & 0 \end{Bmatrix} = -D_{ij}^{inf} \quad (\text{antisymmetrische Matrix})$$

$$\alpha = \text{inf. Drehwinkel} \quad \vec{d} = \text{Drehachse} \quad (\vec{d}^2 = 1)$$

Aus der Entwicklung der potentiellen Energie

$$\Phi(\dots\vec{R}^m + \vec{\rho}^m \dots) = \Phi(\dots\vec{R}^m \dots) \quad \text{mit } \vec{\rho}^m = D^{inf} \vec{R}^m$$

folgt:

$$\sum_{mi} \Phi_i^m \rho_i^m = 0 = \sum_{ij} D_{ij}^{\text{inf}} \sum_m \Phi_i^m R_j^m$$

Durch Ableitung erhält man daraus für die Kopplungsparameter 2. Ordnung:

$$\sum_m \Phi_{ik}^{mn} R_j^m + \Phi_i^n \delta_{jk} = \text{symmetrisch in } i \text{ und } j$$

bzw. im Gleichgewicht ($\Phi_i^n = 0$)

$$\sum_m \Phi_{ik}^{mn} R_j^m = \sum_m \Phi_{jk}^{mn} R_i^m$$

Analog erhält man durch Ableitung auch eine Verknüpfung zwischen den Kopplungsparametern 2. und 3. Ordnung.

$$\sum_m \Phi_{ikl}^{mnp} R_j^m + \Phi_{il}^{np} \delta_{jk} + \Phi_{ik}^{pn} \delta_{jl} = \text{symmetrisch in } i \text{ und } j$$

Translationssymmetrie: Wegen der Symmetrie des Bravaisgitters in Bezug auf Gittertranslationen $\vec{R}^{\vec{h}}$ ändert sich die potentielle Energie nicht, wenn man das Verschiebungsfeld $\{\dots \vec{u}^{\vec{m}} \dots \vec{u}^{\vec{n}} \dots\}$ durch $\{\dots \vec{u}^{\vec{m}-\vec{h}} \dots \vec{u}^{\vec{n}-\vec{h}} \dots\}$ ersetzt.

$$\Phi \left(\dots \vec{R}^{\vec{m}} + \vec{u}^{\vec{m}} \dots \vec{R}^{\vec{n}} + \vec{u}^{\vec{n}} \right) = \Phi \left(\dots \vec{R}^{\vec{m}} + \vec{u}^{\vec{m}-\vec{h}} \dots \vec{R}^{\vec{n}} + \vec{u}^{\vec{n}-\vec{h}} \right)$$

Bei Entwicklung nach Potenzen von \vec{u} folgt daraus für die Glieder 1. Ordnung in \vec{u} :

$$\sum_{\vec{m}} \Phi_i^{\vec{m}} u_i^{\vec{m}} = \sum_{\vec{m}} \Phi_i^{\vec{m}} u_i^{\vec{m}-\vec{h}} = \sum_{\vec{m}'} \Phi_i^{\vec{m}'+\vec{h}} u_i^{\vec{m}'}$$

Da $\vec{u}^{\vec{m}}$ beliebig ist, folgt daraus: $\Phi_i^{\vec{m}} = \Phi_i^{\vec{m}+\vec{h}}$ bzw. in Verbindung mit der Translationsinvarianz ($\sum_m \Phi_i^m = 0$), dass die $\Phi_i^{\vec{m}}$ im unendlichen Kristall verschwinden: $\Phi_i^{\vec{m}} = 0$. Aus den Entwicklungsgliedern 2. und 3. Ordnung erhält man analog

$$\Phi_{ij}^{\vec{m},\vec{n}} = \Phi_{ij}^{\vec{m}+\vec{h},\vec{n}+\vec{h}} = \Phi_{ij}^{\vec{m}-\vec{n},0}$$

$$\Phi_{ijk}^{\vec{m}\vec{n}\vec{p}} = \Phi_{ijk}^{\vec{m}+\vec{h},\vec{n}+\vec{h},\vec{p}+\vec{h}} \quad \text{usw.}$$

Symmetrieoperationen des Gitters: Die zusätzlichen Symmetrieoperationen des Gitters, die alle Gitterpunkte wieder in sich überführen

$$S = \{\vec{\rho}, \mathbf{D}\} \quad S\vec{R}^{\vec{m}} = \mathbf{D}\vec{R}^{\vec{m}} + \vec{\rho} = \vec{R}^{\vec{m}_s}$$

sind für die Reduzierung der Zahl der Kopplungsparameter und für die Berechnung der Eigenfrequenzen von besonderer Bedeutung. Wenden wir eine solche Symmetrieoperation auf die momentanen Koordinaten $\vec{R}^{\vec{m}} + \vec{u}^{\vec{m}}$ der Atome an

$$S(\vec{R}^{\vec{m}} + \vec{u}^{\vec{m}}) = \mathbf{D}\vec{R}^{\vec{m}} + \vec{\rho} + \mathbf{D}\vec{u}^{\vec{m}} = \vec{R}^{\vec{m}_s} + \mathbf{D}\vec{u}^{\vec{m}}$$

so sollte die potentielle Energie invariant gegen diese Symmetrieoperation sein, d.h. sie darf sich nicht ändern, wenn wir die Auslenkungen $\vec{u}^{\vec{m}s}$ durch $\mathbf{D}\vec{u}^{\vec{n}}$ ersetzen.

$$\Phi \left(\dots \vec{R}^{\vec{m}} + \vec{u}^{\vec{m}} \dots \right) = \Phi \left(\dots \vec{R}^{\vec{m}s} + \mathbf{D}\vec{u}^{\vec{n}} \dots \right)$$

Für das Entwicklungsglied Φ_e zweiter Ordnung in \vec{u} folgt daraus:

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}\vec{n}} (\vec{u}^{\vec{m}}, \Phi^{\vec{m}\vec{n}} \vec{u}^{\vec{n}}) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}\vec{n}} \left(\mathbf{D}\vec{u}^{\vec{m}}, \Phi^{\vec{m}s, \vec{n}s} \mathbf{D}\vec{u}^{\vec{n}} \right)$$

Für die Kopplungsparameter $\Phi^{\vec{m}\vec{n}}$ muss daher gelten

$$\mathbf{D}^{\vec{m}\vec{n}} = \mathbf{D}' \Phi^{\vec{m}s, \vec{n}s} \mathbf{D} \quad , \quad \Phi_{ij}^{\vec{m}\vec{n}} = \sum_{i'j'} D_{i'i} \Phi_{i'j'}^{\vec{m}s, \vec{n}s} D_{j'j}$$

Spezialfälle:

- a) reine Translation $S = \{\vec{R}^{\vec{h}}; \mathbf{1}\}$ $\Phi_{ij}^{\vec{m}\vec{n}} = \Phi_{ij}^{\vec{m}+\vec{h}, \vec{n}+\vec{h}} = \Phi_{ij}^{(\vec{m}-\vec{n})}$
 b) Inversion $S = \{0; -\mathbf{1}\}$ $\Phi_{ij}^{\vec{m}\vec{n}} = \Phi_{ij}^{-\vec{m}, -\vec{n}} = \Phi_{ij}^{(\vec{n}-\vec{m})}$
 $\Phi_{ij}^{(\vec{m}-\vec{n})} = \Phi_{ji}^{(\vec{m}-\vec{n})}$ symmetrisch in i und j
 c) reine Drehung $S = \{0; \mathbf{D}\}$ $\Phi^{\vec{h}} = \mathbf{D}' \Phi^{\vec{h}} \mathbf{D}$

falls speziell die Drehung \mathbf{D} den Gittervektor \vec{h} nicht ändert (z.B. wenn die Drehachse \vec{d} parallel zu \vec{h} ist) ändert sich $\Phi^{\vec{h}}$ bei dieser Transformation nicht.

$$\Phi^{\vec{h}} = \mathbf{D}' \Phi^{\vec{h}} \mathbf{D} \quad \text{falls} \quad \mathbf{D} \vec{R}^{\vec{h}} = \vec{R}^{\vec{h}}$$

Alle diese Symmetrieoperationen reduzieren die Zahl der freien Parameter für $\Phi_{ij}^{\vec{h}}$ ganz drastisch. In der Praxis ist dies sehr wichtig: In Ermangelung von ab-initio Rechnungen möchte man die Kopplungsmatrizen bzw. die Phononendispersionskurven durch möglichst wenige Parameter darstellen. Dabei nimmt man i.a. eine kurze Reichweite der $\Phi^{\vec{h}}$'s an.

Symmetrien der Frequenzmatrix und der Eigenfrequenzen

Die Translationsinvarianz führt dazu, dass es 3 akustische Frequenzen mit $\Omega_\sigma(\vec{k} = 0) = 0$ gibt.

Die Translationssymmetrie spiegelt sich in der Translationssymmetrie der Frequenzmatrix und Eigenfrequenzen im reziproken Gitter wieder.

$$t_{ij}(\vec{k}) = t_{ij}(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}}) \quad , \quad \Omega_\sigma(\vec{k}) = \Omega_\sigma(\vec{k})(\vec{k} + \vec{K}^{\vec{h}})$$

Für Symmetrieoperationen $S = \{\vec{\rho}; \mathbf{D}\}$ erhalten wir, wenn wir die Frequenzmatrix von links mit \mathbf{D} und von rechts mit \mathbf{D}' multiplizieren.

$$\mathbf{D}t(\vec{k})\mathbf{D}' = \sum_{\vec{h}} \underbrace{\mathbf{D}\Phi^{\vec{h}}\mathbf{D}'}_{\Phi^{\vec{h}s}} e^{-i\vec{k}\vec{R}^{\vec{h}}} = \sum_{\vec{h} \text{ oder } \vec{h}_s} \Phi^{\vec{h}s} e^{-i\vec{k}\vec{R}^{\vec{h}}}$$

Wegen $(\vec{k}, \vec{R}^{\vec{h}} = (\vec{k}, \mathbf{D}'\mathbf{D}\vec{R}^{\vec{h}}) = (\mathbf{D}\vec{k}, \vec{R}^{\vec{h}s})$ gilt damit

$$\mathbf{D}t(\vec{k})\mathbf{D}' = t(\mathbf{D}\vec{k})$$

d.h. $\mathbf{t}(\vec{k})$ hat im wesentlichen die gleiche Symmetrie wie die Kopplungsparameter $\Phi^{\vec{h}}$ und kann daher ähnlich reduziert werden. Wenn wir ferner die Eigenwertgleichung

$$\mathbf{t}(\vec{k})\vec{P}^\sigma(\vec{k}) = \Omega_\sigma^2(\vec{k})\vec{P}^\sigma(\vec{k})$$

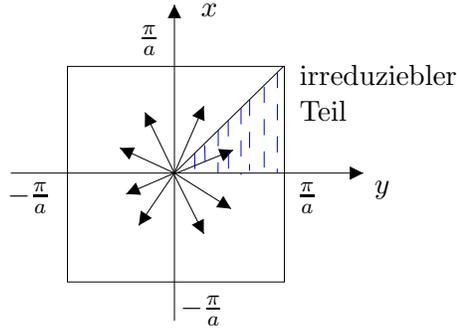
mit \mathbf{D} multiplizieren und mit $\mathbf{D}'\mathbf{D} = \mathbf{1}$ ergänzen, so erhalten wir

$$\mathbf{D}\mathbf{t}(\vec{k})\mathbf{D}'(\mathbf{D}\vec{P}^\sigma(\vec{k})) = \mathbf{t}(\mathbf{D}\vec{k})(\mathbf{D}\vec{P}^\sigma(\vec{k})) = \Omega_\sigma^2(\vec{k})(\mathbf{D}\vec{P}^\sigma(\vec{k}))$$

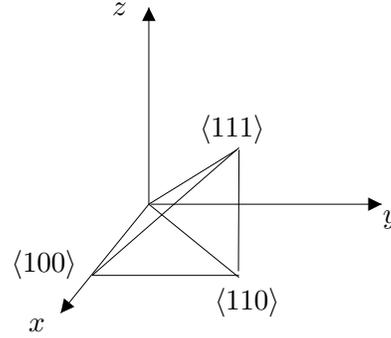
d.h. es ist

$$\Omega_\sigma(\mathbf{D}\vec{k}) = \Omega_\sigma(\vec{k}) \quad \text{und} \quad \vec{P}^\sigma(\mathbf{D}\vec{k}) = \mathbf{D}\vec{P}^\sigma(\vec{k})$$

Die Frequenzen aller Vektoren $\mathbf{D}\vec{k}$, die den ‘‘Stern von \vec{k} ‘‘ bilden, sind gleich. Man kann sich daher auf die Berechnung aller Lösungen im irreduziblen Teil der 1. Brillouinzone beschränken. Im nebenstehenden Bild ist dies $\frac{1}{8}$ der 1. Brillouinzone, da es gerade 8 Symmetrieeoperationen gibt. Bei der O_h -Gruppe mit 48 Symmetrieeoperationen ist dies $\frac{1}{48}$ der 1. Brillouinzone, das Segment, das von den Richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ aufgespannt wird.



1. Brillouinzone eines ebenen quadratischen Gitters und ihr irreduzierbarer Teil



5.3 Frequenzmatrix und Eigenvektoren in Hauptsymmetrierichtungen

Unter Ausnutzung der Symmetrierelationen

$$\mathbf{D}\Phi^{\vec{h}}\mathbf{D}' = \Phi^{\vec{h}_s} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{D}\mathbf{t}(\vec{k})\mathbf{D}' = \mathbf{t}(\mathbf{D}\vec{k})$$

wollen wir im folgenden die Kopplungsmatrizen $\Phi^{\vec{h}}$ bzw. die Frequenzmatrix $\mathbf{t}(\vec{k})$ für Hauptsymmetrierichtungen $\vec{R}^{\vec{h}}$ bzw. \vec{k} im kubischen Gitter ausreduzieren.

$$\underline{100 \text{ Richtungen}} : \vec{k} = (k, 0, 0) \quad \text{bzw.} \quad \vec{R}^{\vec{h}} = R(1, 0, 0)$$

Zunächst beschränken wir uns auf solche Symmetrieeoperationen der O_h -Gruppe, die die 100-Achse nicht ändern. Da für solche Operationen $\mathbf{D}\vec{k} = \vec{k}$ bzw. $\mathbf{D}\vec{R}^{\vec{h}} = \vec{R}^{\vec{h}}$ ist, muss gelten

$$\mathbf{D}\mathbf{t}(\vec{k})\mathbf{D}' = \mathbf{t}(\vec{k}) \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{D}\Phi^{\vec{h}}\mathbf{D}' = \Phi^{\vec{h}}$$

Symmetrieoperationen, die dies erfüllen, sind

- a) Vorzeichenwechsel $\pm y$,
- b) Vorzeichenwechsel $\pm z$,
- c) Vertauschung $y \leftrightarrow z$

$$\text{zu a: } \mathbf{D}'^{(\pm y)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{D}^{(\pm y)} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_x \\ -F_y \\ F_z \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(\pm y)} \mathbf{t} \mathbf{D}^{(\pm y)} &= \mathbf{D}^{(\pm y)} \begin{pmatrix} t_{xx} & -t_{xy} & t_{xz} \\ t_{yx} & -t_{yy} & t_{yz} \\ t_{zx} & -t_{zy} & t_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{xx} & -t_{xy} & t_{xz} \\ -t_{yx} & t_{yy} & -t_{yz} \\ t_{zx} & -t_{zy} & t_{zz} \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{t} = \begin{pmatrix} t_{xx} & t_{xy} & t_{xz} \\ t_{yx} & t_{yy} & t_{yz} \\ t_{zx} & t_{zy} & t_{zz} \end{pmatrix} \\ \Rightarrow t_{xy} = 0 = t_{yx} \quad , \quad t_{yz} = 0 = t_{zy} \end{aligned}$$

$$\text{zu b: } \mathbf{D}^{(\pm z)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow t_{xz} = 0 = t_{zx}$$

Merke: Tensoren 2. Stufe A_{ij} transformieren sich wie das dyadische Produkt $x_i x_j$ von Vektoren x_i .

$$\text{zu c: } \mathbf{D}^{(y \leftrightarrow z)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{D}^{(y \leftrightarrow z)} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_x \\ F_z \\ F_y \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{D}^{(y \leftrightarrow z)} \begin{pmatrix} t_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & t_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & t_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{D}'^{(y \leftrightarrow z)} = \begin{pmatrix} t_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & t_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & t_{zz} \end{pmatrix} \Rightarrow t_{yy} = t_{zz}$$

Also:

$$\mathbf{t}((k, 0, 0)) = \begin{pmatrix} t_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & t_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & t_{yy} \end{pmatrix}$$

Eigenvektoren:

$$1) \vec{P}^1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ mit Eigenwert } M\Omega_1^2 = t_{xx}(\vec{k}) \text{ longitudinale Schwingung}$$

$$2) + 3) \vec{P}^2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{P}^3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad M\Omega_2^2 = M\Omega_3^2 = t_{yy}(\vec{k})$$

zwei entartete transversale Schwingungen

100 - Richtungen: $\vec{k} = \frac{k}{\sqrt{2}}(1, 1, 0)$

Symmetrieoperationen, die \vec{k} unverändert lassen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } \pm z \\ \text{b) } x \leftrightarrow y \end{array} \right\} \Rightarrow \mathbf{t} \left(\frac{k}{\sqrt{2}}(1, 1, 0) \right) = \begin{pmatrix} t_{xx} & t_{xy} & 0 \\ t_{xy} & t_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & t_{zz} \end{pmatrix}$$

- Eigenvektoren
- 1) $\vec{P}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1, 0)$; $M\Omega_1^2 = (t_{xx} + t_{xy})$
longitudinale Schwingung
 - 2) $\vec{P}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -1, 0)$; $M\Omega_2^2 = (t_{xx} + t_{xy})$
transversale Schwingung
 - 3) $\vec{P}^3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 0, 1)$; $M\Omega_3^2 = t_{zz}$
transversale Schwingung (keine Entartung!)

111 - Richtungen: $\vec{k} = \frac{k}{\sqrt{3}}(1, 1, 1)$

Symmetrieoperationen, die \vec{k} unverändert lassen:

$$x \leftrightarrow y, \quad y \leftrightarrow z, \quad z \leftrightarrow y$$

$$\Rightarrow \mathbf{t} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1) \right) = \begin{pmatrix} t_{xx} & t_{xy} & t_{xy} \\ t_{xy} & t_{xx} & t_{xy} \\ t_{xy} & t_{xy} & t_{xx} \end{pmatrix}$$

- Eigenvektoren
- 1) $\vec{P}^1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1)$; $M\Omega_1^2 = (t_{xx} + 2t_{xy})$
longitudinale Schwingung
 - 2)+3) $\vec{P}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -1, 0)$; $\vec{P}^3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(1, 1, -2)$; $M\Omega_2^2 = M\Omega_3^2 = (t_{xx} - t_{xy})$
2 entartete transversale Schwingungen

Aber: Für andere als diese Hauptsymmetrierichtungen können die Eigenvektoren i.a. nicht als longitudinale und transversale Polarisationsvektoren gewählt werden noch werden in solchen Fällen Entartungen (außer "zufällige") auftreten.

Wir wollen jetzt Symmetrieoperationen betrachten, die auch am \vec{k} -Vektor bzw. den Gittervektor $\vec{R}^{\vec{h}}$ verändern, d.h. $\mathbf{D}\vec{k} \neq \vec{k}$ bzw. $S\vec{R}^{\vec{h}} = \vec{R}^{\vec{h}_s} \neq \vec{R}^{\vec{h}}$. Als Beispiel betrachten wir die Kopplungsparameter für einen Nachbarn in 110-Richtung (n.Nachbarn in fcc) bzw. die Frequenzmatrix für $\vec{k} = \frac{k}{\sqrt{2}}(110)$.

$$\Phi^{(110)} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix}$$

Symmetrieoperation: Vorzeichenwechsel $\pm x$ (bzw. $\pm y$)

$$\mathbf{D}^{(\pm x)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}^{(\pm x)} \vec{R}^{(110)} = \vec{R}^{(-110)}$$

$$\mathbf{D}^{(\pm x)} \Phi^{(110)} \mathbf{D}'^{(\pm x)} = \begin{pmatrix} \alpha & -\beta & 0 \\ -\beta & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix} = \Phi^{(-110)}$$

Symmetrieoperation $x \leftrightarrow z$

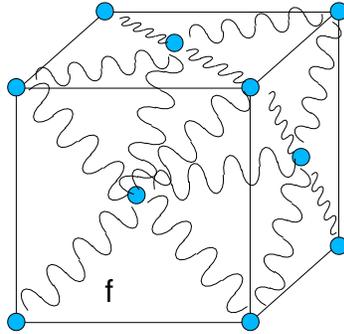
$$\mathbf{D}^{(x \leftrightarrow z)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}^{(x \leftrightarrow z)} \vec{R}^{(110)} = \vec{R}^{(011)}$$

$$\mathbf{D}^{(x \leftrightarrow \pm z)} \Phi^{(110)} \mathbf{D}'^{(x \leftrightarrow \pm z)} = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} = \Phi^{(011)}$$

Auf diese Weise kann man bei gegebenem $\Phi^{(110)}$ die Kopplungsmatrizen aller Atome in der gleichen Nachbarschale bestimmen, bzw. bei gegebenem $\mathbf{t}(\vec{k})$ die Frequenzmatrizen $\mathbf{t}(\mathbf{D}\vec{k})$ zu allen $\mathbf{D}\vec{k}$ des Sterns von \vec{k} .

Als Beispiel wollen wir im folgenden die Phononendispersion in den Hauptsymmetrielinien eines fcc Kristalls betrachten. Der Einfachheit halber legen wir dabei ein nächstes Nachbarmodell mit einer einzigen Federkonstanten f zugrunde. Bei einem Zentralkraftmodell entspricht dies einer longitudinalen Federkonstanten $f = f_{\parallel} = V''(R)$, wobei die transversale Feder $f_{\perp} = V'(R)/R = 0$ gesetzt wird.

$$\Phi^{(110)} = -\frac{f}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$



Frequenzmatrix

Für Zentralkräfte berechnet man die Kopplungsparameter $\Phi^{\vec{h}}$ für beliebige $\vec{R}^{\vec{h}}$ am einfachsten mit

$$\Phi_{ij}^{(\vec{R})} = -V''(R) \frac{R_i R_j}{R^2} - \frac{V'(R)}{R} \left(\delta_{ij} - \frac{R_i R_j}{R^2} \right)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{t}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{h}} \Phi^{(\vec{h})} e^{-i\vec{k}\vec{R}^{\vec{h}}} = \sum_{\vec{h}} \Phi^{(\vec{h})} \cos \vec{k}\vec{R}^{\vec{h}} \quad \text{da} \quad \Phi^{(\vec{h})} = \Phi^{(-\vec{h})} \\ &= \sum_{\vec{h} \neq 0} \Phi^{(\vec{h})} \left(\cos \vec{k}\vec{R}^{\vec{h}} - 1 \right) \quad \text{da} \quad \Phi^{(0)} = -\sum_{\vec{h} \neq 0} \Phi^{(\vec{h})} \\ &= -2 \sum_{\vec{h} \neq 0} \Phi^{(\vec{h})} \sin^2 \frac{\vec{k}\vec{R}^{\vec{h}}}{2} \end{aligned}$$

Bei Summation über alle 12 Nachbarn vom $\langle 100 \rangle$ -Typus erhält man für obiges Modell:

$$t_{11}(\vec{k}) = 2f \left(\sin^2 \frac{a}{4}(k_1 + k_2) + \sin^2 \frac{a}{4}(k_1 + k_3) + \sin^2 \frac{a}{4}(k_1 - k_2) + \sin^2 \frac{a}{4}(k_1 - k_3) \right)$$

$$t_{12}(\vec{k}) = 2f \left(\sin^2 \frac{a}{4}(k_1 + k_2) - \sin^2 \frac{a}{4}(k_1 - k_2) \right)$$

Alle anderen Elemente ergeben sich durch zyklische Vertauschung.

Für die Hauptsymmetrierichtungen erhält man:

$$\vec{k} = k(1, 0, 0) \quad \Omega_l^2 = \frac{t_{11}}{M} = \frac{8f}{M} \sin^2 \frac{ka}{4} \quad (\text{longitudinal})$$

$$\Omega_{t_1}^2 = \Omega_{t_2}^2 = \frac{t_{22}}{M} = \frac{4f}{M} \sin^2 \frac{ka}{4} \quad (2 \times \text{transversal})$$

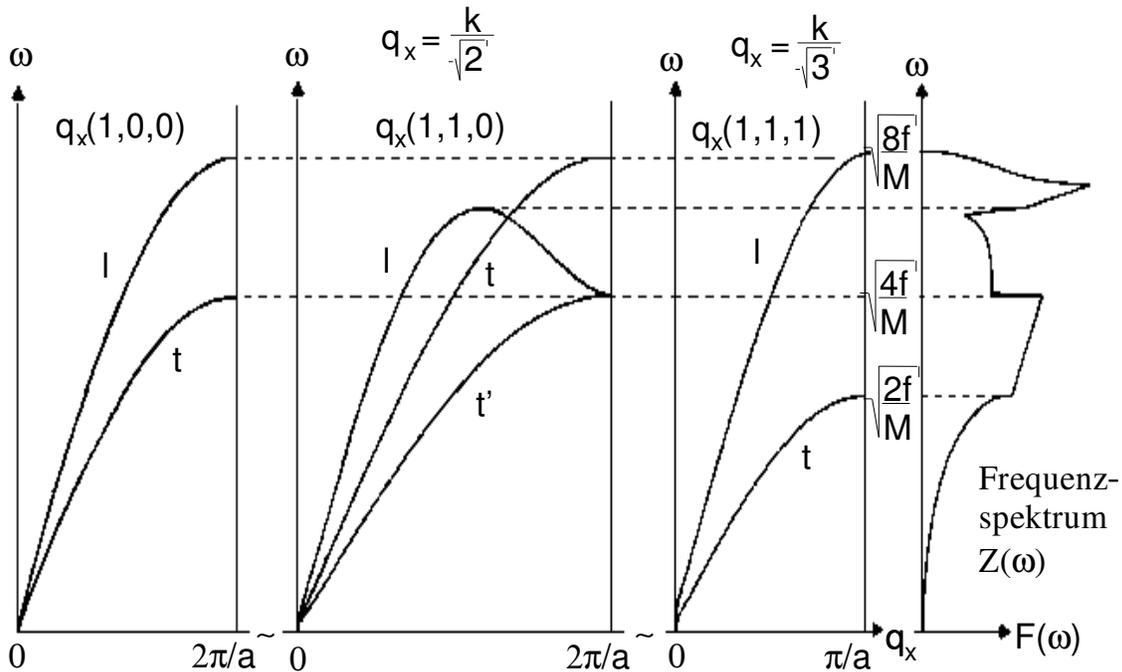
$$\vec{k} = \frac{k}{\sqrt{2}}(1, 1, 0) \quad \Omega_l^2 = \frac{(t_{11} + t_{12})}{M} = \frac{4f}{M} \left(\sin^2 \frac{ka}{2\sqrt{2}} + \sin^2 \frac{ka}{4\sqrt{2}} \right) \quad (\text{longitudinal})$$

$$\Omega_{t_1}^2 = \frac{(t_{11} - t_{12})}{M} = \frac{4f}{M} \sin^2 \frac{ka}{2\sqrt{2}} \quad (\text{transversal } 1 \times)$$

$$\Omega_{t_1}^2 = \frac{t_{33}}{M} = \frac{8f}{M} \sin^2 \frac{ka}{2\sqrt{3}} \quad (\text{transversal } 2 \times)$$

$$\vec{k} = \frac{k}{\sqrt{3}}(1, 1, 1) \quad \Omega_l^2 = \frac{t_{11} + 2t_{12}}{M} = \frac{8f}{M} \sin^2 \frac{ka}{2\sqrt{3}} \quad (\text{longitudinal})$$

$$\Omega_{t_1}^2 = \Omega_{t_2}^2 = \frac{t_{11} - t_{12}}{M} = \frac{2f}{M} \sin^2 \frac{ka}{2\sqrt{3}} \quad (2 \times \text{transversal})$$



nächstes Nachbarmodell für fcc (nur longitudinale Feder f)

5.4 Van Hove-Singularitäten des Frequenzspektrums

$$Z(\omega) = \frac{1}{3V_{BZ}} \sum_{\sigma} \int_{BZ} d\vec{k} \delta(\omega - \Omega_{\sigma}) , \quad \int d\omega Z(\omega) = 1$$

Spektrum für kleine Frequenzen $\omega \ll \omega_{max}$

$$t_{ij}(\vec{k}) = -2 \sum_{\vec{h} \neq 0} \Phi_{ij}(\vec{h}) \sin^2 \frac{\vec{k} \cdot \vec{R}^{\vec{h}}}{2} \cong k^2 \tau_{ij}(\vec{\kappa}) \quad \text{für } k \ll \frac{2\pi}{a} , \quad \vec{\kappa} = \frac{\vec{k}}{k}$$

$\Omega_{\sigma}(\vec{k}) \cong c_{\sigma}(\vec{\kappa})k$ $c_{\sigma}(\vec{\kappa})$ Schallgeschwindigkeit

$$Z(\omega) \cong \frac{1}{3V_{BZ}} \sum_{\sigma} \int d\Omega_{\vec{\kappa}} \int_0^{\infty} k^2 dk \delta(\omega - c_{\sigma}(\vec{\kappa})k)$$

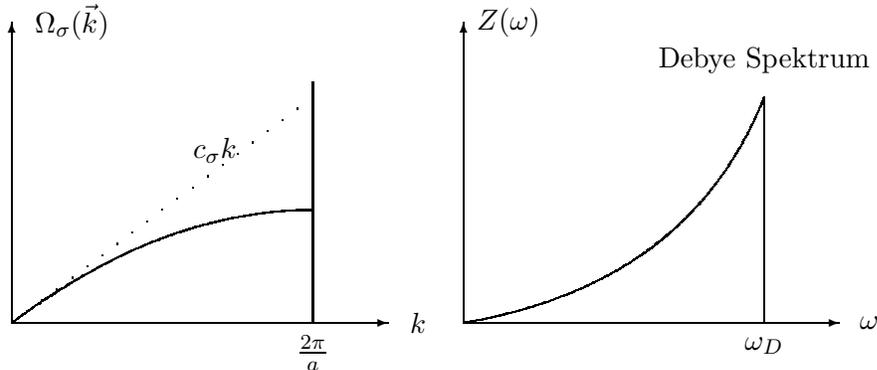
$$Z(\omega) \cong \omega^2 \left\{ \frac{1}{3V_{BZ}} \int d\Omega \sum_{\sigma=1}^3 \frac{1}{c_{\sigma}^3(\vec{\kappa})} \right\} = \omega^2 \frac{4\pi}{V_{BZ}} \frac{1}{c_{eff}^3}$$

$$\text{mit } \frac{1}{c_{eff}^3} = \int \frac{d\Omega_{\vec{\kappa}}}{4\pi} \frac{1}{3} \sum_{\sigma=1}^3 \frac{1}{(c_{\sigma}(\vec{\kappa}))^3}$$

Debye Spektrum: ω^2 Abhängigkeit extrapolieren bis zu einer Abschneidefrequenz ω_D , die so zu bestimmen ist, dass $\int_0^{\omega_D} d\omega Z(\omega) = 1$ ist.

$$Z_{\text{Debye}}(\omega) = \begin{cases} \frac{3}{\omega_D^3} \omega^2 & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad \text{mit } \frac{3}{\omega_D^3} = \frac{4\pi}{V_{BZ}} \frac{1}{c_{eff}^3} , \quad \omega_D = \text{Debye Frequenz}$$

Dies entspricht der Annahme einer linearen Dispersion $\Omega_{\sigma}(\vec{k}) = c_{\sigma}(\vec{\kappa})k$ in der ganzen Brillouinzone.



van Hove-Singularitäten des Spektrums

1-dimensional :

$$Z(\omega) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk \delta(\omega - \Omega(k)) = \frac{a}{\pi} \frac{1}{\Omega'(k)} \Big|_{\Omega(k)=\omega}$$

$Z(\omega)$ singularär, falls $\Omega'(k_c) = 0$, $k_c =$ kritischer Punkt

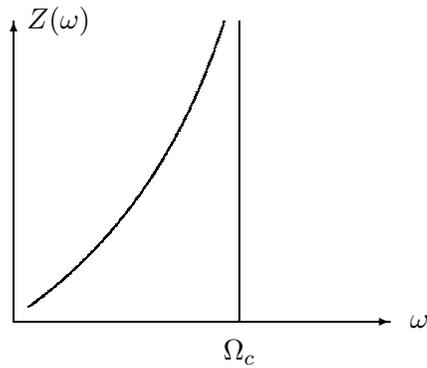
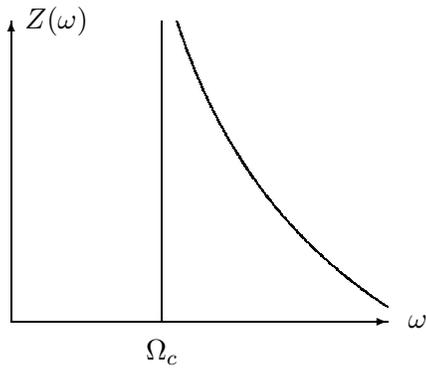
$$\Omega(k) \cong \Omega(k_c) + \alpha(k - k_c)^2 \rightarrow \Omega'(k) \cong 2\alpha(k - k_c) = 2\sqrt{\alpha}\sqrt{\Omega - \Omega_c}$$

$\alpha > 0$: Minimum

$\alpha < 0$: Maximum

$$Z(\omega) = \begin{cases} 0 & \omega < \Omega_c \\ \frac{a}{2\sqrt{\alpha}} \frac{1}{\sqrt{\omega - \Omega_c}} & \omega > \Omega_c \end{cases}$$

$$Z(\omega) = \begin{cases} \frac{a}{2\sqrt{|\alpha|}} \frac{1}{\sqrt{\Omega_c - \omega}} & \omega < \Omega_c \\ 0 & \omega > \Omega_c \end{cases}$$



3-dimensional: $Z(\omega) = \frac{1}{3V_{BZ}} \sum_{\sigma} \int_{BZ} d^3\vec{k} \delta(\omega - \Omega_{\sigma}(\vec{k}))$

$$Z(\omega) = \frac{1}{3V_{BZ}} \sum_{\sigma} \int_{\text{Fläche}} \frac{dF}{|\text{grad } \Omega_{\sigma}(\vec{k})|}$$

$\Omega_{\sigma}(\vec{k}) = \omega \quad \Omega_{\sigma}(\vec{k}) = \omega + d\omega$

$d^3\vec{k} = dF dk_{\perp} = dF \frac{dk_{\perp}}{d\Omega_{\sigma}} d\Omega_{\sigma} = \frac{dF d\Omega_{\sigma}}{|\text{grad } \Omega_{\sigma}(\vec{k})|}$

Singularitäten bzw. Besonderheiten sind zu erwarten, falls es Werte $\vec{k} = \vec{k}_c$ gibt mit $\text{grad } \Omega_{\sigma}(\vec{k}_c) = 0$ (kritischer Punkt), drei Bedingungen: $\frac{\partial \Omega_{\sigma}}{\partial k_x} = 0 = \frac{\partial \Omega_{\sigma}}{\partial k_y} = 0 = \frac{\partial \Omega_{\sigma}}{\partial k_z}$, daher i.a. nur für isolierte Punkte erfüllt.

In der Nähe eines kritischen Punktes: $\vec{k} \cong \vec{k}_c + \delta\vec{k}$

$$\begin{aligned}\Omega_{\sigma(\vec{k})} &\cong \Omega_{\sigma(\vec{k}_c)} + \sum_{i,j=1}^3 \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Omega_{\sigma}}{\partial k_i \partial k_j} \delta k_i \delta k_j + \dots \\ &\quad \hat{\omega}_c + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^3 \lambda_{\alpha} \delta k_{\alpha}^2}_{\text{quad. Term}} + \dots\end{aligned}$$

quadratischer Term kann durch Hauptachsentransformation diagonalisiert werden

- a) $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$: Minimum
- b) $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$: Maximum
- c) $\lambda_1, \lambda_2 > 0; \lambda_3 < 0$: Sattelpunkt Typ 1
- d) $\lambda_1 > 0; \lambda_2, \lambda_3 < 0$: Sattelpunkt Typ 2

Minimum ($\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 > 0$):

$$Z(\omega) \cong \frac{1}{3V_{BZ}} \int d^3 \delta \vec{k} \delta \left(\omega - \sum_{\alpha=1}^3 \lambda_{\alpha} (\delta k_{\alpha})^2 \right) + \text{const.}$$

Substitution: $x = \sqrt{\lambda_1} \delta k_x, y = \sqrt{\lambda_2} \delta k_y, z = \sqrt{\lambda_3} \delta k_z$

$$d^3 \delta \vec{k} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}} dx dy dz = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}} \underbrace{4\pi r^2 dr}_{2\pi r dr^2}$$

$$Z(\omega) \cong \frac{1}{3V_{BZ}} \frac{1}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}} \int_0^{\infty} 2\pi r d(r^2) \delta(\omega - \omega_c - r^2) + \text{const.}$$

$$Z(\omega) \cong \frac{1}{3V_{BZ}} \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}} \sqrt{\omega_c} s(\omega - \omega_c) + \text{const.}$$

$$s(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0 \\ 0 & \text{für } x < 0 \end{cases}$$

Maximum ($\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 < 0$) analog zu Minimum

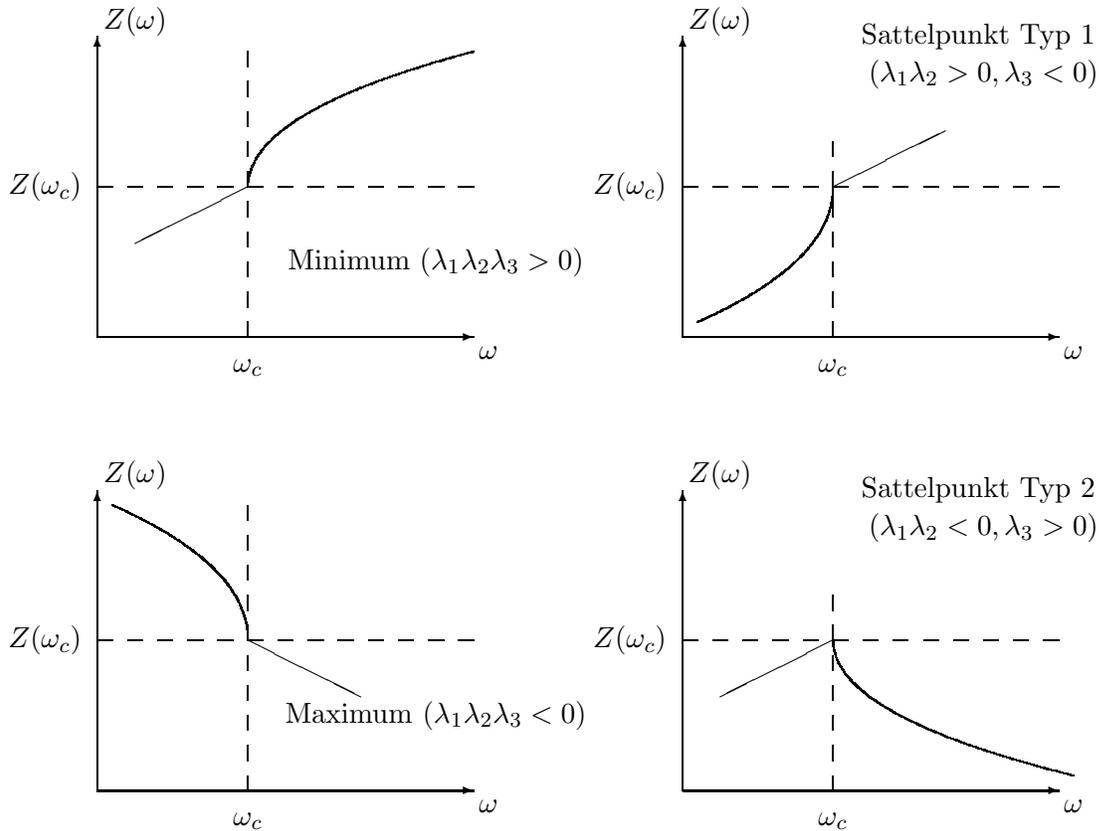
$$Z(\omega) \cong Z(\omega_c) + \frac{1}{3V_{BZ}} \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}} \sqrt{\omega_c} s(\omega - \omega_c)$$

Sattelpunkt Typ 1 ($\lambda_1 \lambda_2 > 0, \lambda_3 < 0$)

$$Z(\omega) \cong Z(\omega_c) - \frac{1}{3V_{BZ}} \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}} \sqrt{\omega_c} s(\omega - \omega_c)$$

Sattelpunkt Typ 2 ($\lambda_1 \lambda_2 < 0, \lambda_3 > 0$)

$$Z(\omega) \cong Z(\omega_c) - \frac{1}{3V_{BZ}} \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}} \sqrt{\omega_c} s(\omega - \omega_c)$$



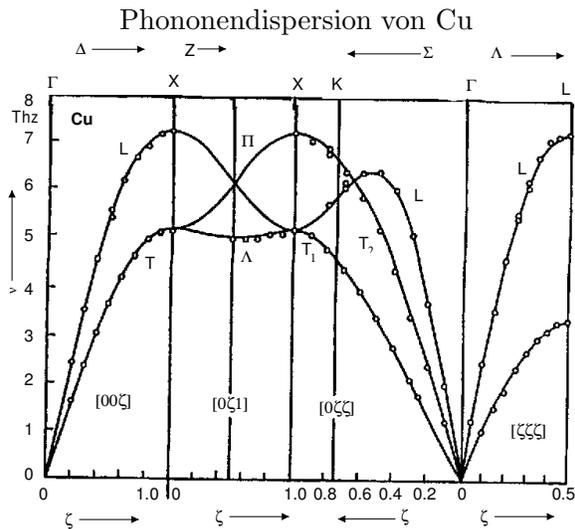
van-Hove Singularitäten höherer Ordnung: z.B. falls $\lambda_\alpha = 0 \rightarrow$ echte Divergenz (selten)

Wenn man das Spektrum der Eigenwerte $Z(\omega^2) = \frac{1}{3V_{BZ}} \sum_{\sigma} \int_{BZ} d\vec{k} \delta(\omega^2 - \Omega_\sigma^2(\vec{k}))$ betrachtet, erkennt man, dass das Verhalten bei $\omega^2 \cong 0$ auch einer van-Hove Singularität mit $\omega_c =$ entspricht: $Z(\omega^2) \sim \sqrt{\omega - \omega_c}$. Jedoch sind die Eigenfrequenzen $\Omega_\sigma(\vec{k}) \cong c_\sigma(\vec{k})k$ für kleine k nicht analytisch wegen der komplizierten Richtungsabhängigkeit.

5.5 Phononendispersionskurven aus Neutronenstreuung

h.Schober, P.H. Dederides, in: Landolt-Börnstein Gruppe III, Band 13b, Springer Verlag (1981) (Metalle)

H. Bilz, W. Kress Phonon Dispersion Relations in Insulators, Springer Series in Solid State Physics Vol 10 (1979)



Cu. Phonon dispersion curves at 49K. The continuous lines represent a sixth neighbour axially symmetric Born-von Karman fit to the experimental points [67Ni1]

Kopplungsparameter für Cu, bestimmen durch Fit an die Phononendispersion

Table 3. Cu. Born-von Karman force constants, ϕ_{ij}^m .

| T | | 49 K ^{a)} | 80 K ^{b)} | 296 K ^{c)} |
|------|----|-----------------------------------|--------------------|---------------------|
| Ref. | | 67Ni1 | 73Ni1 | 67Sv1 |
| m | ij | ϕ_{ij}^m [Nm ⁻¹] | | |
| 110 | xx | 13.278 | 13.570 | 13.102 |
| | zz | -1.351 | -1.078 | -1.417 |
| | xy | 14.629 | 15.542 | 14.820 |
| 200 | xx | -0.041 | 0.199 | 0.361 |
| | yy | -0.198 | -0.209 | -0.238 |
| 211 | xx | 0.742 | 0.442 | 0.642 |
| | yy | 0.284 | 0.315 | 0.315 |
| | yz | 0.153 | 0.113 | 0.190 |
| | xz | 0.306 | 0.217 | 0.385 |
| 220 | xx | 0.350 | 0.112 | 0.104 |
| | zz | -0.327 | -0.100 | -0.284 |
| | xy | 0.677 | 0.226 | 0.396 |
| 310 | xx | -0.195 | -0.223 | -0.137 |
| | yy | -0.006 | -0.020 | 0.009 |
| | zz | 0.017 | -0.186 | -0.016 |
| | xy | -0.071 | 0.084 | -0.055 |
| 222 | xx | -0.137 | -0.141 | -0.138 |
| | yz | -0.135 | -0.126 | -0.232 |
| 321 | xx | | 0.022 | |
| | yy | | 0.100 | |
| | zz | | -0.031 | |
| | yz | | -0.006 | |
| | xz | | -0.040 | |
| 400 | xx | | 0.016 | |
| | yy | | 0.123 | |

^{a)} Axially symmetric model, fit includes isothermal elastic constants.
^{b)} General forces determined largely from off symmetry phonons.
^{c)} Axially symmetric 5th neighbour force constants.
^{d)} General force for next neighbour, otherwise axially symmetric model.

Al (fcc)

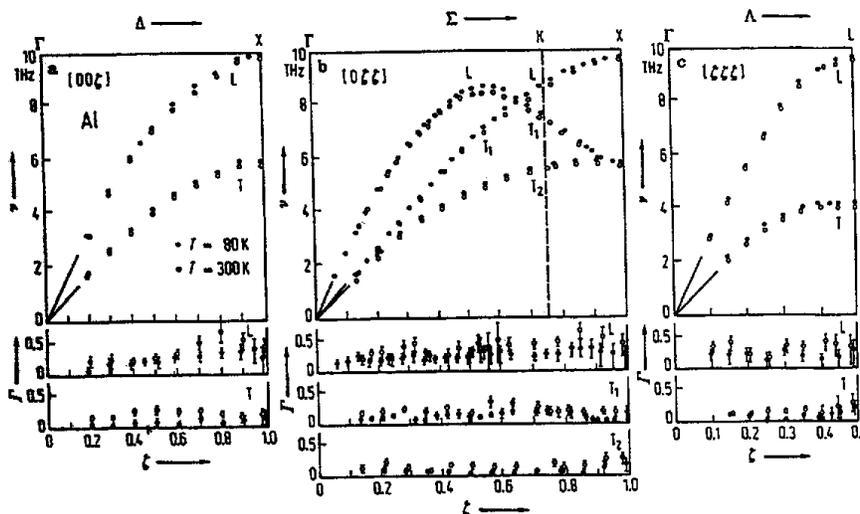


Fig. 1a-c. Al. Measured phonon dispersion curves at 80 K and 300 K. The corresponding phonon widths Γ [66St1] are shown underneath.

Fe (bcc)

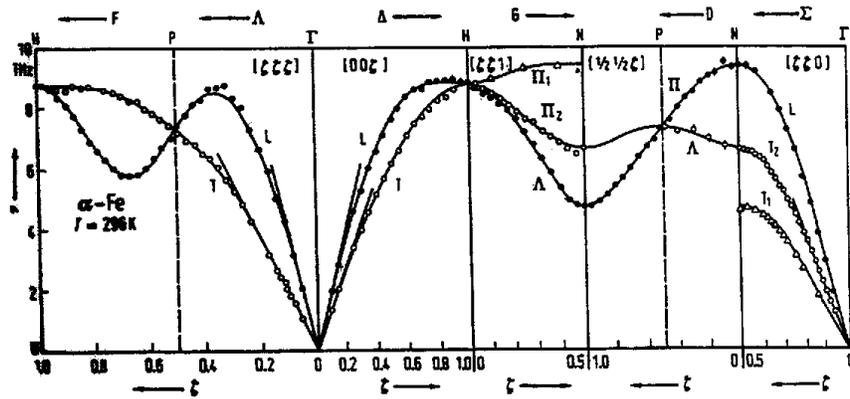


Fig. 2. Fe. Phonon dispersion curves in α -iron at 296 K. Experimental points: [68Va2]. Solid curve: fifth neighbour Born-von Karman model (Table 3 Fe [68Va2]).

Nb (bcc)

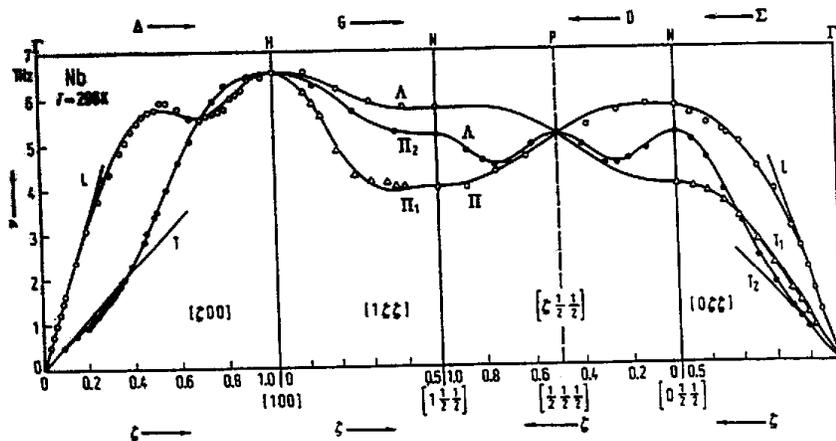
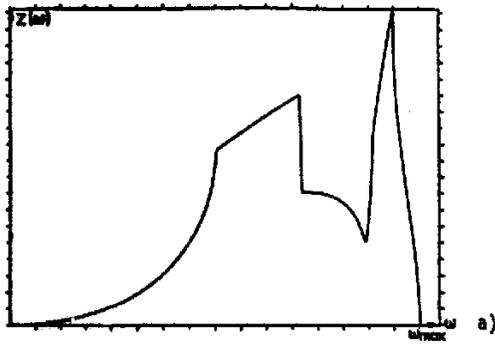
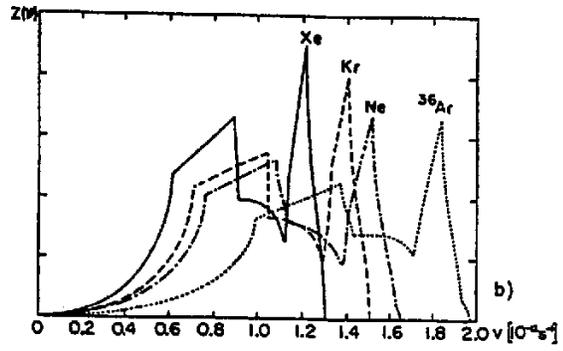


Fig. 1a. Nb. Dispersion curves at 296 K. The solid lines represent the eighth neighbour Born-von Karman model of Table 4 Nb [63Na1] (according to [63Na1]).

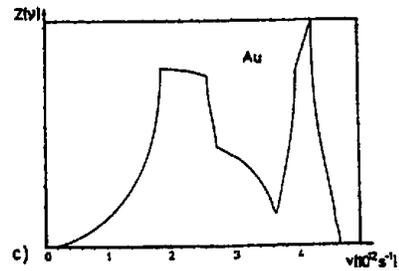
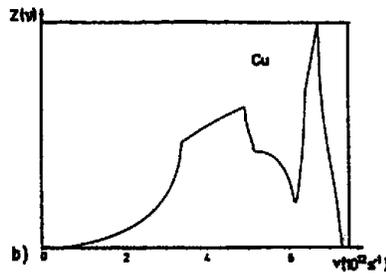
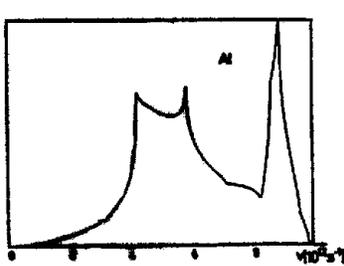
Frequenzspektren, berechnet aus den durch Fits an die experimentellen Dispersionskurven gewonnenen Born-von Karman Kopplungsparameter.



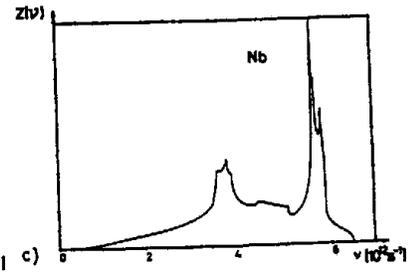
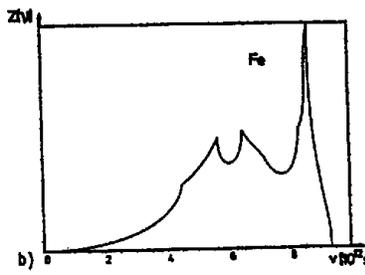
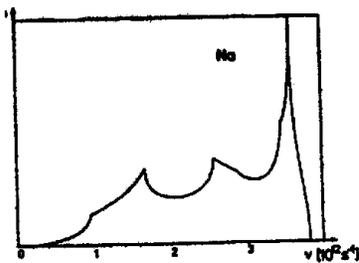
n.N Modell für fcc



Edelgaskristalle (fcc)



Spektren für die fcc Metalle Al, Cu, Au



Spektren für die bcc Metalle Na, Fe, Nb

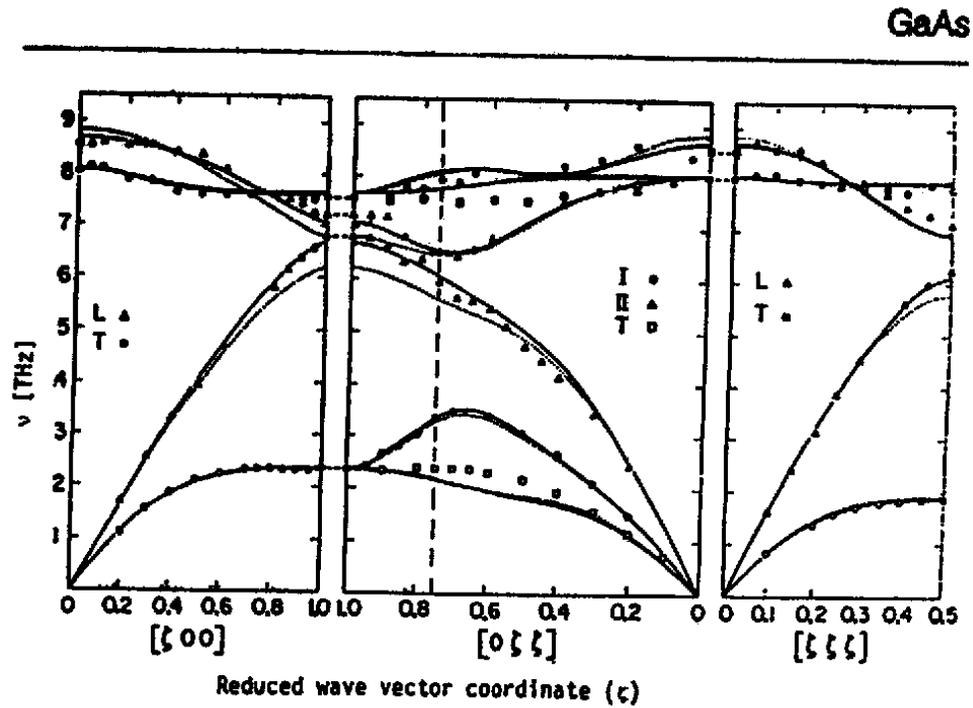
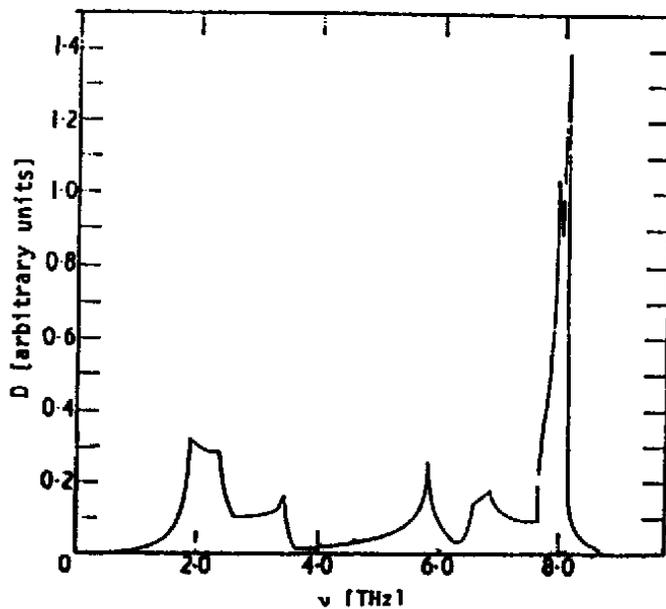


Fig. 10.4a. GaAs: $\omega(q)$ [Ref. 10.13, Fig. 1], $T = 296$ K, M: 14P-SM (full lines), 12P-SM (dashed lines), Lit. [10.7,10-13,15]



GaAs
(Wurzit-Struktur)

Fig. 10.4b. GaAs:
 $D(\omega)$ [Ref. 10.14,
Fig. 2d], $T = 296$ K,
M: 14P-SM, Lit.
[10.7,10,13,14]

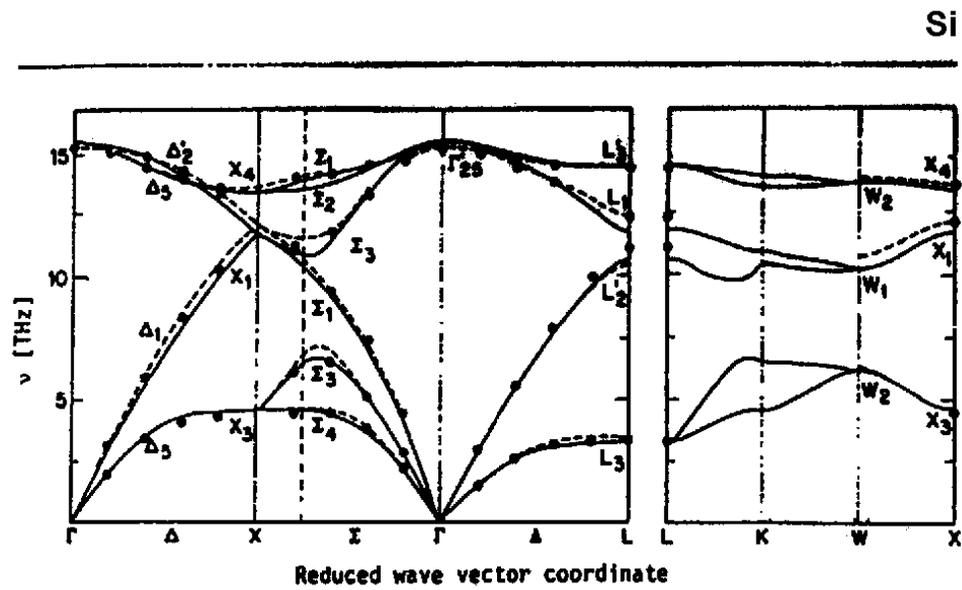


Fig. 9.2a. Si: $\omega(q)$ [Ref. 9.12, Fig. 3], T = RT, M: 4P-BCM (full lines), 6P-VFFM [9.10] (dashed lines) measurements [9.13,14], Lit. [9.3,7-19]

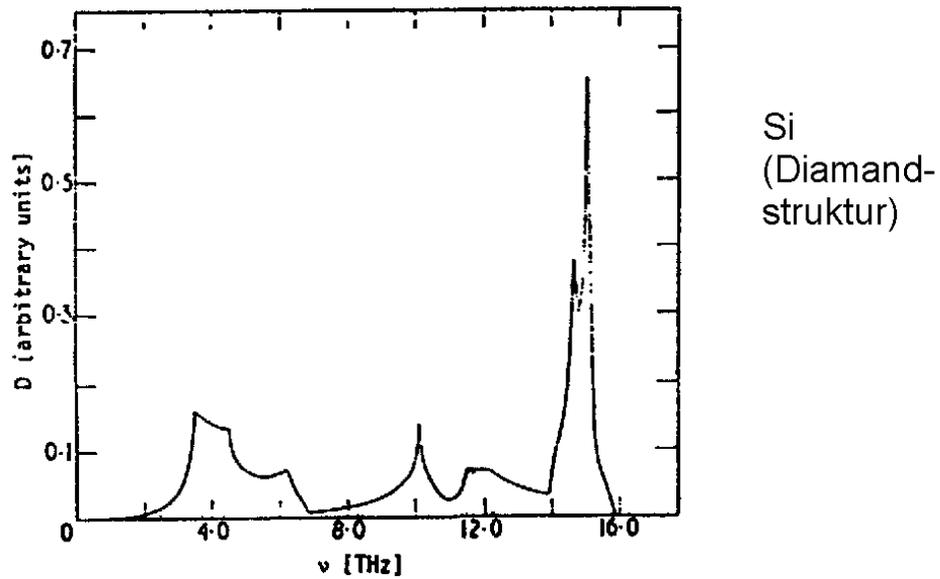


Fig. 9.2b. Si: $D(\omega)$ [Ref. 9.3, Fig. 2b], T = RT, M: 4P-BCM, Lit. [9.10,12]

Tabelle 14
Debye-Temperaturen

| | θ_D | | θ_D | | θ_D | | θ_D | | θ_D |
|------------------|------------|--------------------|------------|-------------------|------------|--------------------|------------|---------------------------------|------------|
| Li | 335 | Sn _{grau} | 212 | W | 390 | LiF | 730 | ZnS | 315 |
| Na | 156 | Sn _{weiß} | 202 | Mn | 385 | LiCl | 422 | ZnSe | 273 |
| K | 91 | Pb | 94 | Tc | | LiBr | 245 | ZnTe | 220 |
| Rb | 55 | Ti | 425 | Re | 415 | LiJ | | ZnCu | 299 |
| Cs | 40 | Zr | 290 | Fe | 464 | NaF | 491 | | |
| Cu | 344 | Hf | 252 | Co | 443 | NaCl | 321 | PbS | 228 |
| Ag | 226 | Ce | 135 | Ni | 470 | NaBr | 225 | PbSe | |
| Au | 165 | Pr | 144 | Ru | 600 | NaJ | 164 | PbTe | 161 |
| Be | 1480 | Nd | 147 | Rh | 510 | KF | 336 | CdS | 215 |
| Mg | 397 | Sm | 147 | Pd | 275 | KCl | 233 | CdSe | 180 |
| Ca | 239 | Gd | 152 | Os | 500 | KBr | 174 | CdTe | 162 |
| Sr | 170 | Tb | 158 | Ir | 420 | KJ | 132 | TiC | 923 |
| Ba | 110 | Dy | 158 | Pt | 235 | RbF | 228 | AlSb | 263 |
| Zn | 303 | Ho | 161 | Th | 165 | RbCl | 165 | GaAs | 345 |
| Cd | 209 | Er | 163 | Pa | | RbBr | 131 | GaSb | 269 |
| Hg | 110 | Tm | 164 | U | 200 | RbJ | 103 | InAs | 248 |
| B | | Yb | 167 | ⁴ He*) | 22 | CsF | | InSb | 200 |
| Al | 430 | As | | Ne | 74,6 | CsCl | 168 | SiO ₂ | 470 |
| Ga | 325 | Sb | 196 | Ar | 93,3 | CaBr | 151 | TiO ₂ | 760 |
| In | 109 | Bi | 119 | Kr | 71,7 | CsJ | 127 | CaF ₂ | 510 |
| Tl | 84 | V | 390 | Xe | 64,0 | NH ₄ Cl | 266 | NaClO ₃ | 234 |
| Sc | 400 | Nb | 275 | H ₂ | 89 | NH ₄ Br | 223 | NaBrO ₃ | 247 |
| Y | 280 | Ta | 246 | F ₂ | 78 | AgCl | 146 | Cu ₃ Au | 284 |
| La | 142 | S | 165 | Cl ₂ | 115 | AgBr | 150 | Mg ₃ Cd | 290 |
| C ^{Dia} | 2219 | Se | 152 | Br ₂ | 111 | TlCl | 125 | Bi ₂ Te ₃ | 155 |
| C ^{Gra} | 391 | Te | 143 | J ₂ | 98 | TlBr | 115 | Fe ₂ O ₃ | 660 |
| Si | 658 | Cr | 580 | N ₂ | 68 | MgO | 946 | H ₂ O | 192 |
| Ge | 366 | Mo | 454 | O ₂ | 91 | ZnO | 415 | D ₂ O | 185 |

*) Im festen He gemessen und auf Druck $p = 0$ extrapoliert.

$$\text{Debye-Frequenz: } \hbar \omega_D = k_B \theta_D$$

θ_D = Debye Temperatur

k_B = Boltzmann Konstante

5.6 Weiche Phononen und Phasenübergänge

Auf Grund der Stabilitätsbedingung muss die Energieänderung $\Phi_i = \Phi - \Phi_0 \geq 0$ sein für kleine Auslenkungen u_i^m von den Gleichgewichtskonfigurationen, wobei das Gleichheitszeichen nur für reine Translationen und Rotationen erlaubt ist. Daher müssen die Eigenfrequenzen $\Omega_\sigma(\vec{k}) > 0$ sein, mit Ausnahme der akustischen Schwingungen $\Omega_{akust}(\vec{k} = 0) = 0$. Die reine Translationen darstellen

Falls ein (\vec{k}, σ) -Phononen "weich" wird, d.h. falls $\Omega_\sigma(\vec{k}) \rightarrow 0$ strebt, bedeutet dies eine Instabilität des Systems, da die Energieänderung $\Phi - \Phi_0$ für dieses weiche Phonon beliebig klein ist und das thermische Auslenkungsquadrat beliebig groß wird. Dies führt i.a. zu einem sogenannten displazivem Phasenübergang, wobei die mit der neuen Phase verbundene Strukturänderung direkt mit dem Verschiebungsfeld des (\vec{k}, σ) -Phonon bzw. mit der mit (\vec{k}, σ) sternentarteten Phononen verknüpft ist. Wir wollen einen solchen Phasenübergang zuerst an Hand eines linearen Modells und dann für einige realistische Beispiele diskutieren.

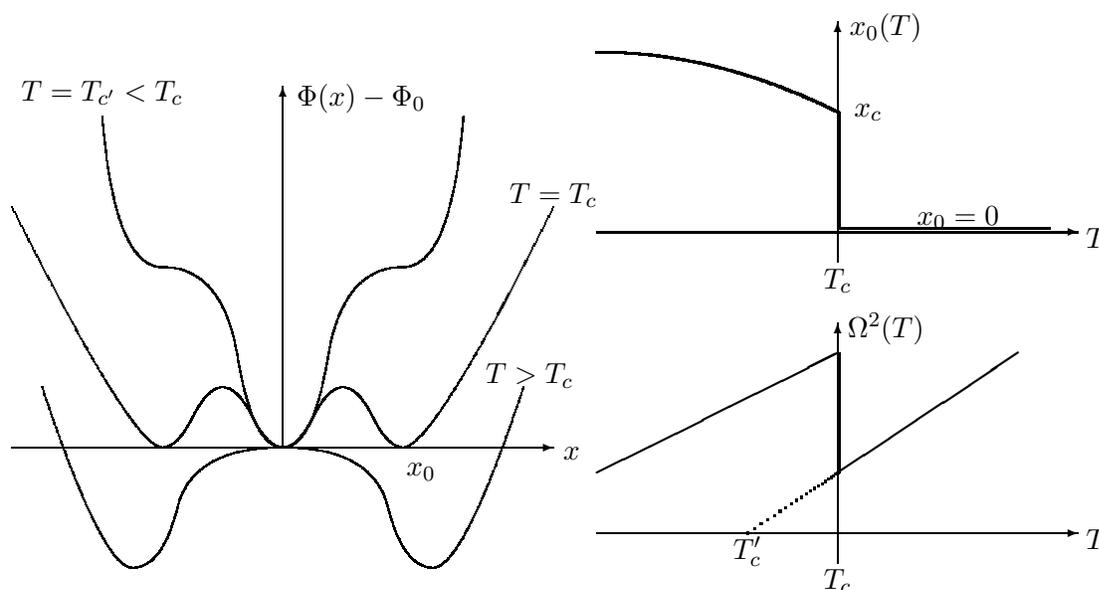
Eindimensionales Modell: Entwicklung der potentiellen Energie nach Potenzen von x

$$\Phi(x) - \Phi_0 = \frac{1}{2}fx^2 + gx^4 + hx^6 + \dots$$

Das lineare Glied $\sim x$ fehlt, da $x = 0$ ein Minimum sein soll; alle anderen ungeraden Gliedern x^3, x^5, \dots verschwinden, falls Inversionssymmetrie vorliegt.

Bei einem Phasenübergang muss zusätzlich zur Stelle $x = 0$ ein zweites Minimum an die Stelle $x_0 \neq 0$ (bzw. $-x_0$) entstehen. Hierzu gibt es zwei mögliche Mechanismen, die i.a. von der Temperatur (oder von Druck) getrieben werden.

Phasenübergang 1. Ordnung: Hier gibt es in einem endlichen Temperaturbereich zwei bzw. drei Minima bei $x = 0$ und $x = \pm x_0$. Bei der Übergangstemperatur T_c ist die potentielle Energie beider Minima gleich.



Die Gleichgewichtslage und damit alle anderen Eigenschaften des Systems ändern sich bei $T = T_c$ sprunghaft, d.h. unstetig. Die Frequenz $\Omega^2 = \frac{f}{M}$ kann sich zwar bei Annäherung an T_c etwas erniedrigen; sie würde aber erst bei einer Temperatur $T_c' < T_c$ weich werden, bei der der Übergang schon stattgefunden hat.

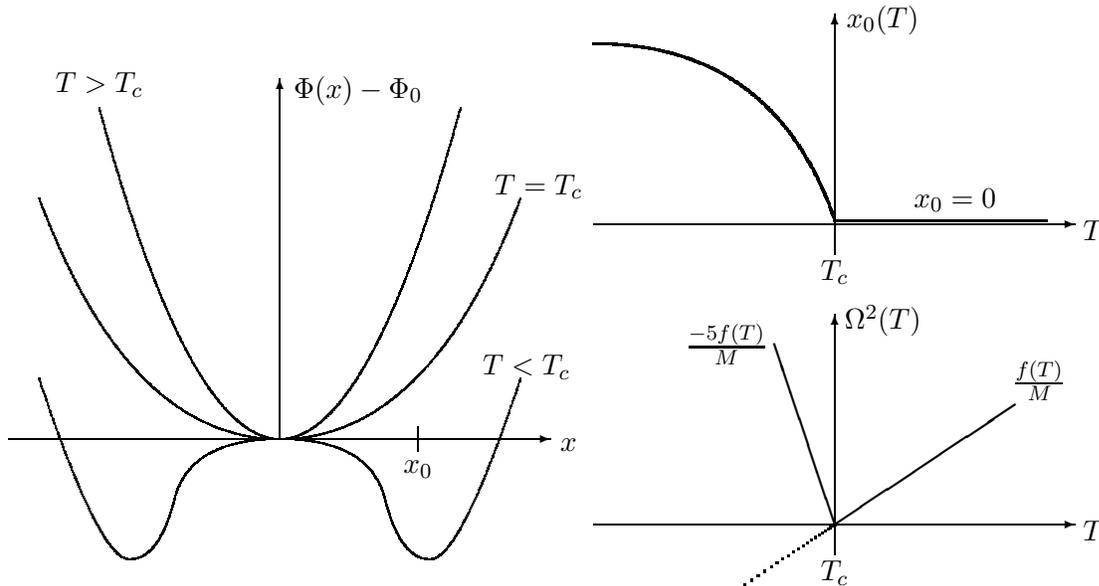
Phasenübergang 2. Ordnung: Hier entwickelt sich das zweite Minimum $x_0(T)$ kontinuierlich aus dem ersten Minimum bei $x = 0$, so dass $x_0(T_c) = 0$ ist. Dieser Übergang läßt sich durch das x^4 -Modell beschreiben:

$$\Phi(x) - \Phi_0 = \frac{1}{2}fx^2 + gx^4 \quad \text{mit } g > 0$$

$f > 0$: nur ein Minimum bei $x = 0$, Frequenz $\Omega^2 = \frac{f}{M} > 0$

$f < 0$: Maximum bei $x = 0$, Minima bei $x = x_0 = \pm\sqrt{\frac{-f}{2g}}$

$$\text{Eigenfrequenz } \Omega^2 = \frac{\Phi''(x_0)}{M} = \frac{-5f}{M} > 0$$



Der Übergang wird durch das Weichwerden der Federkonstanten $f(T)$ mit $f(T_c) = 0$ verursacht, so dass am Phasenübergang sowohl die Frequenz der Hochtemperaturphase (dies ist meist $x_0 = 0$ mit $\Omega_+^2 = \frac{f}{M}$) als auch die der Niedertemperaturphase ($x_0 = \pm\sqrt{\frac{-f}{2g}}$, $\Omega_-^2 = \frac{-5f}{M}$) weich werden. Da sich in Folge anharmonischer Prozesse die Federkonstante $f(T)$ linear mit der Temperatur ändert, $f(T) \cong \alpha(T - T_c)$, variiert $x_0(T)$ mit der Nähe des Übergangs wie $x_0(T) \sim \sqrt{T_c - T}$.

Beispiele

K_2SeO_4 zeigt bei $130K$ einen Phasenübergang von einer orthorhombischen Phase für $T > 130K$ in eine inkommensurable Phase für $T < 130K$, der durch das Weichwerden eines Phonons mit $\rho_0 = \frac{2\pi}{3a}(1 - \delta)$ ($\delta = 0.07$ bei $122.5K$) verursacht wird. Die Niedertemperaturphase ist

inkommensurabel, da ρ_0 kein rationales Vielfaches (wie z.B. $\frac{2}{3}$) eines reziproken Gittervektors ist und sich mit der Temperatur kontinuierlich ändert.

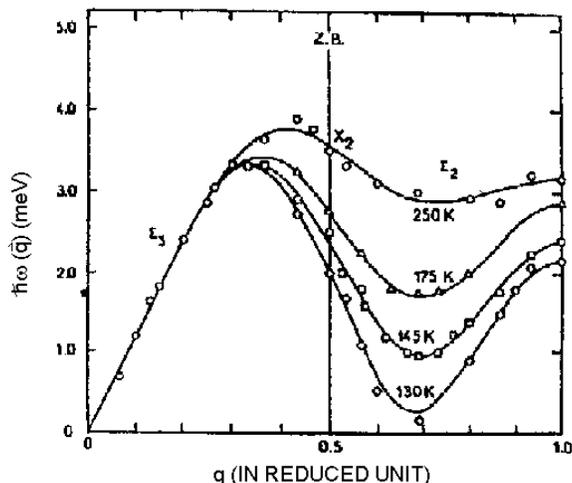
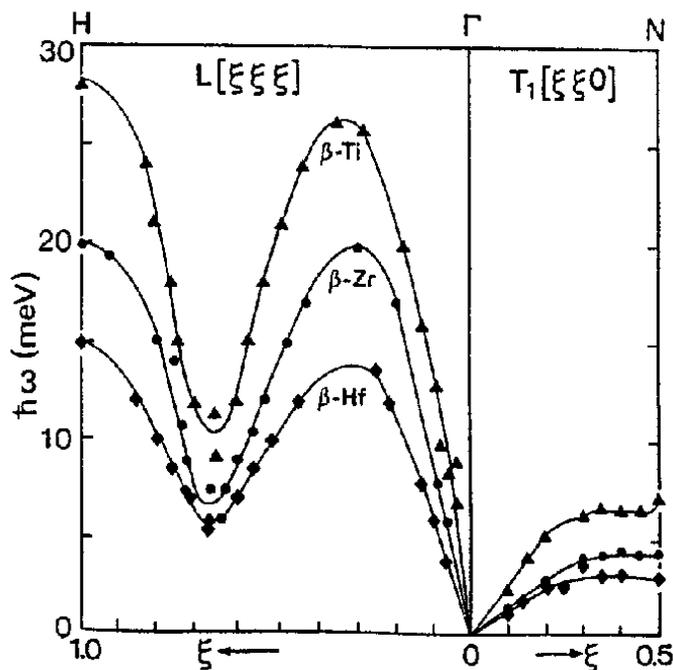


Fig. 3.20. Phonon dispersion of the Σ_3 (acoustic) and the Σ_2 (soft optic mode) of K_2SeO_4 at different temperatures in an extended zone scheme [3.91]

(B. Dorner, in: Topics in Current Physics Vol. 23: Structural Phase Transitions Eds. K.A. Müller and H. Thomas Springer Verlag 1981)

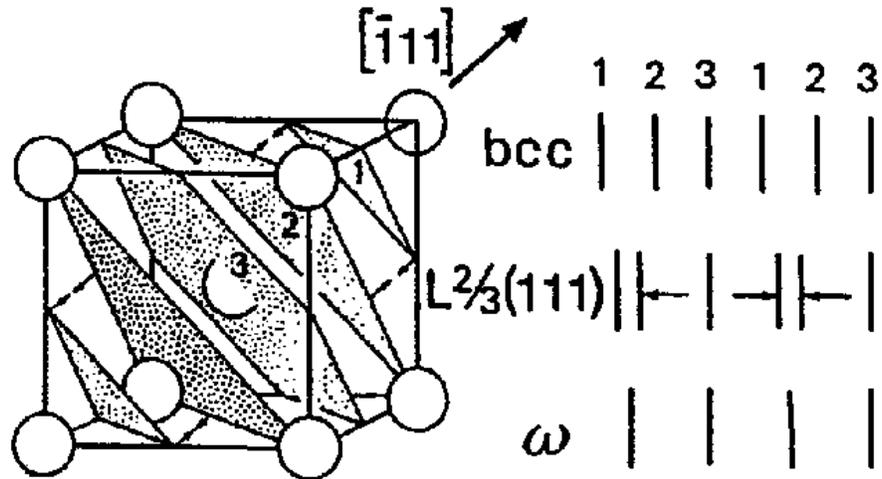


bcc - Hf, Zr und Ti: Die hcp Metalle Hf, Zr und Ti haben bei hohen Temperaturen einen Phasentübergang in eine hochsymmetrische bcc-Phase, die sich unter Druck in eine ω -Phase umwandelt. Beide Übergänge werden durch weiche Phononen verursacht, sind aber Phasentübergänge 1. Ordnung.

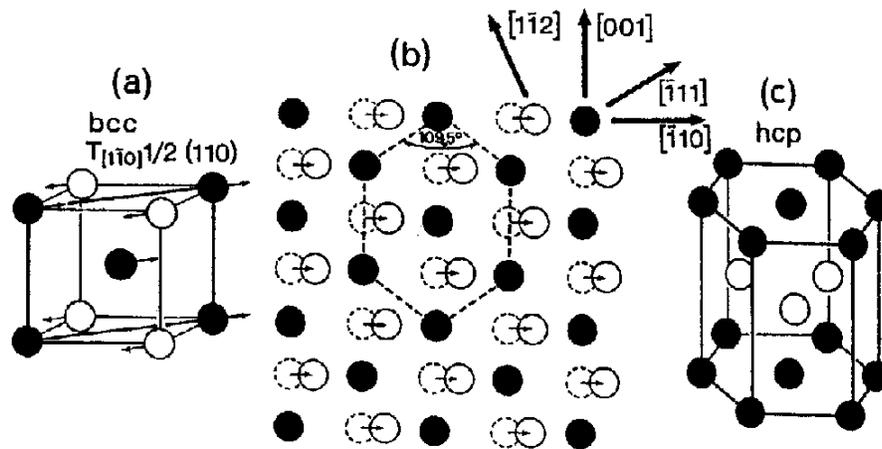
Weichwerden des longitudinalen $L_{\frac{2}{3}}^2(111)$ Phonons und des transversalen $T_1(\xi, \xi, 0)$ -Phononen in der bcc-Phase für Hf, Zr und Ti.

W. Petry et al., Phys. Rev. B43, 10933 (91):

Der Druckübergang in die ω -Phase wird durch das longitudinale Phonon $L_{2/3}(1, 1, 1)\frac{\pi}{a}$ verursacht, das die Gitterebenen 1 und 2 ineinander drückt, so wie es der Überstruktur der ω -Phase entspricht.



Der Übergang in die hexagonale Phase wird durch die sehr niedrigen Frequenzen des transversalen Phonons $T_1(1, 1, 0)\frac{\pi}{a}$ verursacht. Der Mechanismus des Übergangs ist im folgenden Bild skizziert.



W. Petry et al. Phys.Rev. B43, 10933 (91)

Das transversale $t_1(1, 1, 0)\frac{\pi}{a}$ Phonon führt nicht direkt in die hcp-Phase, sondern in eine hcp-artige Struktur, die in der hcp-Basisebene verzerrt ist (Der entsprechende hcp-Winkel ist 120° , statt $109,5^\circ$).

Teil III

Streuung am Festkörper

Kapitel 6

Streuung von Neutronen, Elektronen und Röntgenstrahlen

Die Wechselwirkung von Strahlung mit Materie, insbesondere die Streuung von Neutronen, Elektronen, Röntgenstrahlen und Licht, ist die wichtigste Methode, Information über die mikroskopische Struktur und Dynamik fester Körper zu erhalten. In diesem Kapitel wollen wir nur die elastische Streuung behandeln, d.h. wir betrachten die Kerne als unbeweglich und fixieren sie an den momentanen Lagen. Die Dynamik der Kerne, z.B. in Form von Phononen oder Diffusion, führt zu einer inelastischen Streuung, die im nächsten Kapitel behandelt wird.

6.1 Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung

Ein einfaches Teilchen (Neutron oder Elektron) mit dem Impuls $\hbar\vec{k}$ und einer Energie $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}$ streut an einem Target mit dem Potential $V(\vec{r})$, das i.a. die Summe von Beiträgen verschiedener Atome ist. Nach der durch $\langle\vec{k}'|\vec{k}\rangle = \frac{e^{i\vec{k}'\vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}}$:

$$W(\vec{k}, \vec{k}')d\vec{k}' = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle\vec{k}'|T|\vec{k}\rangle \right|^2 \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}) d\vec{k}'$$

In der Born'schen Näherung ersetzt man die T-Matrix

$$T = V \frac{1}{1 - G_0 V} \approx V, \quad G_0 = \text{freie Green'sche Funktion}$$

durch das Potential $V(\vec{r})$, mit dem Ergebnis:

$$W(\vec{k}, \vec{k}')d\vec{k}' = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') \right|^2 \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}) \frac{1}{(2\pi)^6} d\vec{k}'$$

Dabei ist $\tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}')$ die Fouriertransformierte des Potentials.

$$\tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') = \int d\vec{r} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}} V(\vec{r})$$

Es ist jedoch mit den aus der elastischen Streuung experimentell gewonnenen Information eine Rekonstruktion des Potentials i.a. nicht möglich, da

- a) nur Absolutbetrag, so dass die Phase unbestimmt bleibt
 b) nur für \vec{k}, \vec{k}' -Werte, die der einfallenden Energie E der Strahlung entsprechen

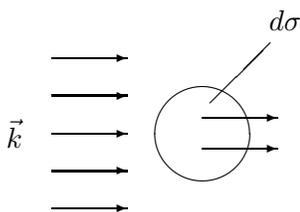
Wegen der Energierhaltung ($E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}'}$) ändert sich der Betrag des \vec{k} -Vektors nicht, d.h. $\vec{k}' = k\hat{k}'$ mit $(\hat{k}')^2 = 1$. Durch Einführung von Polarkoordinaten $d\vec{k}' = k'^2 dk' d\Omega$ und Ausführung der k' -Integration erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit in dem Winkelbereich $d\Omega$:

$$w(\vec{k}, \hat{k}') d\Omega = \frac{mk}{(2\pi)^5 \hbar^3} \left| \tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') \right|^2 d\Omega$$

Als Wirkungsquerschnitt $\sigma(\vartheta, \varphi) d\Omega$ definiert man die sekundlich in das Raumwinkelement $d\Omega$ gestreute Teilchenzahl, bezogen auf den einfallenden Fluss $\frac{\hbar k}{m} \frac{1}{(2\pi)^3}$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \sigma(\vartheta, \varphi) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') \right|^2$$

$d\sigma = \sigma(\vartheta, \varphi) d\Omega$ kann man als die Fläche interpretieren, durch die sekundlich die Teilchenzahl



$$\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k}{m} W(\vec{k}, \vec{k}') d\Omega$$

fließt, wenn man die Fläche senkrecht zum ungestörten Strom $\frac{\hbar k}{m} \frac{1}{(2\pi)^3}$ stellt. Den totalen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{\text{tot}} = \int d\Omega \sigma(\vartheta, \varphi)$$

kann man analog als die effektive geometrische Querschnittsfläche des Streuobjektes interpretieren.

Die Wechselwirkung eines Neutrons mit einem Kern \vec{R}^n ist sehr kurzreichweitig und auf den Kernbereich beschränkt. Da der Kernradius sehr viel kleiner als die Wellenlänge λ des Neutrons ist, gibt es nur s-Streuung, die durch einen einzigen Parameter, die Streulänge $a \sim 10^{-12} \text{cm}$, beschrieben werden kann. Pauschal beschreibt man die Streuung an vielen Kernen mit verschiedenen Streulängen a_n daher mit der Fermi-Näherung:

$$V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \sum_n a_n \delta(\vec{r} - \vec{R}^n)$$

$$\tilde{V}(\vec{K}) > = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \sum_n a_n e^{i\vec{K}\vec{R}^n}, \quad \vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$$

Elektronen wechselwirken sowohl mit dem Kern als auch mit den Elektronen der Atomhülle. Wenn man annimmt, dass man die Elektronendichte aus atomaren Dichten $\rho_n(\vec{r} - \vec{R}^n)$ superponieren kann, dass man ferner Austauscheffekte vernachlässigen kann, ist das Potential $V(\vec{r})$ gegeben durch

$$V(\vec{r}) = \sum_n v_n(\vec{r} - \vec{R}^n) = \sum_n \left\{ \frac{-Z_n e^2}{|\vec{r} - \vec{R}^n|} + \int \frac{e^2 \rho_n(\vec{r}' - \vec{R}^n)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right\}$$

Durch Fouriertransformation erhält man daraus

$$\tilde{V}(\vec{K}) = -\frac{4\pi e^2}{K^2} \sum_n f_n(\vec{K}) e^{i\vec{K}\vec{R}^n}$$

wobei der Atomformfaktor $f_n(\vec{K})$ für Elektronenstreuung gegeben ist durch

$$f_n(\vec{K}) = Z_n - \int d\vec{r} \rho_n^{\text{Atom}}(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} = Z_n - f_n^x(\vec{K})$$

$f_n^x(\vec{K})$ ist der Atomformfaktor für Röntgenstreuung. Im Vergleich zur Neutronenstreuung muss man also die Streulänge a_n bzw. $4\pi \frac{\hbar^2}{2m} a_n$ ersetzen durch den \vec{K} -abhängigen Faktor $-\frac{4\pi e^2}{K^2} (Z_n - f_n^x(\vec{K}))$. Wegen

$$\frac{4\pi \frac{\hbar^2}{2m} a}{\frac{4\pi e^2}{K^2} (Z - f^x(\vec{K}))} = \frac{\frac{\hbar^2 K^2}{2m}}{\frac{e^2}{a} (Z - f^x(\vec{K}))} \ll 1, \quad a \sim 10^{-4} a \text{ Bohr}$$

ist die Wechselwirkung von Neutronen mit Materie sehr viel schwächer als die von Elektronen. Ein weiteres Charakteristikum der Neutronenstreuung ist, dass die Streulänge a_n sehr stark von Element zu Element schwankt, während der Atomformfaktor für Elektronen oder Röntgenstrahlen kontinuierlich mit Z wächst.

Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ erhalten wir daher im Fall der Neutronenstreuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma(\vartheta, \varphi) \left| \sum_n a_n e^{i\vec{K}\vec{R}^n} \right|^2 \quad \text{mit } \vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$$

Bei Elektronenstreuung müssen wir hier und in den folgenden Formeln a_n ersetzen durch $a_n \Rightarrow \frac{2me^2}{(\hbar K)^2} (Z_n - f_n^x(\vec{K}))$.

6.2 Streuung an Flüssigkeiten

Im folgenden betrachten wir die Streuung an einer homogenen, einkomponentigen Flüssigkeit mit N Atomen im Volumen V . Der differentielle Wirkungsquerschnitt lässt sich durch den sogenannten Formfaktor ("Streugesetz") $S(\vec{K})$ ausdrücken.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Na^2 S(\vec{K}) \quad \text{mit } S(\vec{K}) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_m e^{i\vec{K}\vec{R}^m} \right|^2 \right\rangle, \quad \vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$$

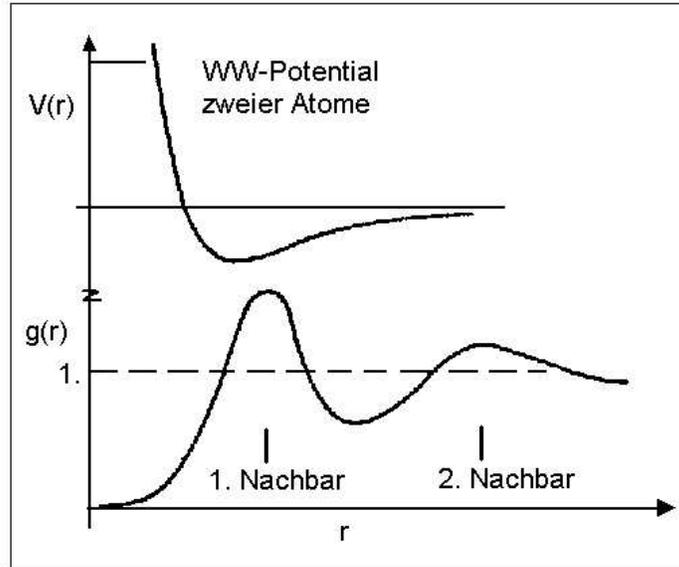
$\langle \rangle$ bedeutet Mittelung über alle möglichen Konfigurationen $\vec{R}^1, \vec{R}^2 \dots \vec{R}^n$, die die Atome während der Messung annehmen können. Der Formfaktor $S(\vec{K})$ ist sehr eng mit der Dichte bzw. der Paardichte aller Kerne verknüpft, wie im folgenden dargelegt wird.

Dichte bzw. Einedichte: $n_1(\vec{r}) = \langle \sum_m \delta(\vec{r} - \vec{R}^m) \rangle = n$ konst. für homogenes System

Paardichte: $n_2(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \sum_{mn} \delta(\vec{r} - \vec{R}^m) \delta(\vec{r}' - \vec{R}^n) \rangle$
 $= n_1(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \langle \sum_{m \neq n} \delta(\vec{r} - \vec{R}^m) \delta(\vec{r}' - \vec{R}^n) \rangle$

Für große Abstände sind die Atome \vec{R}^m und \vec{R}^n nicht korreliert, so dass gilt:

$$n_2(\vec{r}, \vec{r}') \approx n_1(\vec{r})n_1(\vec{r}') \quad , \quad |\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$$



Schematische Darstellung der Abstandsabhängigkeit der Paar-Korrelationsfunktion $g(r)$ und des atomaren Wechselwirkungspotentials $V(r)$.

Für ein homogenes System führen wir daher eine Korrelationsfunktion $g(\vec{R})$ ein, die nur vom Abstand $|\vec{R}|$ abhängt und für große R gegen 1 strebt.

$$n_2(\vec{r}, \vec{r}') = n\delta(\vec{r} - \vec{r}') + n^2g(|\vec{r} - \vec{r}'|)$$

Für kleine R strebt $g(R)$ gegen Null, da die Atome sich stark abstoßen. In der Nähe des nächsten Nachbarabstandes hat $g(R)$ ein Maximum und zeigt mehr oder weniger ausgeprägte Oszillationen für größere R um den asymptotischen Wert 1.

Für den Formfaktor $S(\vec{K})$ findet man:

$$S(\vec{K}) = \frac{1}{N} \int_V d\vec{r} \int_V d\vec{r}' e^{i\vec{K}(\vec{r}-\vec{r}')} n_2(\vec{r}, \vec{r}')$$

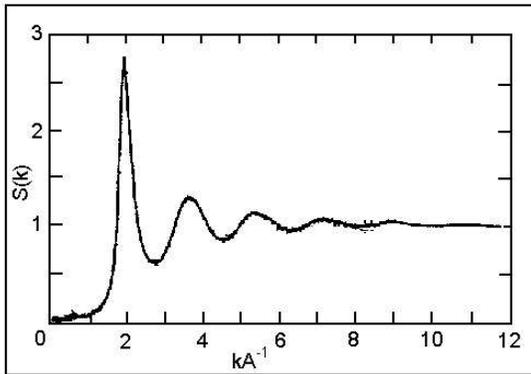
Da $n_2(\vec{r}, \vec{r}')$ nur vom Abstand $|\vec{r} - \vec{r}'| = R$ abhängt, kann die \vec{r}' -Integration direkt ausgeführt werden.

$$\begin{aligned} S(\vec{K}) &= \frac{1}{N} \int_V d\vec{r}' \int_V d\vec{R} e^{i\vec{K}\vec{R}} \left(n\delta(\vec{R}) + n^2g(R) \right) \quad , \quad n = \frac{N}{V} \\ &= 1 + n \int d\vec{R} e^{i\vec{K}\vec{R}} g(R) \end{aligned}$$

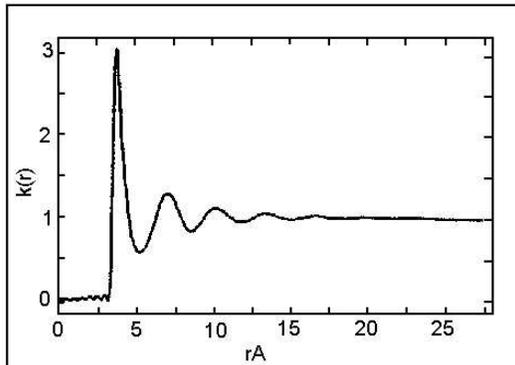
Von $g(R)$ subtrahiert man üblicherweise den asymptotischen Wert 1, da dieser nur einen Beitrag $\sim \delta(\vec{K})$ liefert, der im folgenden vernachlässigt wird. Durch Einführung von Polarkoordinaten $d\vec{R} = R^2 dR d\cos\theta d\Phi$ und Ausführung der Winkelintegration findet man

$$S(K) = 1 + 4\pi n \int_0^\infty R^2 dR (g(R) - 1) \frac{\sin KR}{KR}$$

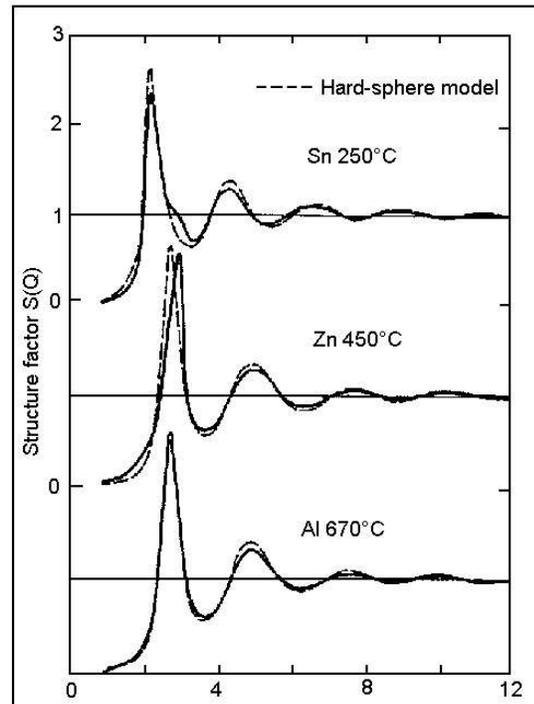
Bei einem verdünnten Gas ($n \ll 1$) ist $S(\vec{K}) \cong 1$. Man misst in diesem Feld die kohärente Addition der Streuintensitäten der einzelnen Atome. Bei einer konzentrierten Flüssigkeit ergeben sich jedoch starke Interferenzeffekte von benachbarten Atomen, so dass $S(K)$ stark strukturiert ist.



Der Strukturfaktor $S(Q)$ für ^{36}Ar bei 85K. Die durchgezogene Kurve stammt von einer molecular dynamics-Rechnung, die auf einem Lennard-Jones-Potential basiert.



Die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$. Sie wurde durch Fouriertransformation der experimentellen Daten der Abb. für Ar gewonnen.

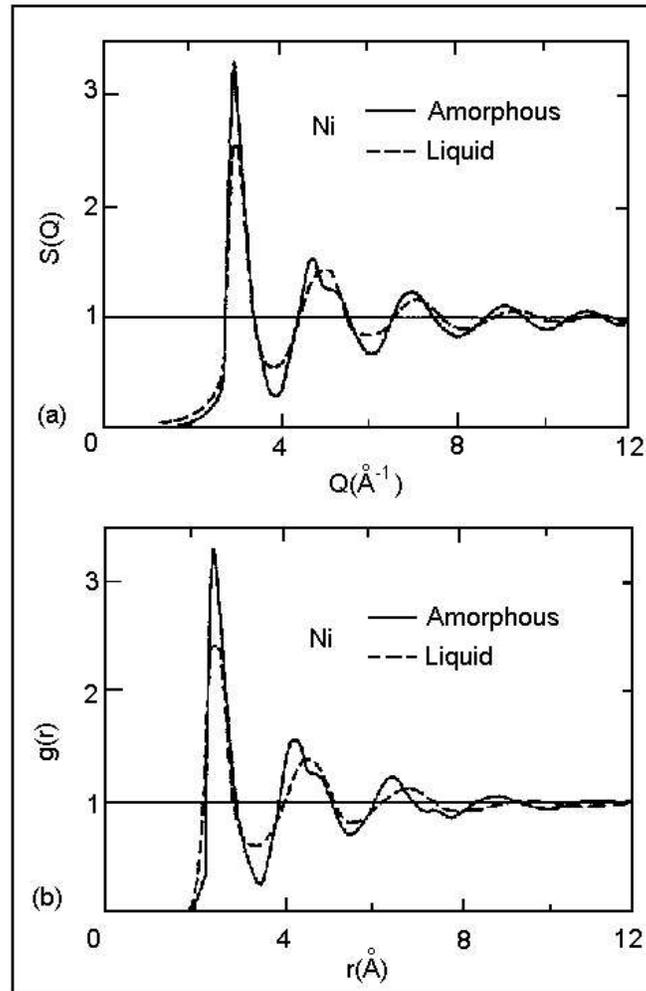


Comparison of hard-sphere structure factors with experimental data in the cases of Al, Zn and Sn near the melting point.

Leider findet man, dass die Korrelationsfunktion $g(R)$ relativ unempfindlich auf Details der Wechselwirkung ist. Molekulare-Dynamik-Rechnungen mit Harte-Kugel-Potentialen geben schon vernünftige Ergebnisse für den Formfaktor $S(\vec{K})$. Detailliertere Informationen über

die Korrelationen würde man nur von höheren Korrelationsfunktionen (z.B. Dreierdichte $n_3(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'')$) erhalten, die aber experimentell nicht direkt zugänglich sind.

Amorphe Metalle sind metastabile Strukturen, die z.B. durch schnelle Abkühlung aus der flüssigen Phase entstehen. Die Kühlrate ist so schnell, dass das Metall nicht genügend Zeit hat eine Fernordnung aufzubauen. Jedoch ist die Nahordnung stärker ausgeprägt als in der flüssigen Phase. Z.B. ist das erste Maximum der Korrelationsfunktion $g(R)$ höher und das zweite Maximum ist aufgespalten.



Comparison between the structure of amorphous Ni and that of liquid Ni.

6.3 Streuung am Kristall (Braggreflektion)

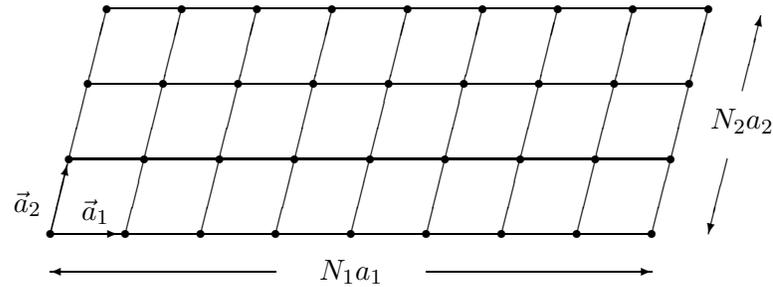
Startpunkt $\frac{d\sigma}{d\Omega} = Na^2 S(\vec{K})$ mit $S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \left| \sum_m e^{i\vec{K}\vec{R}^m} \right|^2$

Streuung am endlichen Kristall (Bravaisgitter)

$$\vec{R}^{\vec{m}} = \mathbf{A}\vec{m} \quad , \quad \vec{K} = \mathbf{B}\vec{k} \quad , \quad \mathbf{B}'\mathbf{A} = 2\pi\mathbf{1}$$

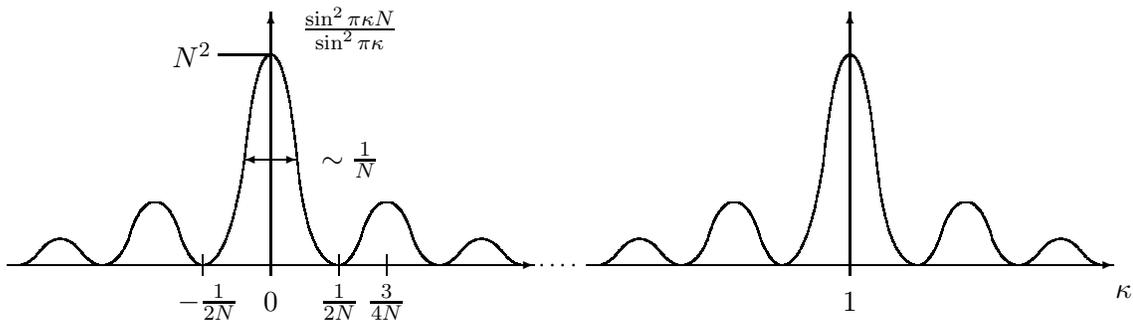
$$\vec{m} = (m_1, m_2, m_3)$$

$$0 \leq m_i \leq (N_i - 1)a_i$$



$$\begin{aligned}
 \sum_{\vec{m}} e^{i\vec{K}\vec{R}\vec{m}} &= \sum_{\vec{m}} e^{i2\pi\vec{\kappa}\vec{m}} = \sum_{m_1=0}^{N_1-1} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{i2\pi\kappa_1 m_1} e^{i2\pi\kappa_2 m_2} e^{i2\pi\kappa_3 m_3} \\
 &= \frac{1 - e^{i2\pi\kappa_1 N_1}}{1 - e^{i2\pi\kappa_1}} \cdot \frac{1 - e^{i2\pi\kappa_2 N_2}}{1 - e^{i2\pi\kappa_2}} \cdot \frac{1 - e^{i2\pi\kappa_3 N_3}}{1 - e^{i2\pi\kappa_3}} \\
 &= e^{i2\pi(\kappa_1(N_1-1)/2 + \kappa_2(N_2-1)/2 + \kappa_3(N_3-1)/2)} \frac{\sin \pi\kappa_1 N_1 \sin \pi\kappa_2 N_2 \sin \pi\kappa_3 N_3}{\sin \pi\kappa_1 \sin \pi\kappa_2 \sin \pi\kappa_3}
 \end{aligned}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = a^2 \frac{\sin \pi\kappa_1 N_1}{\sin \pi\kappa_1} \cdot \frac{\sin \pi\kappa_2 N_2}{\sin \pi\kappa_2} \cdot \frac{\sin \pi\kappa_3 N_3}{\sin \pi\kappa_3}$$



$$\kappa \ll 1 \quad \frac{\sin^2 \pi\kappa N}{\sin^2 \pi\kappa} \approx \frac{\sin^2 \pi\kappa N}{\pi^2 \kappa^2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\kappa \frac{\sin^2 \pi\kappa N}{\pi^2 \kappa^2} = \frac{N}{\pi} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2 x}{x^2}}_{\pi} = N$$

Maximale Intensität:

$$\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3 = 0, \pm 1, \pm 2 \text{ ganzzahlig}$$

$$\vec{K} = \mathbf{B}(h, k, l) = \vec{K}^{\vec{h}} \text{ reziproke Gittervektor}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = a^2 (N_1 N_2 N_3)^2 = a^2 N^2$$

Im Braggreflex $\vec{K} = \vec{K}^{\vec{h}}$ addieren sich die Streuwellen aller Atome kohärent, so dass die Intensität proportional zu N^2 ist. Bei kleinen Abweichungen $\Delta\kappa$ von der exakten Braggbedingung fällt die Intensität stark ab, so dass die integrale Intensität bei Integration über einen kleinen $\vec{\kappa}$ -Bereich $\sim \frac{1}{N}$ nur $\sim N$ variiert. Die Form des Braggreflexes (Halbwertsbreite $\Delta\kappa_i \sim \frac{1}{N_i}$) gibt direkte Information über die Form und Größe des Kristalliten. Für große N kann man näherungsweise den Formfaktor durch eine δ -Funktion ersetzen.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Na^2 V_{BZ} \sum_{\vec{h}} \delta(\vec{K} - \vec{K}^{\vec{h}})$$

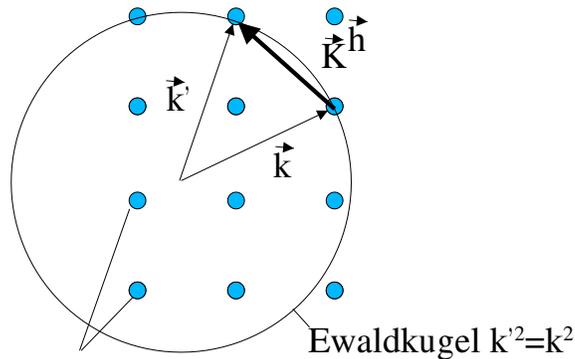
Einfachere Ableitung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = a^2 \sum_{\vec{m}, \vec{n}} e^{i\vec{K}(\vec{R}^{\vec{m}} - \vec{R}^{\vec{n}})} = a^2 \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{m}'} , \quad \vec{R}^{\vec{m}'} = \vec{R}^{\vec{m}} - \vec{R}^{\vec{n}}$$

Falls man die Summe über \vec{m}' von $-\infty$ bis $+\infty$ ausgedehnt, erhält man

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Na^2 V_{BZ} \sum_{\vec{h}} \delta(\vec{K} - \vec{K}^{\vec{h}})$$

Ewaldkonstruktion



Energiesatz: alle Streuvektoren \vec{k}' müssen auf der Ewaldkugel $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$ liegen.

Quasiimpulsatz: bei einem idealen Kristall sind nur Impulsüberträge von $\vec{K}^{\vec{h}}$ möglich:

$$\vec{k}' - \vec{k} = -\vec{K} = -\vec{K}^{\vec{h}} = \vec{K}^{\vec{h}'}$$

Für große ideale Kristalle versagt die Born'sche Näherung (kinematische Theorie), da die Streuintensität $\sim N^2$ zu stark ansteigt, so dass höhere Korrekturen (2. Born'sche Näherung etc.) wichtig werden.

6.4 Unordnungsstreuung in Legierungen

Wir betrachten im folgenden die Streuung an einer (ungeordneten) binären Legierung, z.B. $Cu_{1-c}Au_c$, mit verschiedenen Streuamplituden f_A und f_B . Die Streulänge a_m an einem Gitterplatz $\vec{R}^{\vec{m}}$ kann daher zwei Werte annehmen:

$$a_m = \begin{cases} f_A & \text{wenn Platz m mit A-Atomen besetzt ist} \\ f_B & \text{wenn Platz m mit B-Atomen besetzt ist} \end{cases}$$

Schreiben wir die Formel für den Wirkungsquerschnitt in der folgenden Form

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\vec{m}\vec{n}} a_{\vec{m}} a_{\vec{n}} e^{i\vec{k}(\vec{R}^{\vec{m}} - \vec{R}^{\vec{n}})} = \sum_{\vec{h}} e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{h}}} \sum_{\vec{n}} a_{\vec{n}+\vec{h}} a_{\vec{n}}$$

so mittelt die zweite Summe über alle Paare $\vec{n}, \vec{n} + \vec{h}$ mit dem gleichen Abstand \vec{h} . Bei einem großen Kristall entspricht dies einem Ensemblemittelwert über alle möglichen Konfigurationen

$$\sum_{\vec{n}} a_{\vec{n}+\vec{h}} a_{\vec{n}} = \sum_{\vec{n}} \underbrace{\langle a_{\vec{n}+\vec{h}} a_{\vec{n}} \rangle}_{\text{unabhängig von } n} = N \langle a_{\vec{h}} a_0 \rangle$$

Für eine Konzentration c_A von A- und c_B von B-Atomen gilt offenbar $c_A + c_B = 1$, wenn alle Gitterplätze besetzt sind. Deshalb ist z.B. der Mittelwert $\langle a_m \rangle$ gegeben durch

$$\langle a_m \rangle = c_A f_A + c_B f_B \quad c_A + c_B = 1$$

Für die Streuung benötigen wir den Mittelwert $\langle a_{\vec{h}} a_0 \rangle$. Wenn wir annehmen, dass die Besetzungswahrscheinlichkeiten auf benachbarten Gitterplätzen unabhängig voneinander und statistisch sind - dies ist bei genügend hohen Temperaturen i.a. der Fall -, so erhält man

$$\begin{aligned} \langle a_{\vec{h}} a_0 \rangle &= \langle a^2 \rangle \delta_{\vec{h},0} + (1 - \delta_{\vec{h},0}) \langle a \rangle^2 \\ &= (c_A f_A + c_B f_B)^2 + \delta_{\vec{h},0} c_A c_B (f_A - f_B)^2 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen in den Wirkungsquerschnitt erhalten wir zwei Beiträge:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Bragg}} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Diff.}} \\ &= \underbrace{N(c_A f_A + c_B f_B)^2 V_{BZ} \sum_{\vec{h}} \delta(\vec{K} - \vec{K}^{\vec{h}})}_{\text{Braggstreuung}} + \underbrace{N c_A c_B (f_A - f_B)^2}_{\text{monoton diffuse Laue-Streuung}} \end{aligned}$$

Die Laue-Streuung ist eine diffuse Untergrundstreuung, die kaum Struktur zeigt (unabhängig von \vec{k} für Neutronen). Wegen der statistisch unabhängigen Besetzungsverteilung gibt es keine Interferenzeffekte.

Bei niederen Temperaturen ist die Besetzung benachbarter Gitterplätze i.a. korreliert, da die Wechselwirkungsenergie nicht mehr klein gegen kT ist. Zur Diskussion dieses Verhaltens führen wir Besetzungszahlen S_A^m und S_B^m ein.

$$S_A^m = \begin{cases} 1 & \text{wenn Platz } m \text{ mit einem Atom der Sorte A besetzt ist} \\ 0 & \text{wenn Platz } m \text{ mit einem Atome der Sorte B besetzt ist} \end{cases}$$

$$S_A^m + S_B^m = 1, \quad (S_A^m)^2 = S_A^m, \quad \langle S_A^m \rangle = c_A, \quad \langle S_B^m \rangle = c_B$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{mn} ((S_A^m + S_B^m) \cdot a_m \cdot (S_A^n + S_B^n) \cdot a_n) e^{i\vec{k}(\vec{R}^m - \vec{R}^n)}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = f_A^2 \sum_{mn} \langle S_A^m S_A^n \rangle e^{i\vec{k}(\vec{R}^m - \vec{R}^n)} + 2f_A f_B \sum_{mn} \langle S_A^m S_B^n \rangle e^{i\vec{k}(\vec{R}^m - \vec{R}^n)} + f_B^2 \sum_{mn} \langle S_B^m S_B^n \rangle e^{i\vec{k}(\vec{R}^m - \vec{R}^n)}$$

Für große Entfernungen ist $\langle S_A^m S_A^n \rangle = \langle S_A^m \rangle \langle S_A^n \rangle = c_A c_A$. Dieser Term führt zu dem gleichen Ausdruck für die Braggstreuung wie oben mit dem gemittelten Atomformfaktor $c_A f_A + c_B f_B$. Für die Differenzen der Korrelationen zeigt man leicht, dass gilt (benutze: $S_A^m = 1 - S_B^m$)

$$\begin{aligned} \langle S_A^m S_A^n \rangle - \langle S_A^m \rangle \langle S_A^n \rangle &= \langle S_B^m S_B^n \rangle - \langle S_B^m \rangle \langle S_B^n \rangle \\ &= -\{ \langle S_A^m S_B^n \rangle - \langle S_A^m \rangle \langle S_B^n \rangle \} \end{aligned}$$

Setzen wir daher

$$\langle S_A^{\vec{m}} S_A^{\vec{n}} \rangle - \langle S_A^{\vec{m}} \rangle \langle S_A^{\vec{n}} \rangle = c_A(1-c_A)\alpha^{(\vec{m}-\vec{n})}, \quad \alpha^{(\vec{m}-\vec{n})} \text{ Warren-Cowley Nahordnungskoeffizienten}$$

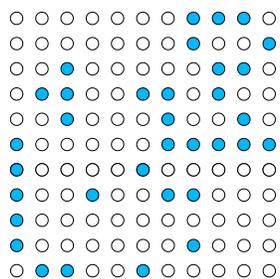
so ist die restliche diffuse Streuintensität gegeben durch

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{diff.}} = N c_A c_B (f_A - f_B)^2 \sum_{\vec{h}} e^{i\vec{K}\vec{R}^{\vec{h}}} \alpha^{(\vec{h})}$$

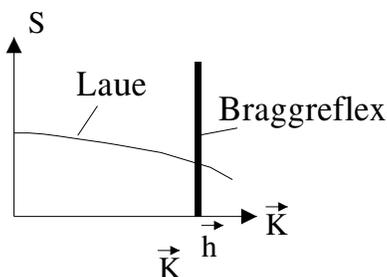
Offenbar gilt immer $\alpha^{(0)} = 1$, da $(S_A^m)^2 = S_A^m$ ist. Für eine statistisch unabhängige Verteilung ist $\alpha^{(\vec{h})} = \delta_{\vec{h},0}$ und man erhält das Ergebnis der Lauestreuung. Bezüglich der Korrelation, bestimmt durch die Koeffizienten $\alpha^{(\vec{h})}$ für $\vec{h} \neq 0$, unterscheidet man zwei Typen von Legierungen:

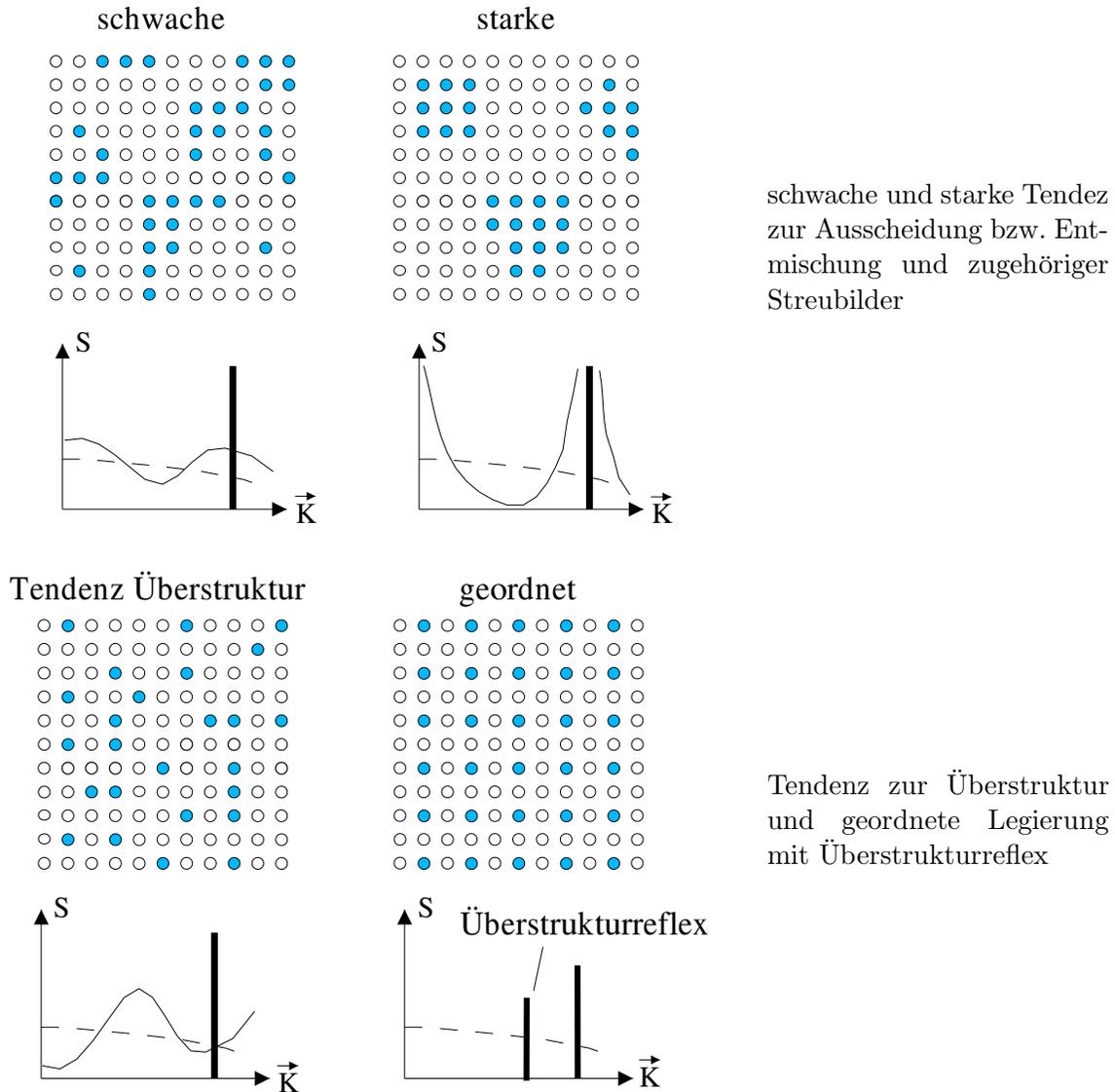
Nahordnungslegierungen, die bei tiefen Temperaturen eine Überstruktur zeigen. Hierfür ist $\alpha(\text{n.N.}) < 0$, da ungleiche Atome sich anziehen und eine geordnete Legierung mit Überstruktur entsteht.

Entmischungslegierung, bei denen Atome der gleichen Sorten sich zusammenlagern und Cluster (Ausscheidungen) bilden: $\alpha(\text{n.N.}) > 0$. Bei tiefen Temperaturen entmischen diese Legierungen in die reinen Komponenten.



statistisch unkorrelierte Atomverteilung





6.5 Kohärente und inkohärente Neutronenstreuung

Isotopieinkohärenz : Die Streulänge a kann sehr verschieden sein für verschiedene Isotope des gleichen Elementes. Die Massenänderung des Isotops ist aber für die chemische Wechselwirkung vollkommen unwichtig. Bei der elastischen Streuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{mn} a_m \bar{a}_n e^{i\vec{K}(\vec{R}^m - \vec{R}^n)}$$

muss man bei Vorliegen eines Isotopengemisches über die Streulängenverteilung der Isotope mitteln, wobei die Verteilungen auf benachbarten Plätzen unabhängig voneinander sind

$$\begin{aligned} a_m \bar{a}_n &= \delta_{mn} \bar{a}^2 + (1 - \delta_{mn})(\bar{a})^2 \\ &= \bar{a}^2 + \delta_{mn}(\bar{a}^2 - \bar{a}^2) \end{aligned}$$

Man erhält daher eine Braggstreuung, die durch \bar{a} bestimmt ist, und eine zusätzliche, strukturelose inkohärente Streuung.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{koh}} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{inkoh}}$$

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{koh}} = N\bar{a}^2 V_{BZ} \sum_{\vec{h}} \delta(\vec{K} - \vec{K}^{\vec{h}}) \quad \text{inkohärente Streuung)}$$

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{inkoh}} = N(\bar{a}^2 - \bar{a}^2) \quad \text{inkohärente Streuung}$$

Spininkohärenz : Die Wechselwirkung eines Neutrons mit dem Kern ist stark spinabhängig. Bei einem von Null verschiedenen Kerspin muss man daher über alle möglichen Spinzustände mitteln. Bei der Wechselwirkung des Neutrons (Spin $\frac{1}{2}$) mit einem Kern (Spin $\mathbf{1}$) ist der Gesamtspin eine gute Quantenzahl. Der Gesamtspin kann den Wert $S_+ = \mathbf{1} + \frac{1}{2}$ und $S_- = \mathbf{1} - \frac{1}{2}$ annehmen, so dass es zwei verschiedene Streulängen a_+ und a_- je nach Gesamtspin gibt. Da es Zustände mit Gesamtspin $\mathbf{1} - \frac{1}{2}$ und $2(\mathbf{1} - \frac{1}{2}) + 1$ Zustände mit Gesamtspin $\mathbf{1} - \frac{1}{2}$ gibt, erhält man

$$\bar{a} = \frac{\mathbf{1} + 1}{2\mathbf{1} + 1} a_+ + \frac{\mathbf{1}}{2\mathbf{1} + 1} a_- \quad , \quad \bar{a}^2 = \frac{\mathbf{1} + 1}{2\mathbf{1} + 1} a_+^2 + \frac{\mathbf{1}}{2\mathbf{1} + 1} a_-^2$$

Beispiel:

Neutron-Proton Streuung : $\mathbf{1} = \frac{1}{2}$

$a_+ = 1.082 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ Triplettzustand (3-fach entartet)

$a_- = -4.742 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ Singlettzustand (nicht entartet)

$\bar{a} = \frac{3}{4} a_+ + \frac{1}{4} a_- = -0.374 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$

$a_{\text{inkoh}} = \sqrt{\bar{a}^2 - \bar{a}^2} = 2.522 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \gg a_{\text{koh}}$

sehr starke inkohärente Streuung für Protonen

Neutron-Deuteron Streuung $\mathbf{1} = 1$

$a_+ = 0.95 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$

$a_- = 0.10 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$

$\bar{a} = 0.67 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ relativ schwache inkoh. Streuung

$a_{\text{inkoh}} = \sqrt{\bar{a}^2 - \bar{a}^2} = 0.40 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ relativ schwache inkoh. Streuung

Konsequenz : i.A. können nur deuterierte Proben Information über die Struktur geben.

6.6 Elastische Streuung von Röntgenstrahlen

Die Streuung von Röntgenstrahlen ist etwas komplizierter als die Streuung von Elektronen oder Neutronen, da wir es mit einem Vektorfeld anstatt eines skalaren Feldes zu tun haben. Daher treten die Maxwell Gleichungen an der Stelle der Schrödingergleichung. Der Einfachheit halber behandeln wir die Elektronen des Kristalls als klassische Teilchen. Dies ist gerechtfertigt, da die Frequenz ω_x der Röntgenstrahlen sehr viel größer als typische atomare Frequenzen der Elektronen sind

$$\omega_x \approx \frac{c}{\lambda_x} \gg \frac{v_{\text{Elektron}}}{a_{\text{Bohr}}} = \underbrace{\omega_{\text{Elektron}}}_{\lambda_x \approx a_B} \quad \text{bzw.} \quad \hbar\omega_x \gg E_n \quad \text{Anregungsenergie des Atoms}$$

(Für die Elektronen der inneren Schalen, für die $\hbar\omega_x \approx E_n$ ist, gibt es "Dispersionskorrekturen", die quantenmechanischen Ursprungs sind).

Wir betrachten daher die Elektronen als frei beweglich. Die Feldstärke $\vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$ der Röntgenstrahlung bewirkt eine Kraft auf jedes Elektron

$$m\ddot{\vec{r}}(t) = m\dot{\vec{v}}(t) = e\vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t} \Rightarrow \vec{v}(t) = -\frac{e}{i\omega m}\vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$$

Für die Elektronenverteilung $\rho(\vec{r})$ führt dies zu einem Ladungsstrom

$$\vec{J}(\vec{r}) = e\rho(\vec{r})\vec{v}(\vec{r}) = i\frac{e^2\rho(\vec{r})}{m\omega}\vec{E}(\vec{r})e^{i\omega t}$$

den man in die Maxwellgleichungen einführen muss. Für harmonische Zeitabhängigkeit lauten diese:

$$\begin{aligned} (1) \quad \text{rot}\vec{E} &= -\frac{1}{c}\dot{\vec{H}} = i\frac{\omega}{c}\vec{H} \\ (2) \quad \text{rot}\vec{H} &= \underbrace{\frac{1}{c}\dot{\vec{E}} + \frac{4\pi}{c}\vec{J}}_{\frac{1}{c}\dot{\vec{D}} = -\frac{i\omega}{c}\vec{D}} = -\underbrace{\frac{i\omega}{c}\left(1 - \frac{4\pi e^2\rho(\vec{r})}{m\omega^2}\right)}_{\vec{D}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r})}\vec{E}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\vec{r})$:

$$\varepsilon(\vec{r}) = 1 - \frac{4\pi e^2}{m\omega^2}\rho(\vec{r}) = 1 - \underbrace{\frac{4\pi r_e}{K^2}\rho(\vec{r})}_{\chi(\vec{r}) \sim 10^{-4} - 10^{-5}}$$

$$\omega = ck = c\frac{2\pi}{\lambda}, \quad r_e = \frac{e^2}{mc^2} = 2,82 \cdot 10^{-13} \text{ cm} = 2,82 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} \quad \text{klass. Elektronenradius}$$

Umformungen

a) eliminieren \vec{H} -Feld: Bilde rot von Gleichung (1) und setze Gleichung (2) für rot \vec{H} ein.

$$\text{rot rot}\vec{E}(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2}\vec{D}(\vec{r}) = k^2\vec{D}(\vec{r})$$

b) eliminieren \vec{E} :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})}\vec{D}(\vec{r}) \approx \vec{D}(\vec{r}) + \frac{4\pi r_e}{k^2}\rho(\vec{r})\vec{D}(\vec{r})$$

$$\text{da } \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} = \frac{1}{1 - \chi(\vec{r})} \approx 1 + \chi(\vec{r}), \quad \chi(\vec{r}) \approx 10^{-4}$$

c)

$$\text{rot rot}\vec{D} = \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{D}) = -\vec{\nabla}^2\vec{D} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{D}) = -\nabla^2\vec{D}$$

$$\text{div}\vec{D} = 0, \quad \text{da } \vec{D} \sim \text{rot}\vec{H} \quad \text{und } \text{div rot} = 0$$

Ergebnis : Wellengleichung für $\vec{D}(\vec{r})$

$$\nabla^2\vec{D}(\vec{r}) + k^2\vec{D}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \frac{4\pi r_e}{k^2}\rho(\vec{r})\vec{D}(\vec{r})$$

analog zur Schrödingergleichung für Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) + k^2 \psi(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \psi(\vec{r})$$

Lippmann-Schwinger Gleichung für Elektronen oder Neutronen

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}} + \int d\vec{r}' \frac{-1}{4\pi} \frac{e^{i\vec{k}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \\ &\approx e^{i\vec{k}\vec{r}} + \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r} F(\Omega) \quad , \quad F(\Omega) = -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \end{aligned}$$

Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |F(\Omega)|^2$

Lippmann-Schwinger für $\vec{D}(\vec{r})$: (\vec{D}_0 Polarisationsvektor, $\vec{D}_0^2 = 1$)

$$\begin{aligned} \vec{D}(\vec{r}) &= \vec{D}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} + \int d\vec{r}' \frac{-1}{4\pi} \frac{e^{i\vec{k}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \partial_{\vec{r}'} \times \partial_{\vec{r}'} \times \left(\frac{4\pi r_e}{k^2} \rho(\vec{r}') \vec{D}(\vec{r}') \right) \\ &\cong \vec{D}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} + \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r} \vec{F}(\Omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{F}(\Omega) &= -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} \partial_{\vec{r}'} \times \partial_{\vec{r}'} \times \frac{4\pi r_e}{k^2} \rho(\vec{r}') \vec{D}(\vec{r}') \\ &= +\frac{1}{4\pi} \vec{k}' \times \vec{k}' \times \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} \frac{4\pi r_e}{k^2} \rho(\vec{r}') \vec{D}(\vec{r}') \quad \text{2x partiell integrieren} \end{aligned}$$

Born'sche Näherung: $\vec{D}(\vec{r}') \cong \vec{D}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}'}$

$$\begin{aligned} \vec{F}(\Omega) &\cong \hat{\vec{k}}' \times \hat{\vec{k}}' \times \vec{D}_0 r_e \int d\vec{r}' e^{i\vec{k}\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \quad , \quad \vec{K} = \vec{k} - \vec{k}' \\ &\quad - \left(\vec{D}_0 - \hat{\vec{k}}' (\hat{\vec{k}}' \cdot \vec{D}_0) \right) = -\vec{D}_0^\perp \quad \text{Komponente, die senkrecht auf } \vec{k}' \text{ ist} \end{aligned}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |\vec{F}(\Omega)|^2 = r_e^2 \sin^2 \Theta |F_x(\vec{K})|^2$$

mit $\theta = \angle(\vec{k}', \vec{D}_0)$ und $F_x(\vec{K}) = \int e^{i\vec{K}\vec{r}'} \rho(\vec{r}') d\vec{r}'$ ($\vec{D}_0^2 = D_0^2 = 1$).

Superposition atomarer Dichten: $\rho(\vec{r}) = \sum_n \rho_n(\vec{r} - \vec{R}^n)$

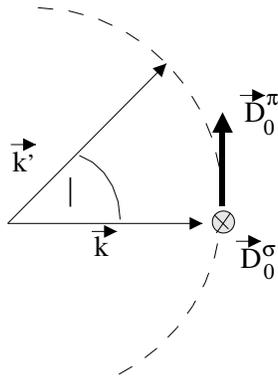
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \sin^2 \theta \left| \sum_n f_n^x(\vec{K}) e^{i\vec{K}\vec{R}^n} \right|^2$$

$$f_n^x(\vec{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r} \rho_n^{\text{Atom}}(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad \text{Atomformfaktor für Röntgenstreuung}$$

Mittelung über Polarisation (der einfallende Welle \vec{D}_0)

wegen $\text{div } \vec{D}(\vec{r}) = 0$ ist $\vec{D}_0 \cdot \vec{k} = 0$

σ -Polarisation : \vec{D}_0^σ senkrecht zur Ebene von \vec{k} und \vec{k}'



$$\sin^2 \theta = \sin^2 \angle(\vec{k}', \vec{D}_0) = 1$$

π -Polarisation : $\vec{D}_0^\pi \perp$ zu \vec{k} , aber in der Ebene von \vec{k} und \vec{k}'

$$\sin \theta = \cos(90^\circ - \theta) = \cos \vartheta$$

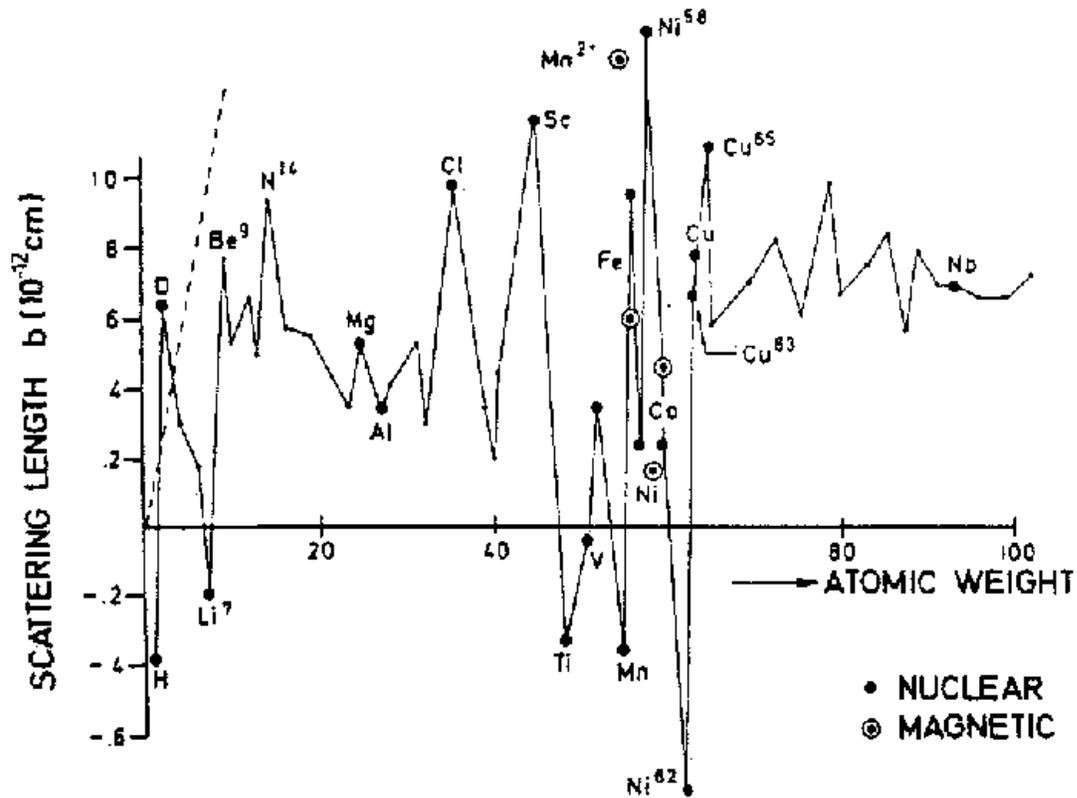
Mittelung über beide Polarisationen:

$$\frac{d\bar{\sigma}}{d\Omega} = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left| \sum_n f_n^x(\vec{K}) e^{i\vec{K}\vec{R}^n} \right|^2$$

6.7 Vergleich: Elektronen-, Röntgen- und Neutronenstreuung

| | n | X | e | LEED |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------|
| Energie | $10\text{meV} \approx kT$ | 10keV | 100keV | 100eV |
| Wellenlänge λ | 1\AA | 1\AA | $0,05\text{\AA}$ | 5\AA |
| Streuamplitude | $a \sim 10^{-12}\text{cm}$ | $r_e \cdot Z \sim 10^{-11}\text{cm}$ | $\frac{4\pi e^2}{ K\hbar ^2} Z \sim 10^{-8}\text{cm}$ | $\sim 10^{-8}\text{cm}$ |
| Extinktionslänge* | $> 10^5\text{\AA}$ | 10^4\AA | $10^2 - 10^3\text{\AA}$ | 5\AA |
| Absorptionslänge | $\sim 10^8\text{\AA}$ | 10^5\AA | $10^3 - 10^4\text{\AA}$ | 10\AA |

* Länge, bei der die 1. Born'sche Näherung versagt (Vielfachstreuungseffekte werden wichtig für die Braggreflektion; "dynamische Theorie" notwendig)

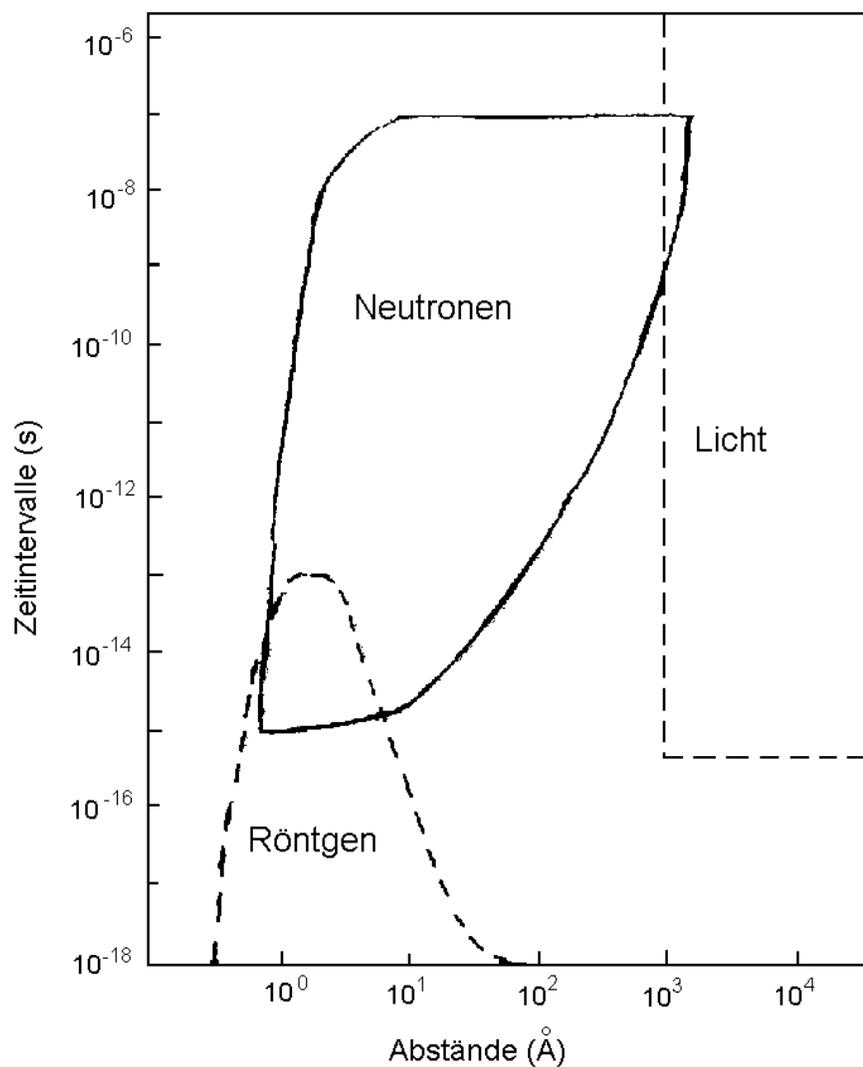


Neutronenstreuung als Funktion der Nukleonenzahl der Kerne

- Beispiel : 1) H_2O a) Röntgen u. Elektronen "sehen" die H-Atome praktisch nicht, da der Atomformfaktor von O etwa 8 mal größer ist
 b) Neutronen streuen sehr stark inkohärent an H (keine Strukturinformation)
 c) D_2O : D und O streuen etwa gleich stark kohärent
 ⇒ Neutronenstreuung ist wichtig für biologische Systeme, Polymere etc.
 c) $CuNi$ Legierung: a) Röntgenstrahlen + Elektronen $Cu + Ni$ streuen praktisch gleich stark ($Z = 28, 29$)
 b) Streulängen von Cu und Ni sind merklich verschieden.

Typische Zeitintervalle und Raumabstände, die mittels verschiedener Streuwinkel untersucht werden können.

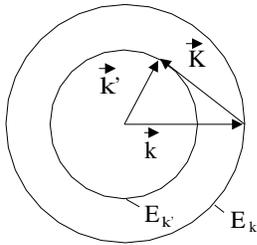
Die Neutronenstreuung ist ideal zur Untersuchung der atomaren Dynamik.



mit elektromagnetischer Strahlung (- - -) und mit Neutronen (—) zugängliche Raum-Zeit-Bereiche

Kapitel 7

Inelastische Neutronenstreuung



In diesem Kapitel werden wir die Dynamik der Atome des Targets in die Streuung einbeziehen. Dies bedingt, dass die Energie $E_{\vec{k}'}$ des Neutrons nach dem Stoß von der Anfangsenergie $E_{\vec{k}}$ verschieden sein kann. Das Neutron kann dem System nicht nur einen Impuls übertragen (Impulsübertrag auf das Neutron $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}$) sondern auch eine Energie (Energieübertrag auf das Neutron $E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}} = \hbar\omega$). Das Neutron kann bei der Wechselwirkung nicht nur Energie abgeben, sondern i.a. auch gewinnen.

7.1 Doppelt differentieller Wirkungsquerschnitt

Wir bezeichnen den Anfangszustand des Targets vor der Streuung mit $|i\rangle$ und den Endzustand nach der Streuung mit $|f\rangle$. Für den Targethamiltonoperator H gilt dann

$$H|i\rangle = \varepsilon_i|i\rangle, \quad H|f\rangle = \varepsilon_f|f\rangle, \quad i \rightarrow \text{initial}, \quad f \rightarrow \text{final}$$

Nach der goldenen Regel ist die Übergangswahrscheinlichkeit für eine Streuung ($|\vec{k}\rangle =$ ebene Welle, $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}}$)

$$\text{Neutron } |\vec{k}\rangle, \text{ Kristall } |i\rangle \rightarrow \text{Neutron } |\vec{k}'\rangle, \text{ Kristall } |f\rangle$$

gegeben durch (1. Born'sche Näherung):

$$W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f) d\vec{k}' = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}', f | V | \vec{k}, i \rangle \right|^2 \delta(E_{\vec{k}} + \varepsilon_i - E_{\vec{k}'} - \varepsilon_f) d\vec{k}'$$

$$\text{mit } V(\vec{r}, \dots \vec{R}^n \dots) = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \sum_n a_n \delta(\vec{r} - \vec{R}^n), \quad |\vec{k}, i\rangle = |\vec{k}\rangle |i\rangle, \quad |\vec{k}', f\rangle = |\vec{k}'\rangle |f\rangle$$

Da bei der Streuung sowohl der Anfangszustand des Festkörpers als auch der Endzustand $|f\rangle$ nicht analysiert wird, muss man zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit $W(\vec{k} \vec{k}')$ des

Neutrons über alle Endzustände $|f\rangle$ summieren, sowie über alle Anfangszustände $|i\rangle$ mitteln gemäß einer Boltzmannverteilung:

$$p_i(T) = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\text{Spur } e^{-\beta H}}$$

Also:

$$W(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{if} p_i(T) \left| \langle \vec{k}', f | V | \vec{k}, i \rangle \right|^2 \delta(E_{\vec{k}} + \varepsilon_i - E_{\vec{k}'} - \varepsilon_f) d\vec{k}'$$

Führen wir $E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}} = \hbar\omega$ als Energieübertrag (auf das Neutron) ein, setzen $d\vec{k}' = k'^2 dk' d\Omega = \frac{mk'}{\hbar^2} d\omega d\Omega$, so erhalten wir für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt (Es ist $\frac{\hbar k}{(2\pi)^3 m} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = W(\vec{k}, \vec{k}')$)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} (2\pi)^4 \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^2 \sum_{if} p_i(T) \left| \langle \vec{k}' f | V | \vec{k} i \rangle \right|^2 \delta\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar} - \omega\right)$$

Im Matrixelement $V_{\vec{k}'f, \vec{k}i}$ kann die Integration über die Neutronenkoordinate leicht angeführt werden.

$$\langle \vec{k}' f | V | \vec{k} i \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \sum_n a_n \underbrace{\langle \vec{k}' f | \delta(\vec{r} - \vec{R}^n) | \vec{k} i \rangle}_{\langle f | \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k}'\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{R}^n) e^{i\vec{k}\vec{r}} | i \rangle = \langle f | e^{-i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{R}^n} | i \rangle \frac{1}{(2\pi)^3}}$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} \sum_{if} p_i(T) \left| \langle f | \sum_n a_n e^{-i\vec{K}\vec{R}^n} | i \rangle \right|^2 \delta\left(\omega - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar}\right)$$

Nach van Hove lässt sich die Summation über die Endzustände $|f\rangle$ des Festkörpers ausführen, indem man zeitabhängige Korrelationsfunktionen einführt. Ersetzt man die δ -Funktion durch ein Fourierintegral über die Zeit t

$$\delta\left(\omega - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_i - \varepsilon_f)t}$$

so erhält man

$$\begin{aligned} & \sum_f \left| \langle f | \sum_n a_n e^{-i\vec{K}\vec{R}^n} | i \rangle \right|^2 \delta\left(\omega - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar}\right) \\ &= \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \sum_f \langle i | e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_i t} \left(\sum_m a_m e^{i\vec{K}\vec{R}^m} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_f t} | f \rangle \langle f | \sum_n a_n e^{-i\vec{K}\vec{R}^n} | i \rangle \end{aligned}$$

Hier ε_i bzw. ε_f durch H ersetzen, da $H|i\rangle = \varepsilon_i|i\rangle$ und $H|f\rangle = \varepsilon_f|f\rangle$

$$= \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \langle i | \sum_m a_m e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} \underbrace{\sum_f |f\rangle \langle f|}_1 \sum_n a_n e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} | i \rangle$$

Hierbei ist $\vec{R}^m(t)$ der zeitabhängige Heisenbergoperator

$$\vec{R}^m(t) = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} \vec{R}^m e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$$

Nach Ausführung der f -Summe erhält man

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{mn} a_m a_n S_{mn}(\vec{K}, \omega)$$

mit

$$\begin{aligned} S_{mn}(\vec{K}, \omega) &= \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \sum_i p_i(T) \langle i | e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} | i \rangle \\ &= \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle_T \quad \text{thermischer Mittelwert} \\ &= \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \frac{\text{Spur} \left\{ e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} e^{-\beta H} \right\}}{\text{Spur} e^{-\beta H}} \end{aligned}$$

Insbesondere erhält man für gleiche Streulängen (einkomponentiges System)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} N a^2 D(\vec{K}, \omega) \quad \text{van Hove Formel}$$

$$\text{mit } S(\vec{k}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \frac{1}{N} \sum_{mn} \langle e^{i\vec{k}\vec{R}^m(t)} e^{-i\vec{k}\vec{R}^n(0)} \rangle_T \quad \text{dynamische Struktur}$$

Anmerkung:

$$\langle e^{i\vec{k}\vec{R}^m(t)} - e^{-i\vec{k}\vec{R}^n(0)} \rangle_T = \langle e^{i\vec{k}\vec{R}^m(t)} \rangle_T \langle e^{-i\vec{k}\vec{R}^n(0)} \rangle_T \quad \text{für } t \rightarrow \infty$$

Diese Bedingung ist in der harmonischen Näherung nicht erfüllt (siehe linearer Oszillator).

Gedächtnis geht nicht verloren in harmonischer Theorie

\Rightarrow Anharmonizitäten wichtig \Rightarrow Lebensdauer der Phononen schneiden die zeitlichen Korrelationen ab.

7.2 Eigenschaften des dynamische Strukturfaktors $S(\vec{K}, \omega)$

a) Abspalten der elastischen Streuung

Für große Zeiten sind die Koordinaten $\vec{R}^m(t)$ und $\vec{R}^n(0)$ nicht korreliert, so dass

$$\langle e^{i\vec{k}\vec{R}^m(t)} - e^{-i\vec{k}\vec{R}^n(0)} \rangle_T = \underbrace{\langle e^{i\vec{k}\vec{R}^m(t)} \rangle_T}_{\text{unabhängig von Zeit } t} \langle e^{-i\vec{k}\vec{R}^n(0)} \rangle_T \quad \text{für } t \rightarrow \infty$$

Da die Fouriertransformation dieses zeitlich konstanten Ausdruckes eine δ -Funktion $\delta(\omega)$ ergibt, beschreibt das asymptotische Verhalten der Korrelationsfunktion für große Zeiten die elastische Streuung.

$$S(\vec{K}, \omega) = S_{\text{elast}}(\vec{K}) \delta(\omega) + S_{\text{inelast}}(\vec{K}, \omega)$$

mit $S_{\text{elast}}(\vec{K}) = \frac{1}{N} \left| \langle \sum_m e^{i\vec{K}\vec{R}^m} \rangle_T \right|^2$ (Formfaktor für elastische Streuung)

$$S_{\text{inelast}}(\vec{K}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \frac{1}{N} \sum_{mn} \underbrace{\left\{ \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m}(t) e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle_T - \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m}(t) \rangle_T \langle e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle_T \right\}}_{\rightarrow 0 \text{ für } t \rightarrow \infty}$$

Da der Integrand von S_{inelast} für $t \rightarrow \infty$ verschwindet, enthält $S_{\text{inelast}}(\vec{K}, \omega)$ keine δ -Funktion $\sim \delta(\omega)$ mehr, beschreibt daher die inelastische Streuung (aber: i.a. ist $S_{\text{inelast}}(\vec{K}, \omega)$ auch für $\omega = 0$ ungleich 0)

b) Detailliertes Gleichgewicht (Beziehung zwischen Energiegewinn- und Energieverlustprozess)

$$\begin{aligned} S(\vec{K}, \omega) &= \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \frac{1}{N} \sum_{mn} \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m}(t) e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle_T \\ &= \frac{1}{N} \sum_{if} p_i(T) \left| \langle f | \sum_m e^{-i\vec{K}\vec{R}^m} | i \rangle \right|^2 \delta\left(\omega - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar}\right) \\ &\quad \text{mit } p_i(T) = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}} \end{aligned}$$

Wegen des Energiesatzes ist $\varepsilon_i = \varepsilon_f + \hbar\omega$, so dass $p_i(T)$ ersetzt werden kann durch $p_i(T) = p_f(T)e^{-\beta\hbar\omega}$. Ferner ist

$$\delta\left(\omega - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar}\right) = \delta\left(-\omega - \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_i}{\hbar}\right),$$

so dass

$$S(\vec{K}, \omega) = e^{-\beta\hbar\omega} \frac{1}{N} \sum_{if} p_f(T) \underbrace{\left| \langle f | \sum_m e^{-i\vec{K}\vec{R}^m} | i \rangle \right|^2}_{\langle i | \sum_m e^{+i\vec{K}\vec{R}^m} | f \rangle} \delta\left(-\omega - \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_i}{\hbar}\right) \\ \underbrace{\hspace{10em}}_{S(-\vec{K}, -\omega)}$$

Also:

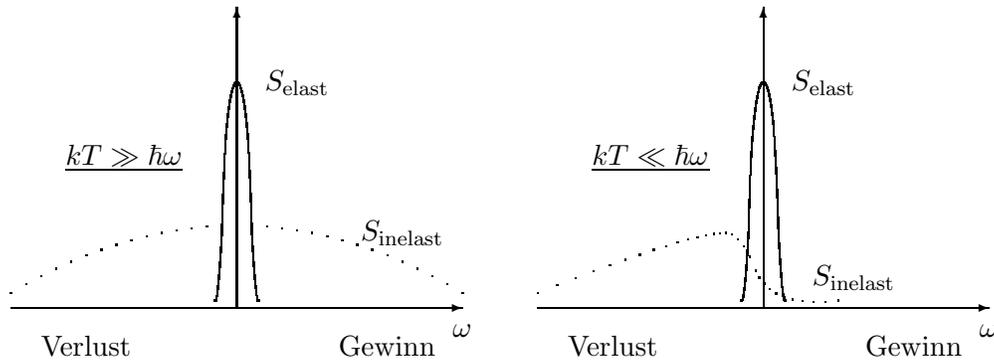
$$S(\vec{K}, \omega) = e^{-\beta\hbar\omega} S(-\vec{K}, -\omega)$$

Diese als detaillierte Gleichgewichtsbedingung bekannte Bedingung verknüpft die Energiegewinnprozesse des Neutrons ($\omega > 0$) mit den Energieverlustprozessen ($\omega < 0$). Demnach gilt für hohe Temperaturen

$$kT \gg \hbar\omega \quad S(\vec{K}, \omega) = S(-\vec{K}, -\omega)$$

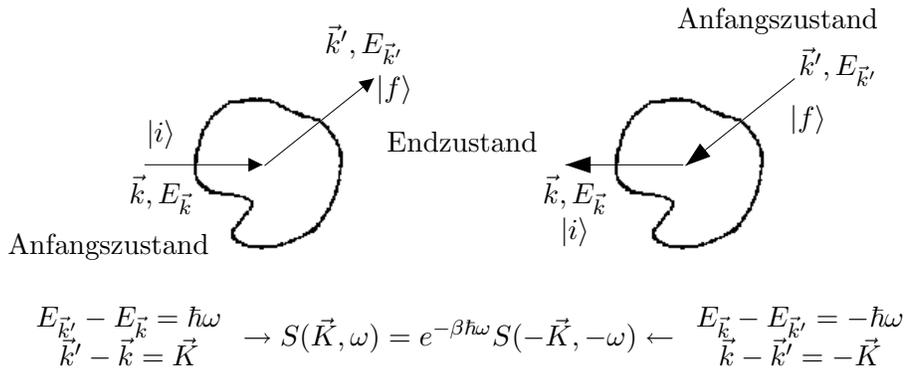
d.h. Energiegewinn- und -verlustprozesse sind gleich wahrscheinlich. Bei tiefen Temperaturen $kT \ll \hbar\omega$ kann das Neutron dagegen nur Energie verlieren, da der Festkörper im Grundzustand ist. Daher gilt

$$kT \ll \hbar\omega \quad S(\vec{K}, \omega) = 0 \text{ für } \omega > 0$$



Schematische Darstellung der Energiegewinn- und Energieverlustprozesse
(Annahme $S(\vec{K}, \omega) = S(-\vec{K}, \omega)$)

Zusammenhang zwischen detailliertem Gleichgewicht und Zeitinversion:



c) Summenregeln

$$\begin{aligned} \int d\omega S(\vec{K}, \omega) &= \int d\omega \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \frac{1}{N} \sum_{mn} \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle_T \\ &= \frac{1}{N} \sum_{mn} \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m(0)} e^{-\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle_T, \text{ da } \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} = \delta(t) \end{aligned}$$

Das Frequenzintegral von $S(\vec{K}, \omega)$ ist durch die gleichzeitige Korrelationsfunktion bestimmt.

Bei der Röntgen- und Elektronenstreuung ist $|\hbar\omega| \ll E_{\vec{k}}$ bzw. $E_{\vec{k}'}$. Daher ist in guter Näherung $k_i \cong k_f$. Der ω -integrierte Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int d\omega \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = Na^2 \int d\omega S(\vec{K}, \omega)$$

ist daher durch die gleichzeitige Korrelationsfunktion bestimmt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = a^2 \sum_{mn} \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n} \rangle_T = a^2 \sum_{mn} \langle e^{i\vec{K}(\vec{R}^m - \vec{R}^n)} \rangle_T$$

In Ermangelung einer hinreichenden Energieauflösung misst man diesen energieintegrierten Wirkungsquerschnitt i.a. bei der Röntgen- und Elektronenstreuung. Er erfordert die Berechnung des Formfaktors $S(\vec{K})$, für die elastische Streuung, der über die thermische Bewegung gemittelt wird. Für Flüssigkeiten und Gase ist diese Streuung daher in Wirklichkeit unelastisch; lediglich durch die Energieintegration erhält das Ergebnis die gleiche Form wie die elastische Streuung an einer "eingefrorenen" Flüssigkeit, z.B. einem amorphen Metall.

Also:

$$\int d\omega S(\vec{K}, \omega) \quad \text{mit} \quad S(\vec{K}) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_m e^{i\vec{K}\vec{R}^m} \right|^2 \right\rangle_T$$

mittlerer Energieverlust des Neutrons: $\langle \hbar\omega \rangle$

$$\begin{aligned} \underbrace{\int d\omega \hbar\omega S(\vec{K}, \omega)}_{\text{Energiegewinn des Neutrons}} &= \sum_{i,f} p_i(T) \left| \langle f | \sum_n e^{-i\vec{k}\vec{R}^n} | i \rangle \right|^2 \int d\omega \hbar\omega \delta\left(\omega - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar}\right) \\ &= \underbrace{\sum_{i,f} p_i(T) \left| \langle f | \sum_n e^{-i\vec{k}\vec{R}^n} | i \rangle \right|^2}_{\text{mittlerer Energieverlust des Targets}} (\varepsilon_i - \varepsilon_f) \end{aligned}$$

$$\text{Ergebnis: } \langle \hbar\omega \rangle = \frac{\int d\omega \hbar\omega S(\vec{K}, \omega)}{\int d\omega S(\vec{K}, \omega)} = -\frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M}$$

Interpretation: Impulsübertrag $-\hbar\vec{K}$ auf das Target.

Für ein freies, das vor der Streuung in Ruhe ist, bedeutet dieser Impulsübertrag einen Energieübertrag

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M}$$

Diese Rückstossenergie tritt als Energieverlust für das Neutron in Erscheinung. Das obige Ergebnis gilt jedoch allgemein, d.h. unabhängig von der Wechselwirkung der Targetatome miteinander.

7.3 Die Korrelationsfunktion $G(\vec{R}, t)$

zeitabhängige Paardichte

$$n_2(\vec{r}, t; \vec{r}', 0) = \left\langle \sum_{mn} \delta(\vec{r} - \vec{R}^m(t)) \delta(\vec{r}' - \vec{R}^n(0)) \right\rangle_T$$

Dies ist eine Verallgemeinerung der im vorigen Kapitel definierten Paardichte $n_2(\vec{r}, \vec{r}')$

$$n_2(\vec{r}, \vec{r}') = \left\langle \sum_{mn} \delta(\vec{r} - \vec{R}^m) \delta(\vec{r}' - \vec{R}^n) \right\rangle_T = n_2(\vec{r}, 0; \vec{r}', 0)$$

zeitabhängige Korrelationsfunktion $G(\vec{R}, t)$

$$G(\vec{R}, t) = \frac{1}{N} \int d\vec{r} \left\langle \sum_{mn} \delta(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}^m(t)) \delta(\vec{r} - \vec{R}^n(0)) \right\rangle_T$$

Zusammenhang mit $S(\vec{K}, \omega)$

$$\begin{aligned} S(\vec{K}, \omega) &= \int \frac{dt}{2\pi} e^{-\omega t} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{mn} e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \right\rangle_T \\ &= \int \frac{dt}{2\pi} e^{-\omega t} \int d\vec{R} e^{i\vec{K}\vec{R}} G(\vec{R}, t) \end{aligned}$$

Der dynamische Strukturfaktor ist die zeitliche und räumliche Fouriertransformation der Korrelationsfunktion $G(\vec{R}, t)$

$G(\vec{R}, t)$ ist im allgemeinen nicht reell, da die Operatoren $\vec{R}^m(t)$ und $\vec{R}^n(0)$ i.a. nicht vertauschbar sind. Letzteres, d.h. die Vertauschbarkeit, gilt nur im klassischen Grenzfall. $G(\vec{R}, t)$ kann dann in der folgenden Form geschrieben werden

$$G_{\text{klass}}(\vec{R}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{mn} \delta(\vec{R} - (\vec{R}^m(t) - \vec{R}^n(0))) \right\rangle_T = G_{\text{klass}}^*(\vec{R}, t)$$

Für den allgemeinen Fall folgt aus der Realität von $S(\vec{K}, \omega)$,

$$S(\vec{K}, \omega) = S^*(\vec{K}, \omega) \quad , \quad \text{dass } G(\vec{R}, t) = G^*(-\vec{R}, -t) \text{ gilt.}$$

Woraus im klassischen Grenzfall $G_{\text{klass}}(\vec{R}, t) = G_{\text{klass}}(-\vec{R}, -t)$ folgt.

Aus der Beziehung des detaillierten Gleichgewichts lässt sich eine interessante Relation zwischen Real- und Imaginärteil der Korrelationsfunktion $G(\vec{R}, t)$ ableiten, die als Fluktuation-Dissipationstheorem bekannt ist. Da $G(\vec{R}, t)$ die Fouriertransformierte von $S(\vec{K}, \omega)$ ist, gilt

$$\begin{aligned} G(\vec{R}, t) &= \int d\omega e^{i\omega t} \int \frac{d\vec{K}}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{K}\vec{R}} \underbrace{S(\vec{K}, \omega)}_{e^{-\beta\hbar\omega} S(-\vec{K}, -\omega)} \\ &= \int d\omega e^{i\omega(t+i\hbar\beta)} \int \frac{d\vec{K}}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{K}\vec{R}} S(-\vec{K}, -\omega) \\ &= \underbrace{\int d\omega' e^{-i\omega'(t+i\hbar\beta)} \int \frac{d\vec{K}'}{(2\pi)^3} e^{i\vec{K}'\vec{R}} S(\vec{K}', \omega')}_{G(-\vec{R}, -t-i\hbar\beta)} \end{aligned}$$

Mit Hilfe des Zeittranslationsoperator ($f(t + \tau) = e^{\tau\partial_t} f(t)$) folgt daraus:

$$G(\vec{R}, t) = e^{i\hbar\beta\partial_t} G(-\vec{R}, -t) = e^{i\hbar\beta\partial_t} G^*(\vec{R}, t)$$

und

$$G - G^* = \left(1 - e^{i\hbar\beta\partial_t}\right) G \quad , \quad G + G^* = \left(1 + e^{i\hbar\beta\partial_t}\right) G$$

$$\underbrace{\frac{G - G^*}{2i}}_{\text{Im } G(\vec{R}, t)} = \frac{1}{i} \frac{1 - e^{i\hbar\beta\partial_t}}{1 + e^{i\hbar\beta\partial_t}} \underbrace{\frac{1}{2} (1 + e^{i\hbar\beta\partial_t})}_{\text{Re } G(\vec{R}, t)} G$$

Ergebnis: Fluktuations-Dissipations Theorem

$$\text{Im } G(\vec{R}, t) = -\tan\left(\frac{\hbar\beta}{2}\partial_t\right)\text{Re } G(\vec{R}, t)$$

($\text{Re } G(\vec{R}, t)$ beschreibt die Fluktuationen, $\text{Im } G$ die Dissipation)

Bei der inkohärenten Neutronenstreuung benötigt man den inkohärenten dynamischen Strukturfaktor $S_{\text{ink}}(\vec{K}, \omega)$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} N (\bar{a}^2 - \bar{a}^2) S_{\text{ink}}(\vec{K}, \omega)$$

$$\text{mit } S_{\text{ink}}(\vec{K}, \omega) = \frac{1}{N} \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{R}^m(0)} \rangle$$

Er hängt offenbar nur von der Selbstkorrelation der Atome ab und ist die Fouriertransformierte der Selbstkorrelationsfunktion $G_s(\vec{R}, t)$

$$S_{\text{ink}}(\vec{K}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \int d\vec{R}, e^{i\vec{K}\vec{R}} G_s(\vec{R}, t)$$

$$\text{mit } G_s(\vec{R}, t) = \frac{1}{N} \int d\vec{r} \langle \sum_m \delta(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}^m(t)) \delta(\vec{r} - \vec{R}^m(0)) \rangle$$

Da auch $S_{\text{ink}}(\vec{K}, \omega)$ die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts erfüllt, gilt obiges Fluktuations-Dissipations Theorem auch für den Real- und Imaginärteil von $G_s(\vec{R}, t)$.

$G_s(\vec{R}, t)$ ist immer normiert:

$$\int d\vec{R} G_s(\vec{R}, t) = 1, \quad G_s(\vec{R}, 0) = \delta(\vec{R})$$

Da im klassischen Grenzfall $G_s(\vec{R}, t)$ positiv ist,

$$G_s(\vec{R}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_m \delta(\vec{R} - (\vec{R}^m(t) - \vec{R}^m(0))) \rangle \geq 0$$

kann man G_s in diesem Limes als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretieren, dass ein Teilchen im Zeitintervall t genau den Weg \vec{R} zurückgelegt hat.

7.4 Elastische Streuung und Debye-Waller-Faktor

Nach Kapitel 7.2a ist die elastische Streuung gegeben durch

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{\text{elast.}} = Na^2 S_{\text{elast}}(\vec{K}) \delta(\omega) \quad \text{mit} \quad S_{\text{elast}}(\vec{K}) = \frac{1}{N} \left| \langle \sum_m e^{i\vec{K}\vec{R}^m} \rangle_T \right|^2$$

Kristall : kleine Schwingungen \vec{u}^m um Gleichgewichtslage \vec{R}_0^m

$$\langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m} \rangle_T = e^{i\vec{K}\vec{R}_0^m} \langle e^{i\vec{K}\vec{u}^m} \rangle_T =: e^{i\vec{K}\vec{R}_0^m} e^{-W_{\vec{K}}}$$

Der so definierte Debye-Waller Faktor $e^{-W_{\vec{K}}}$ ist für Bravaisgitter unabhängig von \vec{m} und reell wegen der Inversionssymmetrie. Für die elastische Streuung erhält man daher:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = Na^2 e^{-W_{\vec{K}}} S_0(\vec{K}) \quad \text{mit} \quad S_0(\vec{K}) = \frac{1}{N} \left| \sum_m e^{i\vec{K}\vec{R}_0^m} \right|^2$$

Bis auf den Faktor $e^{-2W_{\vec{K}}}$ erhält man das gleiche Ergebnis wie beim starren idealen Gitter. Die thermische Ausdehnung, die auf anharmonische Prozessen beruht, führt zu einer T -abhängigen Verschiebung der Braggreflexe. Infolge der thermischen Bewegung wird die Intensität der Braggreflexe reduziert um den Debye-Waller Faktor $e^{-2W_{\vec{K}}}$.

Entwicklung für kleine \vec{u} :

$$e^{-W_{\vec{K}}} = \langle e^{i\vec{K}\vec{u}} \rangle_T = 1 + i\langle \vec{K}\vec{u} \rangle - \frac{1}{2}\langle (\vec{K}\cdot\vec{u})^2 \rangle - i\frac{1}{3!}\langle (\vec{R}\vec{u})^3 \rangle + \frac{1}{4!}\langle (\vec{R}\vec{u})^4 \rangle + \dots$$

Wegen der Inversionssymmetrie verschwinden die ungeraden Glieder und man erhält für kleine $\vec{K}\vec{u}$

$$e^{-W_{\vec{K}}} \cong 1 - \frac{1}{2}\langle (\vec{K}\vec{u})^2 \rangle_T \cong e^{-\frac{1}{2}\langle (\vec{K}\vec{u})^2 \rangle_T}$$

Ohne Beweis weisen wir darauf hin, dass das Ergebnis

$$e^{-W_{\vec{K}}} = e^{-\frac{1}{2}\langle (\vec{K}\vec{u})^2 \rangle_T}$$

exakt gültig ist im Rahmen der harmonischen Näherung, also auch für große Werte von $\langle (\vec{K}\vec{u})^2 \rangle_T$.

Der Debye-Waller Faktor wird also bestimmt durch das Auslenkungsquadrat in Richtung des \vec{K} -Vektors. Für kubische Symmetrie gilt

$$\langle (\vec{K}\vec{u})^2 \rangle = \frac{1}{3}\vec{K}^2 \langle \vec{u}^2 \rangle, \quad \text{d.h.} \quad W_{\vec{K}} = -\frac{1}{6}\vec{K}^2 \langle \vec{u}^2 \rangle$$

Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, ist das thermische Auslenkungsquadrat gegeben durch

$$\langle \vec{u}^2 \rangle_T = 3 \int d\omega \frac{\varepsilon(\omega)}{M\omega^2} Z(\omega)$$

wobei $Z(\omega)$ das Frequenzspektrum darstellt ($\int d\omega Z(\omega) = 1$).

Für hohe Temperaturen $kT \geq \hbar\omega_D$ gilt daher

$$\langle \vec{u}^2 \rangle = 3 \frac{kT}{M} \langle \frac{1}{\omega^2} \rangle \quad \text{mit} \quad \langle \frac{1}{\omega^2} \rangle = \int d\omega \frac{1}{\omega^2} Z(\omega)$$

während die Nullpunktschwankungen für $T = 0$ gegeben sind durch

$$\langle \vec{u}^2 \rangle = 3 \frac{\hbar}{2M} \langle \frac{1}{\omega} \rangle \quad \text{mit} \quad \langle \frac{1}{\omega} \rangle = \int d\omega \frac{1}{\omega} Z(\omega)$$

Zum Beispiel erhält man für ein Debyespektrum

$$\langle \vec{u}^2 \rangle = \begin{cases} 9 \frac{kT}{M\omega_D^2} & \text{für } kT \geq \hbar\omega_D = k\Theta_D \\ 9 \frac{\hbar}{4M\omega_D} = 9 \frac{k\Theta_D}{4M\omega_D^2} & \text{für } T \ll \Theta_D \end{cases} \quad Z_D(\omega) = \begin{cases} 3 \frac{\omega^2}{\omega_D^3} & , \quad \omega < \omega_D \\ 0 & , \quad \omega > \omega_D \end{cases}$$

Bei der Debyetemperatur sind die thermischen Auslenkungsquadrate um etwa einen Faktor 4 größer als bei $T = 0$.

Beispiel: Debye-Waller Faktor von Al ($\Theta_D \approx 400K$) ($h\nu_R = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$).

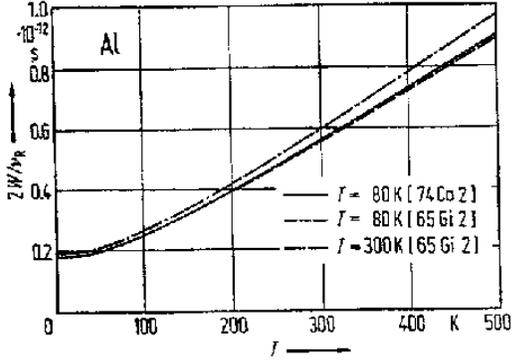


Fig. 7. Al. Debye-Waller exponent $2W$ divided by the recoil frequency of the free ion, ν_R , calculated from the spectra of Figs. 3 Al and 4 Al.

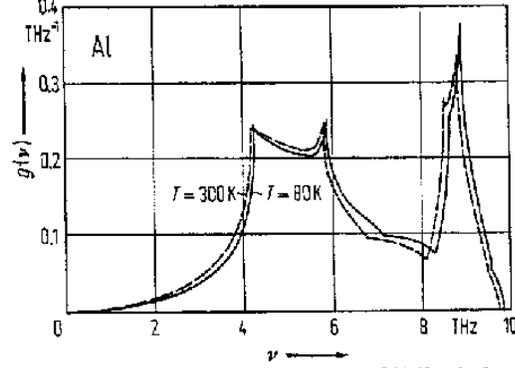


Fig. 4. Al. Phonon spectrum at 80 K and 300 K calculated from eighth neighbour Born-von Karman models fitted to elastic constants and symmetry phonons (Table 3 Al [65Gi2]).

7.5 Inelastische Phononenstreuung

Inelastischer Wirkungsquerschnitt

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{\text{inelast}} = \frac{k_f}{k_i} a^2 \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \sum_{mn} \left\{ \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle_T - \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m} \rangle_T \langle e^{-i\vec{K}\vec{R}^n} \rangle_T \right\}$$

kleine Schwingungen im Kristall: $\vec{R}^m(t) = \vec{R}_0^m + \vec{u}^m(t)$

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{\text{inelast}} = \frac{k_f}{k_i} a^2 \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \sum_{mn} e^{i\vec{K}(\vec{R}_0^m - \vec{R}_0^n)} \left\{ \langle e^{i\vec{K}\vec{u}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{u}^n(0)} \rangle_T \langle e^{i\vec{K}\vec{u}^m} \rangle_T \langle e^{-i\vec{K}\vec{u}^n} \rangle_T \right\}$$

Entwicklung für kleine $\vec{K}\vec{u}^m$ bzw. $\vec{K}\vec{u}^n$

$$\langle e^{i\vec{K}\vec{u}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{u}^n(0)} \rangle_T \langle e^{i\vec{K}\vec{u}^m} \rangle_T \langle e^{-i\vec{K}\vec{u}^n} \rangle_T \cong \langle \vec{K}\vec{u}^m(t) \vec{K}\vec{u}^n(0) \rangle_T$$

da lineare Glieder $\langle \vec{K}\vec{u}^m \rangle$ und die quadratischen Glieder $\langle (\vec{K}\vec{u}^m)^2 \rangle$ sich wegheben.

Also:

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{\text{inelast}} = \frac{k_f}{k_i} a^2 \sum_{mn} e^{i\vec{K}(\vec{R}_0^m - \vec{R}_0^n)} \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \langle \vec{K}\vec{u}^m(t) \vec{K}\vec{u}^n(0) \rangle_T$$

In dieser sogenannten Ein-Phonon-Näherung wird die inelastische Streuung durch die Korrelationsfunktion der Auslenkungen $\langle u_i^m(t) u_j^n(0) \rangle_T$ bestimmt, bzw. durch die zeitliche und räumliche Fouriertransformierte dieser Korrelationen. Diese werden im folgenden berechnet (ganz analog zum linearen Oszillator $\langle x(t)c(0) \rangle$). Wie bereits besprochen, zerlegen wir die

Auslenkungen $u_i^m(t) = \sqrt{M^m} s_i^m(t)$ nach Eigenfunktionen $s_i^m(\alpha)$ der dynamischen Matrix D mit den Eigenwerten ω_α^2 .

$$u_i^m(t) = \frac{1}{\sqrt{M^m}} s_i^m(t) = \frac{1}{\sqrt{M^m}} \sum_{\alpha} A_{\alpha}(t) s_i^m(\alpha)$$

Die Normalkoordinaten $A_{\alpha}(t)$ beschreiben die Freiheitsgrade der entkoppelten, unabhängigen Oszillatoren. Wir zerlegen $A_{\alpha}(t)$ nach Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$a_{\alpha}(t) = a_{\alpha}(0) e^{-i\omega_{\alpha} t} \quad \text{und} \quad a_{\alpha} + (t) a_{\alpha} + (t) e^{+i\omega_{\alpha} t}$$

$$u_i^m(t) = \frac{1}{\sqrt{M^m}} \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\alpha}}} (a_{\alpha} e^{-i\omega_{\alpha} t} + a_{\alpha} + e^{i\omega_{\alpha} t}) s_i^m(\alpha) \quad , \quad a_{\alpha} = a_{\alpha}(0)$$

Damit erhält man für die Korrelationsfunktion: da $u_j^n(0) = u_j^{+n}(0)$ ist, kann man o.E.d.A. $s_j^n(\alpha)$ und $s_j^{n*}(\alpha)$ ersetzen.

$$\langle u_i^m(t) u_j^n(0) \rangle_T = \sum_{\alpha\beta} s_i^m(\alpha) s_j^{n*}(\beta) \left(\frac{\hbar^2}{M^m M^n 4\omega_{\alpha}\omega_{\beta}} \right)^{1/2} \langle (a_{\alpha} e^{-i\omega_{\alpha} t} + a_{\alpha}^{+} e^{i\omega_{\alpha} t}) (a_{\beta} + a_{\beta}^{+}) \rangle$$

Wegen $\langle a_{\alpha} a_{\beta} \rangle_T = 0$, $\langle a_{\alpha}^{+} a_{\beta}^{+} \rangle_T = 0$ und $\langle a_{\alpha}^{+} a_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} n(\omega_{\alpha})$, $\langle a_{\alpha} a_{\beta}^{+} \rangle = \delta_{\alpha\beta} + \langle a_{\beta}^{+} a_{\alpha} \rangle = \delta_{\alpha\beta} (1 + n(\omega_{\alpha}))$ erhält man schließlich

$$\langle u_i^m(t) u_j^n(0) \rangle_T = \sum_{\alpha} \frac{s_i^m(\alpha) s_j^{n*}(\alpha)}{\sqrt{M^m M^n}} \frac{\hbar}{2\omega_{\alpha}} (n(\omega_{\alpha}) e^{i\omega_{\alpha} t} + (n(\omega_{\alpha}) + 1) e^{-i\omega_{\alpha} t})$$

Die zeitliche Fouriertransformation ergibt

$$\int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \langle u_i^m(t) u_j^n(0) \rangle = \sum_{\alpha} \frac{s_i^m(\alpha) s_j^{n*}(\alpha)}{\sqrt{M^m M^n}} \frac{\hbar}{2\omega_{\alpha}} \left(\underbrace{n(\omega_{\alpha}) \delta(\omega - \omega_{\alpha})}_{\text{Energiegewinn}} + \underbrace{(n(\omega_{\alpha}) + 1) \delta(\omega + \omega_{\alpha})}_{\text{Energieverlust}} \right)$$

Der erste Term entspricht einem Energiegewinn $E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}} = \hbar\omega_{\alpha} > 0$ des Neutrons bei der Streuung, der zweite Term einen Energieverlust $E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}} = -\hbar\omega_{\alpha} < 0$.

Im folgenden beschränken wir uns auf Bravaisgitter

$$\alpha \rightarrow (\vec{k}\sigma) \quad \omega_{\alpha} = \Omega_{\alpha}(\vec{k}) \quad , \quad s_i^{\vec{m}}(\alpha) = P_i^{\sigma}(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{V_{BZ}}} e^{i\vec{k}\vec{R}_0^{\vec{m}}} \quad , \quad M^m = M$$

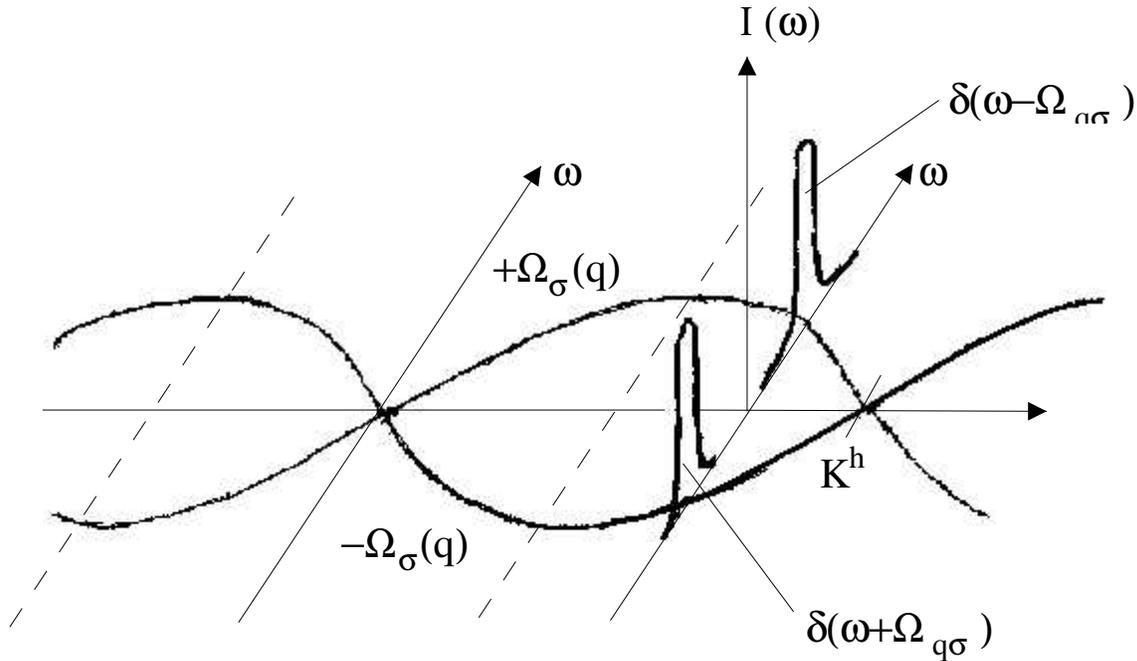
$$\begin{aligned} \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \langle u_i^{\vec{m}}(t) u_j^{\vec{n}}(0) \rangle &= \sum_{\sigma} \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} d\vec{k} P_i^{\sigma}(\vec{k}) P_j^{*\sigma}(\vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{R}_0^{\vec{m}} - \vec{R}_0^{\vec{n}})} \\ &\cdot \frac{\hbar}{2M\Omega_{\sigma}(\vec{k})} \{ n(\Omega_{\vec{k}\sigma}) \delta(\omega - \Omega_{\vec{k}\sigma}) + (1 + n_{\vec{k}\sigma}) \delta(\omega + \Omega_{\vec{k}\sigma}) \} \end{aligned} \quad (7.1)$$

Nach Ausführung der Fourierreihe ($\vec{R}_0^{\vec{m}'} = \vec{R}_0^{\vec{m}} - \vec{R}_0^{\vec{n}}$)

$$\frac{1}{V_{BZ}} \sum_{\vec{m}'} e^{i(\vec{K} - \vec{k})\vec{R}_0^{\vec{m}'}} = \sum_{\vec{h}} \delta(\vec{K} - \vec{k} - \vec{K}^{\vec{h}})$$

kann die Integration über \vec{k} ausgeführt werden. man erhält nur Beiträge für solche $\vec{k} = \vec{q}$ in der 1. BZ., die die Bedingung $\vec{K} - \vec{K}^h = \vec{q}$, \vec{q} in 1. BZ. erfüllen. Das endgültige Ergebnis lautet:

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{1 \text{ Phonon}} = \frac{k_f}{k_i} a^2 \frac{\hbar}{2M} \sum_{\sigma=1}^3 \frac{|\vec{K} \vec{P}^\sigma(\vec{q})|^2}{\Omega_\sigma(\vec{q})} \{ n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) \delta(\omega - \Omega_{\vec{q}\sigma}) + (n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) + 1) \delta(\omega + \Omega_{\vec{q}\sigma}) \}$$



In der $\omega - K$ Ebene erhält man für die 1-Phononen-Streuung δ -Funktionsartige Intensitäten längs den Phononenlinien $\omega = \pm \Omega_\sigma(\vec{q})$.

Dabei haben die Energiegewinnprozesse einen thermischen Faktor $n(\Omega_{\vec{q}\sigma})$, so dass sie bei tiefen Temperaturen verschwinden, während die Energieverlustprozesse den Faktor $(n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) + 1)$ enthalten und daher auch bei tiefen Temperaturen, sozusagen "spontan", möglich sind. Bei hohen Temperaturen sind beide gleich. Die Intensität der 1-Phonon-Linien ist am größten (divergiert) in der Nähe von Braggreflexen ($\vec{K} = \vec{K}^h + \vec{q} \approx \vec{K}^h$), da dort $\Omega_\sigma(\vec{q}) \rightarrow 0$ strebt. Am Ursprung ($\vec{K} = \vec{q} \approx 0$) ist die Intensität immer endlich.

Mehrphononenprozesse zeigen keine ausgeprägte Struktur im $\omega - \vec{K}$ Raum. Die δ -Funktionsartigen Beiträge der 1-Phonon-Streuung lassen sich daher auch bei starken Mehrphononenbeiträgen leicht identifizieren.

Phononendispersionskurven, die auf diese Art gewonnen werden, sind schon im Kapitel "Phononen in 3D-Gittern" vorgestellt worden.

Inkohärente 1-Phononstreuung : Für die inkohärente Streuung ist nur die Selbstkorrelation $\langle (\vec{K}\vec{u}^m(t))\vec{K}\vec{u}^m(0) \rangle_T$ ausschlaggebend

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{1\text{-Phonon}}^{\text{inkoh}} &= \frac{k_f}{k_i} (\bar{a}^2 - \bar{a}^2) \sum_m \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \langle \vec{K}\vec{u}^m(t) \vec{K}\vec{u}^m(0) \rangle_T \\ &= \frac{k_f}{k_i} (\bar{a}^2 - \bar{a}^2) \sum_{m,\alpha} \left| \vec{K}\vec{s}^m(\alpha) \right|^2 \frac{\hbar}{2M^m\omega_\alpha} (n(\omega_\alpha)\delta(\omega - \omega_\alpha) + (n(\omega_\alpha) + 1)\delta(\omega + \omega_\alpha)) \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist sehr verwandt mit der in Kapitel "Kleine Schwingungen eines Clusters" eingeführten Zustandsdichte. Für ein Bravaisgitter erhält man

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{1\text{-Phonon}}^{\text{inkoh}} = \frac{k_f}{k_i} (\bar{a}^2 - \bar{a}^2) \frac{\hbar}{2M} NK^2 \frac{Z(|\omega|)}{\omega} \cdot \begin{cases} n(\omega) & \text{für } \omega > 0 \\ n(|\omega|) + 1 & \text{für } \omega < 0 \end{cases}$$

Berücksichtigt man, dass $n(\omega) = -1(-\omega) - 1$, so kann man dies auch schreiben als (für $\omega > 0$ oder < 0):

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{1\text{-Phonon}}^{\text{inkoh}} = \frac{k_f}{k_i} (\bar{a}^2 - \bar{a}^2) \frac{\hbar}{2M} NK^2 Z(|\omega|) \frac{n(\omega)}{\omega}$$

Mittels inkohärenter Neutronenstreuung kann man direkt das Spektrum $Z(|\omega|)$ messen. Leider ist dies nur für wenige Substanzen möglich.

Beispiel: Vanadium $\frac{\sigma_{\text{coh}}}{\sigma_{\text{inc}}} = 0.008$

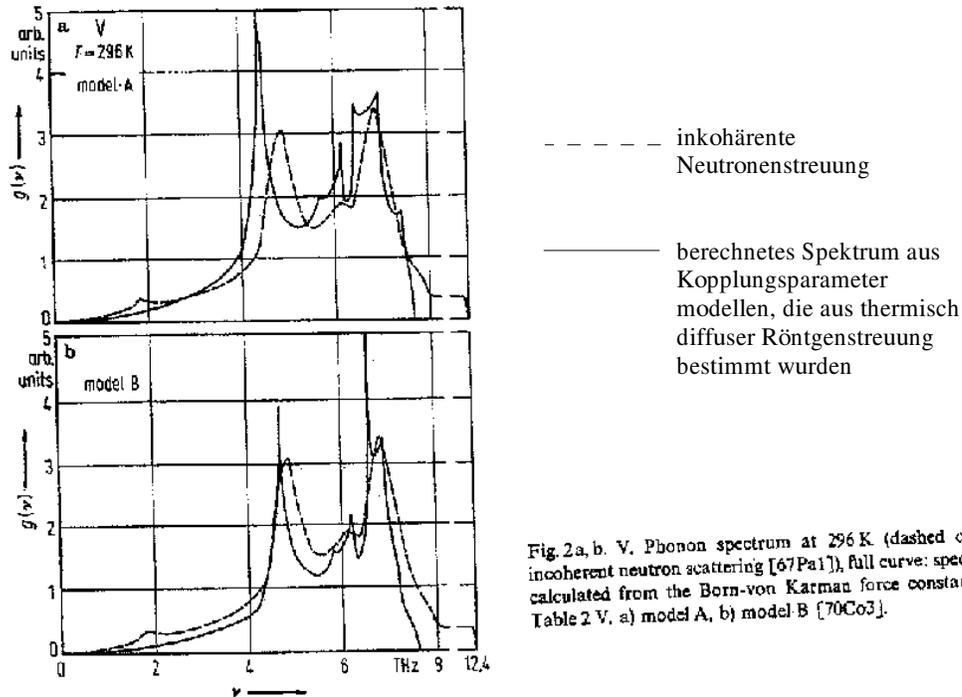


Fig. 2a, b. V. Phonon spectrum at 296 K (dashed curve incoherent neutron scattering [67Pa1]), full curve: spectrum calculated from the Born-von Karman force constants of Table 2 V. a) model A, b) model B [70Co3].

Röntgen- und Elektronenstreuung:

Man misst i.a. den energieintegrierten Wirkungsquerschnitt. Wegen $k_i \cong k_f$ gilt

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{1 \text{ Phonon}} &= \int d\omega \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \cong a^2 \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{\sigma} \frac{|\vec{K} \vec{P}^{\sigma}(\vec{q})|^2}{\Omega_{\sigma}(\vec{q})} (2n(\Omega_{\sigma}(\vec{q})) + 1) \\ &\cong a^2 \frac{\hbar^2}{M} \sum_{\sigma} \frac{|\vec{K} \vec{P}^{\sigma}(\vec{q})|^2}{\Omega_{\sigma}(\vec{q})} kT \text{ für } T \geq \Theta_D \end{aligned}$$

Diese sogenannte thermisch diffuse Streuung ist für hohe Temperaturen proportional zu kT und divergiert in der Nähe von Braggreflexen wie $\frac{1}{q^2}$. Auch sie erlaubt im Prinzip eine Bestimmung der Phonondispersion. Allerdings sind hier explizite Korrekturen für Mehrphononenbeiträge wichtig.

Literatur zur Neutronenstreuung :

W. Marschall, S.W. Lovesey, Theory of Thermal neutron Scattering (Clarendon Press, Oxford 1971)

S.W. Lovesey, Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol1, Vol2 (Magnetic Scattering) Clarendon Press, Oxford 1984

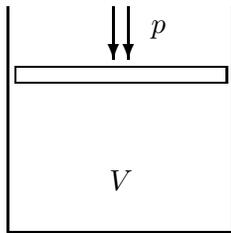
Kapitel 8

Thermische Eigenschaften und anharmonische Effekte

8.1 Exkurs über die freie Energie

Die freie Energie $F(T, V, N)$ von Gasen und Flüssigkeiten hängt von den “natürlichen“ Variablen Temperatur T , Volumen V und Teilchenzahl N ab. Im folgenden wird N als konstant angenommen und diese Abhängigkeit nicht weiter diskutiert. Die differentielle Änderung dF ist gegeben durch

$$dF = -SdT - pdV$$



S = Entropie, p = Druck

$-pdV$ ist die am System geleistete isotherme Arbeit

$$S = - \left. \frac{\partial F(T, V)}{\partial T} \right|_V, \quad p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$$

Die zweite Gleichung $p(T, V) = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$ bezeichnet man als thermische Zustandsgleichung, da sie bei bekanntem $F(T, V)$ den Druck $p = p(T, V)$ als Funktion von Temperatur und Volumen liefert.

Die innere Energie $E = F + TS$ liefert den Zugang zu den kalorischen Eigenschaften (d.h. spezifische Wärme)

$$E(T, V) = F(T, V) - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

Die spezifische Wärme $c_V(T)$ bei konstantem Volumen ist gegeben durch

$$c_V(T) = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = -T^2 \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad \text{kalorische Zustandsgleichung}$$

andere 2. Ableitungen von $F(T, V)$:

isotherme Kompressibilität :

$$\kappa_T = -V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = V \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_T \quad \text{2. Ableitungen nach } V$$

thermische Ausdehnung :

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

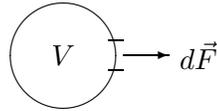
$$dp(T, V) = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T dV = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} dT - \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} dV$$

Im Fall $dp = 0$ erhält man für die thermische Ausdehnung

$$\alpha_p = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} / \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \quad \text{gemischte 2. Abl. von } F$$

Bei einem Kristall entspricht der Vorgabe des Volumens V die Vorgabe einer bestimmten Kristallstruktur, die durch die Matrix A_{ij} bestimmt ist, beziehungsweise die Vorgabe einer homogenen Verformung ε_{ij} . Die am Kristall geleistete Arbeit ist dann gegeben durch

$$\delta A = \int_V d\vec{r} \sum_{ij} \sigma_{ij}(\vec{r}) \delta \varepsilon_{ij}(\vec{r}) \cong V \sum_{ij} \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} \quad \text{für homogene Verform. } \varepsilon_{ij}$$



$$\begin{aligned} \delta A &= \int_F d\vec{K} \delta \vec{u} = \sum_{ij} \int_F dF_j \sigma_{ij} \delta u_i \\ &= \int_V d\vec{r} \sum_{ij} \partial_{r_j} (\sigma_{ij} \delta u_i) = \int_V d\vec{r} \sum_{ij} \sigma_{ij} \underbrace{\delta(\partial_j u_i)}_{\rightarrow \delta \varepsilon_{ij}} \end{aligned}$$

(da $\text{div } \sigma = 0$)

Bei einer reinen Kompression ist $\sigma_{ij} = -p \delta_{ij}$. Ferner ist $V \sum_i \delta \varepsilon_{ij}$ die Volumenänderung δV , so dass sich in diesem Fall das vertraute Ergebnis $\delta A = -p \delta V$ ergibt.

Die statistische Mechanik erlaubt die Berechnung der freien Energie F aus den mikroskopischen Wechselwirkungen der Teilchen. Das zentrale Ergebnis ist

$$F(T, V) = -kT \ln Z(T, V) \quad , \quad Z = \text{kanonische Zustandssumme bzw. -integral}$$

Bei klassischer Mechanik ergibt sich die Zustandssumme Z als ein Integral über den $6N$ -dimensionalen Γ -Raum.

$$Z = \int d\Gamma e^{-\beta H(V)} = Z(T, V) \quad , \quad (\beta = \frac{1}{kT})$$

$$d\Gamma = d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N$$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2M_i} + \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \Phi_{\text{Wand}}(V) = H(V)$$

“Wandpotential“ definiert Volumen V (z.B. Kasten mit unendlich hohen Wänden)

$$W(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) d\Gamma = e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{Z}$$

Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion für Orte $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N$ und Impulse $\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N$.

In der Quantentheorie ist die Zustandssumme eine Summe über alle Eigenzustände $|\alpha\rangle$ des Hamiltonoperators

$$Z(T, V) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}(V)} = \text{Spur } e^{-\beta H(V)}$$

Eigenwerte von H : $H|\alpha\rangle = E_{\alpha}|\alpha\rangle$

Für die innere Energie $E = F_T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$ erhält man mit obigem Ergebnis für $F = -kT \ln Z$

$$E = kT^2 \partial_T \ln Z(T, V) = -\partial_{\beta} \ln Z \quad \text{kaler. Zustandsgleichung}$$

$$E = \langle H \rangle = \begin{cases} \int d\Gamma H \frac{e^{-\beta H}}{Z} & \text{klassische Mechanik} \\ \text{Spur } H \frac{e^{-\beta H}}{Z} & \text{Quantenmechanik} \end{cases}$$

Die statistische Mechanik liefert die innere Energie als den Erwartungswert der Hamiltonfunktion über ein kanonisches Ensemble.

spezifische Wärme c_V :

$$c_V(T) = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{kT^2} \underbrace{\{ \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \}}_{\text{Energieschankung}}$$

thermische Zustandsgleichung:

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{\partial}{\partial V} kT \ln Z = - \frac{1}{Z} \int \frac{\partial H}{\partial V} e^{-\beta H} d\Gamma = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$$

8.2 Freie Energie des harmonischen Festkörpers

Bei der harmonischen Näherung gehen wir aus vom Minimum der potentiellen Energie Φ . Die Gitterstruktur, die durch die Matrix A_{ij} beschrieben ist, wird im Gleichgewicht bestimmt durch die Forderung, dass die Energie $E_Z(\mathbf{A})$ pro Einheitszelle minimal ist.

$$\partial_{A_{ij}} E_Z(\mathbf{A}) = 0$$

Die so erhaltene Gittermatrix \mathbf{A}_0 ist unabhängig von der Temperatur. Zur Beschreibung kleiner Verschiebungen $\vec{u}^{\vec{m}}$ aus den n Gleichgewichtslagen $\vec{R}_0^{\vec{m}} = \mathbf{A}_0 \cdot \vec{m}$ entwickeln wir in harmonischer Näherung die potentielle Energie bis zu quadratischen Glieder in $\vec{u}^{\vec{m}}$. In symbolischer Schreibweise erhalten wir mit der Matrix $\Phi^{(2)}$ der Kopplungsparameter zweiter Ordnung.

$$\Phi \cong N E_Z(\mathbf{A}_0) \cdot \frac{1}{2} \Phi^{(2)}(\mathbf{A}_0) \vec{u} \vec{u}$$

Hier lassen wir außer dynamischen Verschiebungen \vec{u}_{dyn} auch statische Verschiebungen \vec{u}_{stat} zu, die den Übergang von der Gleichgewichtsstruktur \mathbf{A}_0 zu einer verformten Struktur \mathbf{A} beschreiben:

$$\vec{u} = \vec{u}_{\text{dyn}} + \vec{u}_{\text{stat}} \quad , \quad \vec{u}_{\text{stat}}^{\vec{m}} = \varepsilon \vec{R}_0^{\vec{m}} = (\mathbf{A} - \mathbf{A}_0) \vec{m}$$

Die potentielle Energie Φ ist additiv in beiden Komponenten

$$\Phi \cong \underbrace{NE_Z(\mathbf{A}_0) + \frac{1}{2} \Phi^{(2)}(\mathbf{A}_0) \vec{u}_{\text{stat}} \vec{u}_{\text{stat}} + \frac{1}{2} \Phi^{(2)}(\mathbf{A}_0) \vec{u}_{\text{dyn}} \vec{u}_{\text{dyn}}}_{\Phi_{\text{elast}}(\mathbf{A})}$$

da das gemischte Glied wegen der Translations- und Inversionssymmetrie verschwindet:

$$\Phi^{(2)} \vec{u}_{\text{stat}} \vec{u}_{\text{dyn}} = 0 \quad , \quad \text{da} \quad \sum_n \Phi_{ij}^{mn} X_k^n = \sum_n \Phi_{ij}^{(\vec{m}-\vec{n})} X_k^{\vec{n}} = 0$$

$$\text{wegen} \quad \sum_{\vec{h}} \Phi_{ij}^{(\vec{h})} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{\vec{h}} \Phi_{ij}^{(\vec{h})} X_k^{\vec{h}} = 0$$

Der Hamiltonoperator H besteht dann aus der elastischen Energie $\Phi_{\text{elast}}(\mathbf{A})$ und einem Hamiltonoperator H_s für die Schwingungen, der unabhängig von der Verformung $\mathbf{A} - \mathbf{A}_0$ ist.

$$H = \Phi_{\text{elast}}(\mathbf{A}) + H_s \quad \text{mit} \quad H_s = H_{\text{kinetisch}} + \frac{1}{2} \Phi^{(2)}(\mathbf{A}_0) \vec{u}_{\text{dyn}} \vec{u}_{\text{dyn}}$$

Für die freie Energie $F(T, \mathbf{A})$ des Kristalls erhält man in harmonischer Näherung

$$F = -kT \ln \text{Spur} e^{-\beta H}$$

$$\begin{aligned} F(T, \mathbf{A}) &= \Phi_{\text{elast}}(\mathbf{A}) - kT \ln \text{Spur} e^{-\beta H_s} \\ &= F_{\text{elast}}(\mathbf{A}) + F_s(T) \end{aligned}$$

Für einen ideal harmonischen Festkörper separiert also die freie Energie in einen elastischen Anteil $F_{\text{elast}}(\mathbf{A})$, der unabhängig von der Temperatur ist, und in einem rein T -abhängigen Schwingungsanteil $F_s(T)$. Da die gemischten 2. Ableitungen $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial A_{ij}}$ verschwinden, bedingt dies sofoert, dass ein solch harmonischer Kristall keine thermische Ausdehnung zeigt.

Aus der thermischen Zustandsgleichung

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_T = \frac{1}{V} \frac{\partial F_{\text{elast}}(\mathbf{A})}{\partial \varepsilon_{ij}} = \sum_{kl} c_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

folgt, dass die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die elastischen Konstanten c_{ijkl} , unabhängig von der Temperatur sind.

Die Gleichgewichtsbedingung (spannungsfreier Zustand $\sigma_{ij} = 0$) ist $\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} = 0$ bzw. $\frac{\partial F}{\partial A_{ij}} = 0$. Wegen $\frac{\partial F}{\partial A_{ij}} = \frac{\partial \Phi_{\text{elast}}}{\partial A_{ij}}$ ist dies identisch mit dem Minimum der potentiellen Energie. Wie im Kapitel "Gitter im Gleichgewicht" angenommen, kann die Gleichgewichtsstruktur in der harmonischen Näherung aus dem Minimum der potentiellen Energie (anstelle der freien Energie) berechnet werden.

Die kalorischen Eigenschaften sind unabhängig von \mathbf{A} bzw. der Deformation ε_{ij} . Die innere

Energie $E(T, \mathbf{A})$ separiert ebenso wie $F(T, \mathbf{A})$ in einem elastischen und einen T -abhängigen Beitrag:

$$E(T, \mathbf{A}) = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{\mathbf{A}} = \underbrace{\Phi_{\text{elast}}(\mathbf{A})}_{E_{\text{elast}}(\mathbf{A})} + \underbrace{F_s - T \frac{\partial F_s}{\partial T}}_{E_s(T)}$$

Der Schwingungsanteil $E_s(T)$ ist bereits von uns berechnet worden

$$E_s(T) = \int d\omega Z(\omega) \varepsilon(\omega, T) = 3N \int d\omega Z(\omega) \varepsilon(\omega, T)$$

$$\text{mit } \varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \approx \begin{cases} kT & \text{für } kT \geq \hbar\omega \\ \frac{\hbar\omega}{2} & \text{für } kT \ll \hbar\omega \end{cases}$$

$$\text{und } Z(\omega) = 3N Z(\omega), \quad \int Z(\omega) d\omega = 1 \quad \text{Schwingungsspektrum}$$

Analog kann man auch den Schwingungsanteil der freien Energie berechnen

$$F_s(T) = 3N \int d\omega Z(\omega) \varphi(\omega, T) \quad \text{mit } \varphi(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

Dies folgt aus $\varepsilon(\omega, T) = \varphi - T \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ (in Analogie zu $E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$).

Die spezifische Wärme

$$c_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{dE_s(T)}{dT}$$

ist unabhängig von \mathbf{A} bzw. dem Volumen V . Deswegen sind c_p und c_V identisch. Die spezifische Wärme ist allein durch das Schwingungsspektrum bzw. die Kopplungsparameter $\Phi^{(2)}(\mathbf{A}_0)$ bestimmt.

hohe Temperaturen : $\varepsilon(\omega, T) \cong kT \left\{ 1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \dots \right\}$

$$E_s(T) \cong 3N \int d\omega Z(\omega) kT \left\{ 1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \dots \right\}$$

$$\cong 3NkT \left\{ 1 + \frac{1}{12} \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{(kT)^2} + \dots \right\}$$

$$\text{mit } \bar{\omega}^2 = \frac{1}{3N} \sum_{mi} \frac{1}{M^m} \Phi_{ii}^{mm} = \omega_E^2 \quad \text{Einsteinfrequenz}$$

$$c(T) \cong 3Nk \left\{ 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega_E}{kT} \right)^2 + \frac{\hbar^4 \bar{\omega}^4}{(kT)^4} - + \dots \right\}$$

tiefe Temperaturen : nur kleine Frequenzen wichtig

$$Z(\omega) \cong 3 \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \quad (\text{Debyespektrum})$$

$$E_s(T) = E_s(0) + 3N \int d\omega \underbrace{Z(\omega)}_{\approx 3 \frac{\omega^2}{\omega_D^3}} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad \hbar\omega_D = k\Theta_D$$

$$\cong E_s(0) + 3N \frac{\pi^4}{5} \frac{(kT)^4}{(k\Theta_D)^3}, \quad \text{da } \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

$$c(T) = 3N \frac{4\pi^4}{5} k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

mittlere Temperaturen : Hier führt man meist das Debyespektrum mit einer Temperaturabhängigen Debyetemperatur $\Theta_D(T)$ ein, die so bestimmt wird, dass man die richtige spezifische Wärme erhält, d.h.

$$\int Z(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \equiv \int d\omega Z_D(\omega, \Theta_D(T)) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

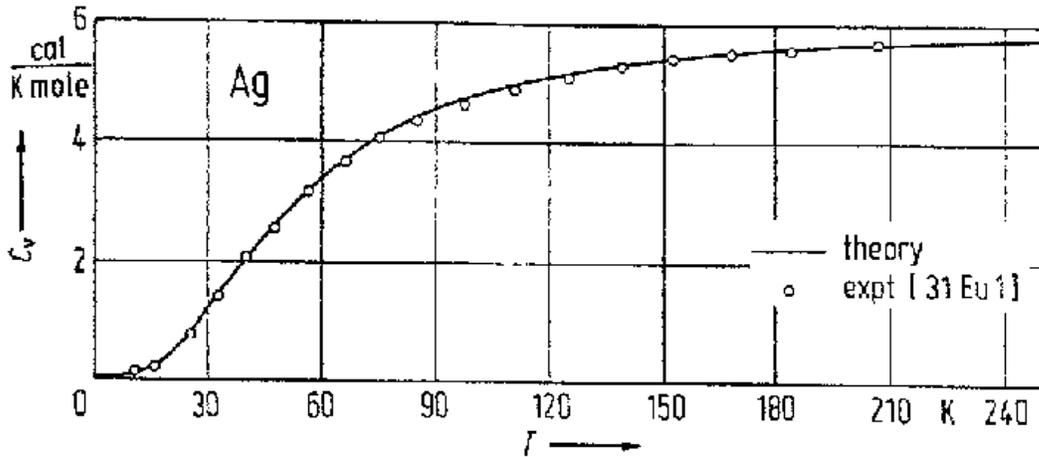


Fig. 7. Ag. Specific heat C_v calculated from the 3rd neighbour Born-v. Karman model by [72Dr1] compared with experimental values.

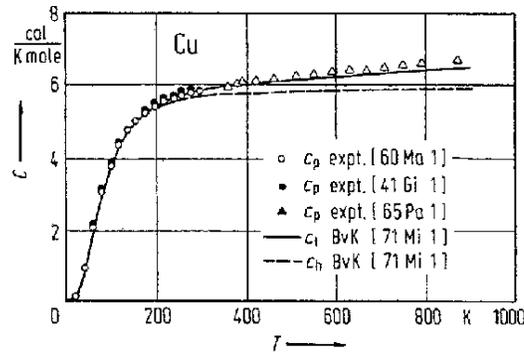


Fig. 9. Cu. Specific heat, calculated to lowest order in the phonon anharmonicity (C_p specific heat at constant pressure, C_1 total lattice specific heat, C_h harmonic lattice specific heat) according to [71Mi1].

(Abweichung vom klassischen Wert $\frac{6\text{cal}}{\text{K mol}}$ für hohe Temperaturen auf Grund anharmonischer Prozesse)

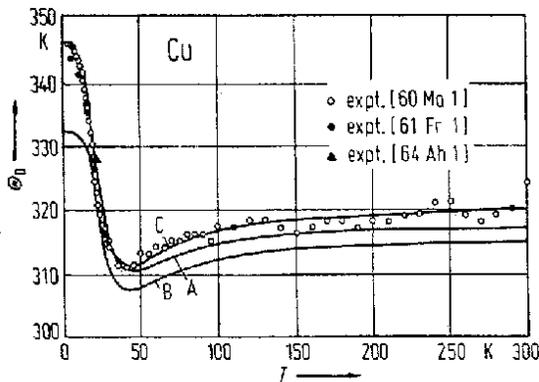


Fig. 7. Cu. Comparison of the calculated Debye temperatures $\Theta_D(T)$ with experiments. Curve A and B refer to the spectra for 49 K and 298 K [67Ni1]. Curve C represents the results for the 80 K general force constant model [73Ni1].

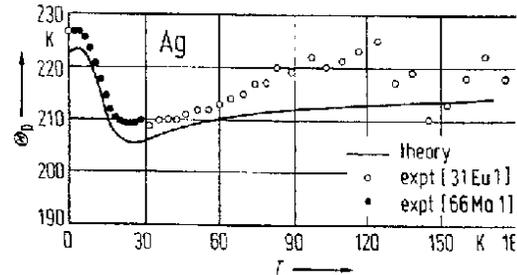


Fig. 5. Ag. Debye temperatures Θ_D calculated from the 3rd neighbour Born-von Karman model by [72Dr1] compared with experimental values.

Die Kurve $\Theta_D(T)$ ist sehr viel empfindlicher auf Details des Spektrums als $c_V(T)$.

8.3 Anharmonische Effekte - Eine Übersicht

Die harmonische Näherung basiert auf der Annahme kleiner Auslenkungen \vec{u}^m aus den Gleichgewichtslagen \vec{R}^m und der Vernachlässigung der Glieder Φ_3 und Φ_4 in der potentiellen Energie. Da für fast alle Festkörper wesentlich unterhalb des Schmelzpunktes die thermischen Auslenkungen in der Tat sehr klein sind, würde man erwarten, dass anharmonische Effekte nur kleine Korrekturen zu den harmonisch berechneten Größen darstellen und qualitativ nicht wichtig sind. Dies ist auch für viele physikalische Größen der Fall. Andererseits gibt es aber eine ganze Reihe von Eigenschaften, die nur durch anharmonische Terme in der potentiellen Energie

induziert werden, und die kein Analogon in der harmonischen Theorie haben. Im folgenden geben wir eine Übersicht über anharmonische Effekte.

A. Gleichgewichtseigenschaften

spezifische Wärmere $c(T)$: Auf Grund von Φ_3 und Φ_4 -Gliedern gibt es für hohe Temperaturen Abweichungen vom Dulong-Petit'schen Gesetz $c(T) = 3Nk$, die in niedrigster Ordnung proportional zu T sind (siehe $c(T)$ für Cu im letzten Abschnitt)

thermische Ausdehnung : Dies ist wohl der wichtigste anharmonische Effekt. Für hohe Temperaturen ergibt sich eine thermische Dehnung proportional zur Temperatur T .

$$\varepsilon_{ij}^{th} \sim T, \quad \frac{\partial \varepsilon_{ij}^{th}}{\partial T} = \alpha_{ij} \quad \text{Ausdehnungskoeffizienten}$$

Für kubische Kristalle ist $\alpha_{ij} = \alpha \delta_{ij}$ diagonal. Die thermische Ausdehnung bedingt auch den Unterschied der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und Volumen. Für Flüssigkeiten und kubische Kristalle gilt:

$$c_p - c_V = TV\alpha^2\kappa_T \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p, \quad \kappa_T = -V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T$$

Da die Kompressibilität $\kappa_T > 0$ ist, gilt immer $c_p > c_V$.

Elastische Konstanten : Die elastischen Konstanten $c_{ijkl}(T)$ werden Temperaturabhängig. Analog zur spezifischen Wärme gibt es einen Unterschied zwischen isothermen ($T = \text{konstant}$) und adiabatischen ($S = \text{konstant}$) elastischen Konstanten. Für die Kompressionsmodule κ_s und κ_T gilt z.B.

$$\frac{\kappa_s}{\kappa_T} = \frac{\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S}{\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T} = \frac{c_p}{c_V}$$

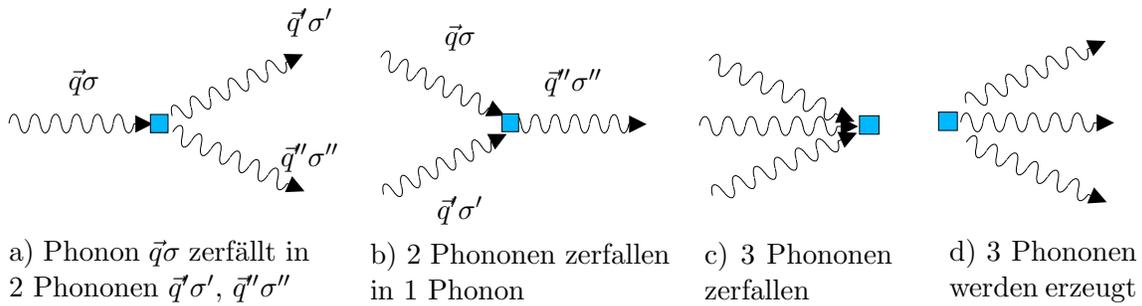
Diese Effekte werden im nächsten Kapitel im Rahmen einer Störungstheorie für die freie Energie besprochen.

B. Dynamische Effekte

In der harmonischen Theorie sind die Gitterschwingungen stationäre Zustände. Auf Grund anharmonischer Potential wird die Lebensdauer endlich. Dies äußert sich z.B. in einer Dämpfung von Schallwellen und in einer endlichen Linienbreite der bei 1-Phonon-Streuung beobachteten Dispersion. Die δ -Funktion $\delta(\omega - \Omega(\vec{q}\sigma))$ muss ersetzt werden durch:

$$\text{Im} \frac{1}{\pi} \frac{1}{\omega - \Omega(\vec{q}\sigma) - \Delta(\vec{q}\sigma) - i\Gamma(\vec{q}\sigma)} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\vec{q}\sigma)}{(\omega - \Omega(\vec{q}\sigma) - \Delta(\vec{q}\sigma))^2 + (\Gamma(\vec{q}\sigma))^2}$$

Dabei ist $\frac{1}{\Gamma(\vec{q}\sigma)}$ die Lebensdauer eines Phonons $\vec{q}\sigma$ und $\Delta(\vec{q}\sigma)$ ist die Frequenzverschiebung. Beide Größen sind temperaturabhängig und hängen i.a. auch explizit von der Frequenz ab. Das anharmonische Φ_3 -Potential (Kästchen) kann folgende Prozesse induzieren:

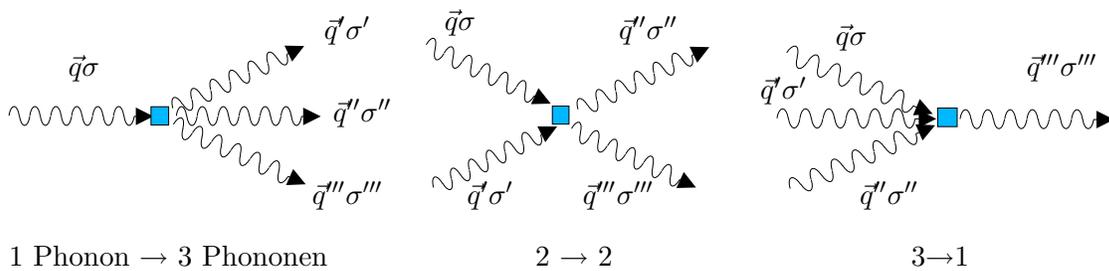


Bei diesen Prozessen gibt es zwei Auswahlregeln: Energierhaltung und Erhaltung des Quasiimpulses (für ideale Kristalle). Für Prozess a) bedeutet dies

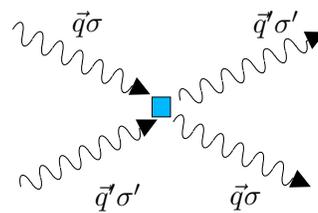
$$\omega_{\vec{q}\sigma} = \omega_{\vec{q}'\sigma'} + \omega_{\vec{q}''\sigma''} \quad \vec{q} = \vec{q}' + \vec{q}'' + \vec{K}\hbar$$

Prozesse mit $\vec{K}\hbar \neq 0$ heißen Normalprozesse, $\vec{K}\hbar = 0$ Umklappprozesse. Auf Grund des Energiesatzes sind die Prozesse c) und d) verboten.

Analog erhält man durch das anharmonische Φ_4 -Potential (wieder Kästchen):



Bei einer Entwicklung von $\Delta(\vec{q}\sigma)$ und $\Gamma(\vec{q}\sigma)$ nach Potenzen von Φ_3 und Φ_4 erhält man nur einen linearen Term $\Delta \sim \Phi_4$, den man als Vorwärtsstreuung interpretieren kann und der nicht zu einer Dämpfung führt. Der führende Beitrag zur Linienbreite $\Gamma(\vec{q}\sigma) \sim (\Phi_3)^2$ ist proportional zu $(\Phi_3)^2$ und entspricht den 3-Phononenprozessen a) und b). Einen ähnlichen Beitrag erhält man für die Frequenzverschiebung: $\Delta(\vec{q}\sigma) \sim \Phi_4 + (\Phi_3)^2$



C. Transporteigenschaften

Da in der harmonischen Theorie eine Phonon nichtgestreut wird, kann man sich Wellenpakete aus Phononen mit Wellenvektoren $[\vec{q}, d\vec{q}]$ bauen, die die Energie $\hbar\Omega(\vec{q}\sigma)$ mit der Gruppengeschwindigkeit $\frac{\partial\Omega}{\partial\vec{q}}$ ungestört quer durch den Kristall transportieren. Der harmonische Festkörper hat also eine unendliche Wärmeleitfähigkeit. Die Streuung der Phononen z.B. durch die Φ_3 und Φ_4 Potentiale bewirkt also die endliche Wärmeleitfähigkeit von Festkörpern.

Sehr wichtig ist hier die Unterscheidung zwischen Umklapp- und Normalprozessen. Bei Normalprozessen ($\vec{K}^h = 0$) ist der Gesamtimpuls eine Erhaltungsgröße. Da im Gleichgewicht wegen $\Omega_\sigma(\vec{q}) = \Omega_\sigma(-\vec{q})$ der Gesamtimpuls verschwindet, kann eine anfängliche Phononenverteilung mit einem endlichen Gesamtimpuls nur infolge von Umklappprozessen ins Gleichgewicht relaxieren. Die Umklappprozesse bestimmen daher die endliche Wärmeleitfähigkeit. Bei tiefen Temperaturen werden diese Prozesse jedoch mehr und mehr eingefroren, da nur Phononen mit kleinen Wellenvektoren $\vec{q} \approx 0$ im Kristall vorhanden sind, so dass nur die Normalprozesse übrig bleiben, was sich in einem starken Anwachsen der Wärmeleitfähigkeit äußert. In realen Kristallen wird diese limitiert durch die Phononenstreuung an Defekten und an Oberflächen.

Diese Betrachtung sind nur wichtig für Isolatoren. Bei Metallen ist die elektronische Wärmeleitfähigkeit wesentlich größer als die des Gitters und daher der dominierende Prozess.

Wir werden die Transporteigenschaften hier nicht weiter behandeln, da die Theorie relativ kompliziert ist.

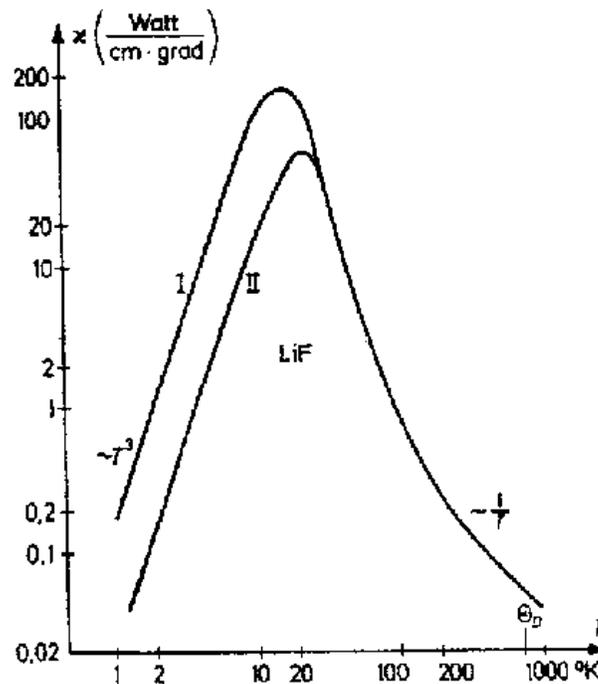


Fig. 60. Wärmeleitfähigkeit von LiF als Funktion der Temperatur nach Messungen von R. O. Pohl et al., *Elementary Excitations and their Interactions in Solids*, Nato Adv. Study Inst., Cortina d'Ampezzo (1966). Bei tiefen Temperaturen werden die Phononen an Oberflächen gestreut ($\sim T^3$), bei hohen Temperaturen ($T \gtrsim \Theta_D$) ist die Phonon-Phonon-Streuung wesentlich. Kurve I mit relativ wenig Oberflächenstreuung (etwa 0,725 cm Probendurchmesser), Kurve II mit viel Oberflächenstreuung (etwa 0,108 cm Probendurchmesser).

8.4 Quasiharmonische Näherung

Entwicklung der potentiellen Energie für kleine Auslenkungen $\vec{u}^{\vec{m}}$ um die Gleichgewichtslagen $\vec{R}_0^{\vec{m}} = \mathbf{F}_0 \vec{m}$ (der harmonischen Theorie).

$$\Phi = \Phi_0(\mathbf{A}_0) + \frac{1}{2}\Phi^{(2)}(\mathbf{A}_0)\vec{u}\vec{u} + \frac{1}{3!}\Phi^{(3)}(\mathbf{A}_0)\vec{u}\vec{u}\vec{u} + \frac{1}{4!}\Phi^{(4)}(\mathbf{A}_0)\vec{u}\vec{u}\vec{u}\vec{u} + \dots$$

Transformation dieser Entwicklung um die neuen Lagen

$$\vec{R}^{\vec{m}} = \vec{R}_0^{\vec{m}} + \vec{u}_{\text{stat}}^{\vec{m}} = \vec{R}_0^{\vec{m}} + (\mathbf{A} - \mathbf{A}_0)\vec{m}$$

eines statisch verformten Gitters.

Setze: $\vec{u} = \vec{u}_{\text{stat}} + \vec{s}$ und entwickle nach Potenzen der thermischen Auslenkungen \vec{s} . Das richtige \vec{u}_{stat} , das die thermische Ausdehnung beschreiben soll, wird durch Minimierung der freien Energie bestimmt.

$$\Phi = \Phi_0(\mathbf{A}_0) + \Phi^{(1)}(\mathbf{A}_0)\vec{s} + \frac{1}{2}\Phi^{(2)}(\mathbf{A}_0)\vec{s}\vec{s} + \frac{1}{3!}\Phi^{(3)}(\mathbf{A}_0)\vec{s}\vec{s}\vec{s} + \frac{1}{4!}\Phi^{(4)}(\mathbf{A}_0)\vec{s}\vec{s}\vec{s}\vec{s} + \dots$$

mit

$$\begin{aligned} \Phi_0(\mathbf{A}) &= \Phi_0(\mathbf{A}_0) + \frac{1}{2}\Phi^{(2)}(\mathbf{A}_0)\vec{u}_{\text{stat}}\vec{u}_{\text{stat}} + \frac{1}{3!}\Phi^{(3)}(\mathbf{A}_0)\vec{u}_{\text{stat}}\vec{u}_{\text{stat}}\vec{u}_{\text{stat}} + \dots \\ \Phi^{(1)}(\mathbf{A}) &= \underbrace{\Phi^{(2)}(\mathbf{A}_0)\vec{u}_{\text{stat}}}_{(a)} + \frac{1}{2}\Phi^{(3)}(\mathbf{A}_0)\vec{u}_{\text{stat}}\vec{u}_{\text{stat}} + \dots \\ \Phi^{(2)}(\mathbf{A}) &= \Phi^{(2)}(\mathbf{A}_0) + \Phi^{(3)}(\mathbf{A}_0)\vec{u}_{\text{stat}} + \underbrace{\frac{1}{4!}\Phi^{(4)}(\mathbf{A}_0)\vec{u}_{\text{stat}}\vec{u}_{\text{stat}}}_{(b)} + \dots \\ \Phi^{(3)}(\mathbf{A}) &= \Phi^{(3)}(\mathbf{A}_0) + \underbrace{\Phi^{(4)}(\mathbf{A}_0)\vec{u}_{\text{stat}}}_{(c)} + \dots \\ \Phi^{(4)}(\mathbf{A}) &= \Phi^{(4)}(\mathbf{A}_0) + \dots \end{aligned}$$

Im folgenden nehmen wir nur die 1. nicht verschwindende Ordnung in den anharmonischen Gliedern mit, vernachlässigen daher die Glieder (b) und (c). Das Glied (a) verschwindet wegen der Translationsinvarianz und Inversionsymmetrie der KP's

$$\sum_{\vec{n}} \Phi_{ij}^{\vec{m}\vec{n}} R_k^{\vec{n}} = 0 \quad \text{da} \quad \sum_{\vec{n}} \Phi_{ij} 1^{\vec{m}\vec{n}} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{\vec{h}} \Phi_{ij}^{(\vec{h})} R_k^{\vec{h}} = 0$$

$\Phi^{(1)}(\mathbf{A})\vec{s}$ ist daher ein anharmonisches Glied, vergleichbar mit $\Phi^{(3)}(\mathbf{A})\vec{s}\vec{s}\vec{s}$.
quasiharmonischer Hamiltonoperator :

$$H_{qh} = \Phi_0(\mathbf{A}) + H_{\text{kin}} + \frac{1}{2}\Phi^{(2)}(\mathbf{A})\vec{s}\vec{s}$$

harmonischer Hamiltonoperator, dessen Kopplungsparameter von der Verformung $(\mathbf{A} - \mathbf{A}_0)\vec{m}$ abhängen!

$$H = H_{qh} + W \quad \text{mit} \quad W = \Phi^{(1)}(\mathbf{A})\vec{s} + \frac{1}{3!}\Phi^{(3)}(\mathbf{A}_0)\vec{s}\vec{s}\vec{s} + \frac{1}{4!}\Phi^{(4)}(\mathbf{A}_0)\vec{s}\vec{s}\vec{s}\vec{s}$$

Störungsrechnung für die freie Energie: $H = H_0 + \lambda h$ (nur klassisch, da Anharmonizitäten besonders wichtig sind bei hohen Temperaturen, wenn die Auslenkungen groß werden)

$$F = -kT \ln Z(\lambda) \quad Z(\lambda) = \int d\Gamma e^{-\beta H_0} e^{-\lambda \beta h}$$

$$F = -kT \ln Z(0) - \lambda kT \frac{Z'(0)}{Z(0)} - \frac{\lambda^2}{2} kT \left(\frac{Z''(0)}{Z(0)} - \frac{Z'(0)Z'(0)}{Z^2(0)} \right) + \dots$$

$$F = F_0 + \lambda \langle h \rangle_0 - \frac{\lambda^2}{2} \beta (\langle h^2 \rangle_0 - \langle h \rangle_0 \langle h \rangle_0) + \dots$$

$$\text{mit } \langle X \rangle_0 = \frac{\int d\Gamma X e^{-\beta H_0}}{\int d\Gamma e^{-\beta H_0}}$$

$$F = F_{qh} + \langle W \rangle_{qh} - \frac{\beta}{2} (\langle W^2 \rangle_{qh} - \langle W \rangle_{qh} \langle W \rangle_{qh})$$

$$\langle W \rangle_{qh} \approx \frac{1}{4!} \Phi^{(4)}(\mathbf{A}_0) \langle \vec{s} \vec{s} \vec{s} \vec{s} \rangle_{qh} \quad \text{da } \langle \vec{s} \rangle_{qh} \quad \text{und} \quad \langle \vec{s} \vec{s} \vec{s} \rangle_{qh} = 0$$

$$\langle W^2 \rangle_{qh} \approx \left\langle \left(\frac{1}{3!} \Phi^{(3)}(\mathbf{A}_0) \vec{s} \vec{s} \vec{s} + \Phi^{(3)}(\mathbf{A}_0) \vec{u}_{\text{stat}} \vec{u}_{\text{stat}} s \right)^2 \right\rangle$$

da $(\Phi^{(4)})^2$ Term eine Größenordnung kleiner ist.

Diese Terme sind nicht wichtig für die thermische Auslenkung und die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten. Hierfür ist der führende Term proportional zu $\Phi^{(3)}$ und in F_{qh} enthalten. Allerdings geben diese Terme den wichtigsten Beitrag für die spezifische Wärme.

spezifische Wärme: $c_{\mathbf{A}}(T) = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{\mathbf{A}}$

$$\langle W \rangle_{qh} \approx \frac{1}{4!} \Phi^{(4)}(\mathbf{A}_0) \langle \vec{s} \vec{s} \vec{s} \vec{s} \rangle_{qh} \sim \langle s^4 \rangle_h \sim T^2$$

$$\langle W^2 \rangle_{qh} \approx \left\langle \frac{1}{3!} \left(\Phi^{(3)}(\mathbf{A}_0) \vec{s} \vec{s} \vec{s} \right)^2 \right\rangle_{qh} \sim \langle s^6 \rangle_h \sim T^3$$

$$C_{\mathbf{A}}(T) = \underbrace{-T \frac{\partial F_{qh}}{\partial T^2}}_{c_0(T)} \quad \underbrace{-T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\langle W \rangle_{qh} - \frac{1}{2kT} \langle W^2 \rangle_{qh} \right)}_{\gamma_{\text{anharm}} T}$$

spez. Wärme der harm. führende anharmonische Kor-
Näherung (nur statt rektur
 $\mathbf{A}_0 \rightarrow \mathbf{A}$)

Thermische Eigenschaften : können in quasiharmonischer Näherung berechnet werden

$$H_{qh} = \Phi_0(\mathbf{A}) + H_{\text{kin}} + \frac{1}{2} \Phi^{(2)}(\mathbf{A}) \vec{s} \vec{s}$$

$$F_{qh} = F_{\text{elast}}(\mathbf{A}) + F_s(T, \mathbf{A})$$

$F_{\text{elast}}(\mathbf{A}) = \Phi_0(\mathbf{A})$ elastische Energie

$$F_s(T, \mathbf{A}) = 3N \int d\omega Z_A(\omega) \varphi(\omega, T) \quad \text{mit} \quad Z_A(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{\alpha} \delta(\omega - \Omega_{\alpha}(\mathbf{A}))$$

Im Unterschied zur harmonischen Theorie hängen in der quasiharmonischen Näherung die Frequenzen $\Omega_{\alpha}(\mathbf{A})$ von der Verformung ab.

thermische Ausdehnung :

$$\frac{\partial F_{qh}}{\partial \varepsilon_{ij}} = 0 = V \sum_{kl} \underbrace{c_{ijkl}}_{\text{aus } \frac{\partial \Phi_0}{\partial \varepsilon_{ij}}} \varepsilon_{kl} + 3N \int d\omega \frac{\partial Z_A(\omega)}{\partial \varepsilon_{ij}} \varphi(\omega, T)$$

$$\frac{\partial Z_A}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{-1}{3V_{BZ}} \sum_{\sigma} \int d\vec{k} \delta'(\omega - \Omega(\vec{k}\sigma)) \frac{d\Omega(\vec{k}\sigma)}{d\varepsilon_{ij}}$$

$$\sum_{kl} c_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{th} = \frac{N}{V} \frac{1}{V_{BZ}} \sum_{\sigma} \int d\vec{k} \varepsilon(\Omega_{\vec{k}\sigma}, T) \gamma_{ij}(\vec{k}\sigma) \quad \text{thermische Spannung } \sigma_{ij}^{th}$$

$$\text{mit } \gamma_{ij}(\vec{k}\sigma) = \frac{-1}{\Omega_{\vec{k}\sigma}} \frac{d\Omega_{\vec{k}\sigma}}{d\varepsilon_{ij}} \quad \text{Grüneisenparameter}$$

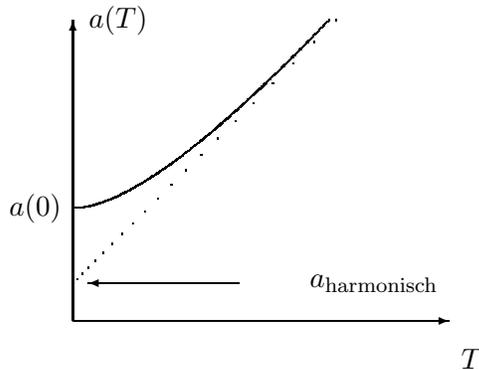
$$\varepsilon_{ij}^{th} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl}^{\sigma} \quad \text{therm. Ausdehnung}$$

kubische Symmetrie: $\sigma_{kl}^{th} = \bar{\sigma} \delta_{kl}$, $\varepsilon_{ij}^{th} = \frac{\Delta a^{th}}{a} \delta_{ij}$, $\sigma_{ij}^{th} = \frac{1}{3K} \varepsilon_{ij}^{th}$

$$\frac{\Delta a^{th}}{a} = \frac{1}{3K} \sum_{\sigma} \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \gamma(\vec{k}\sigma) \varepsilon(\Omega_{\vec{k}\sigma}, T) \quad \text{mit} \quad \gamma(\vec{k}\sigma) = -\frac{a}{\Omega_{\vec{k}\sigma}} \frac{d\Omega_{\vec{k}\sigma}}{da}$$

hohe Temperaturen : $\varepsilon(\Omega_{\vec{k}\sigma}, T) \approx \frac{kT}{\hbar \Omega_{\vec{k}\sigma}} \Rightarrow \underline{\Delta a^{th} \sim T}$

niedere Temperaturen : $\varepsilon \sim \frac{\hbar \Omega_{\vec{k}\sigma}}{2} \Rightarrow \underline{\Delta a^{th} \sim konst}$



Der harmonische Wert der Gitterkonstanten kann nur durch Extrapolation des Hochtemperaturverhaltens auf $T = 0$ gewonnen werden.

thermische Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_{ij}(T) = \frac{d\varepsilon_{ij}^{\text{th}}}{dT} \Rightarrow \alpha_{ij}(T) = \begin{array}{ll} \text{konstant} & \text{für hohe } T \\ 0 & \text{für tiefe } T \end{array}$$

Falls die Grüneisenparameter $\gamma(\vec{k}\sigma) \approx \gamma$ unabhängig von \vec{k} und σ sind, variiert $\varepsilon_{ij}^{\text{th}}$ mit der Temperatur wie die innere Energie ($\sim \sum_{\sigma} \int d\vec{k} \varepsilon(\Omega_{\vec{k}\sigma})$) der harmonischen Theorie, und $\alpha_{ij}(T)$ wie die harmonische spezifische Wärme, d.h. $\alpha_{ij}(T) \sim T^3$ für $T \rightarrow \infty$.

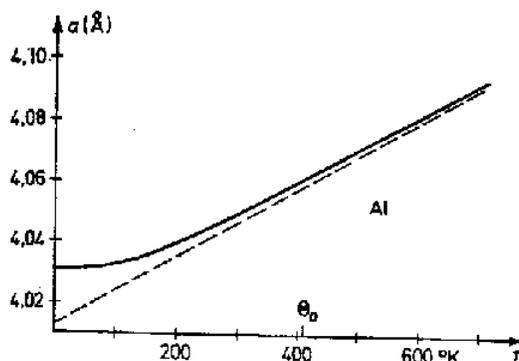


Fig. 57. Gitterkonstante von Al als Funktion der Temperatur, nach Messungen von Wilson, Proc. physic. Soc. (Lond.) 53 (1941) 235; 54 (1942) 487, (ausgezogen). Gestrichelt die lineare Extrapolation des Hochtemperaturverhaltens auf $T = 0$. Der extrapolierte Wert bei $T = 0$ ist der Wert der harmonischen Näherung.

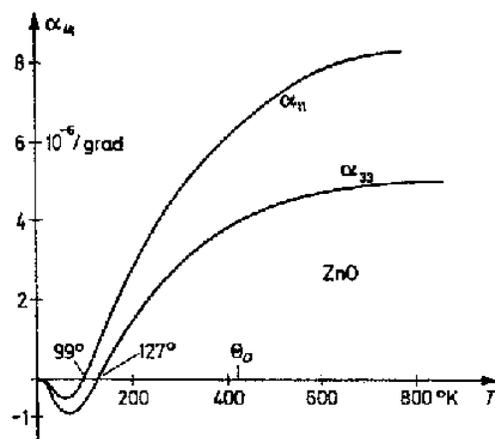


Fig. 58. Thermische Ausdehnungskoeffizienten von ZnO als Funktion der Temperatur nach Messungen von H. Ibach phys. stat. solidi 33, 257 (1969). Bei sehr tiefen Temperaturen wird α_{ik} negativ! Im allgemeinen ist bei kubischen Bravais-Kristallen α_{ik} auch für $T \rightarrow 0$ positiv.

Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten

$$\begin{aligned}
 c_{ijkl}(T) &= \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F_{qh}}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = c_{ijkl}^0 + \frac{3N}{V} \int d\omega \frac{\partial^2 Z_A(\omega)}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \varphi(\Omega, T) \\
 &= c_{ijkl}^0 + \sum_{\sigma} \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\Omega_{\vec{k}\sigma}} \frac{\partial^2 \Omega_{\vec{k}\sigma}}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \varepsilon(\Omega_{\vec{k}\sigma}, T) \\
 &\quad - \sum_{\sigma} \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\Omega_{\vec{k}\sigma}} \frac{\partial \Omega_{\vec{k}\sigma}}{\partial \varepsilon_{ij}} \frac{1}{\Omega_{\vec{k}\sigma}} \frac{\partial \Omega_{\vec{k}\sigma}}{\partial \varepsilon_{kl}} T \frac{\partial \varepsilon(\Omega_{\vec{k}\sigma}, T)}{\partial T}
 \end{aligned}$$

Korrekturen sind $\sim T$ für hohe Temperaturen und Konstanten für $T \rightarrow 0$. Die harmonischen Werte c_{ijkl}^0 können nur durch Extrapolation von hohen Temperaturen berechnet werden.

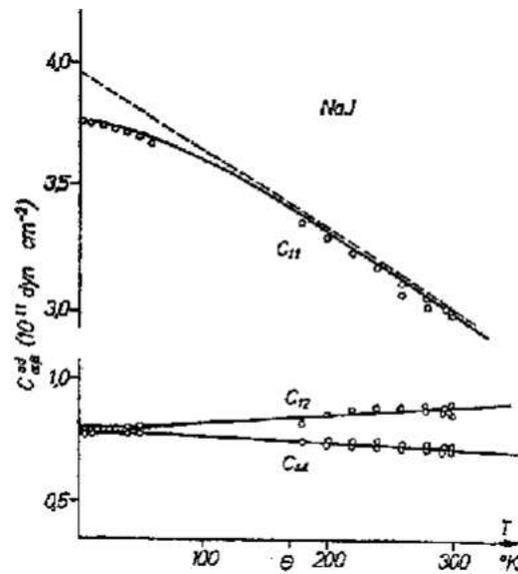


Fig. 3.6b. Elastic constants of NaJ. — according to the quasiharmonic approximation, but fitted to the experimental values \circ ; c_{12} is larger than c_{44} , an indication for the presence of many-body-forces

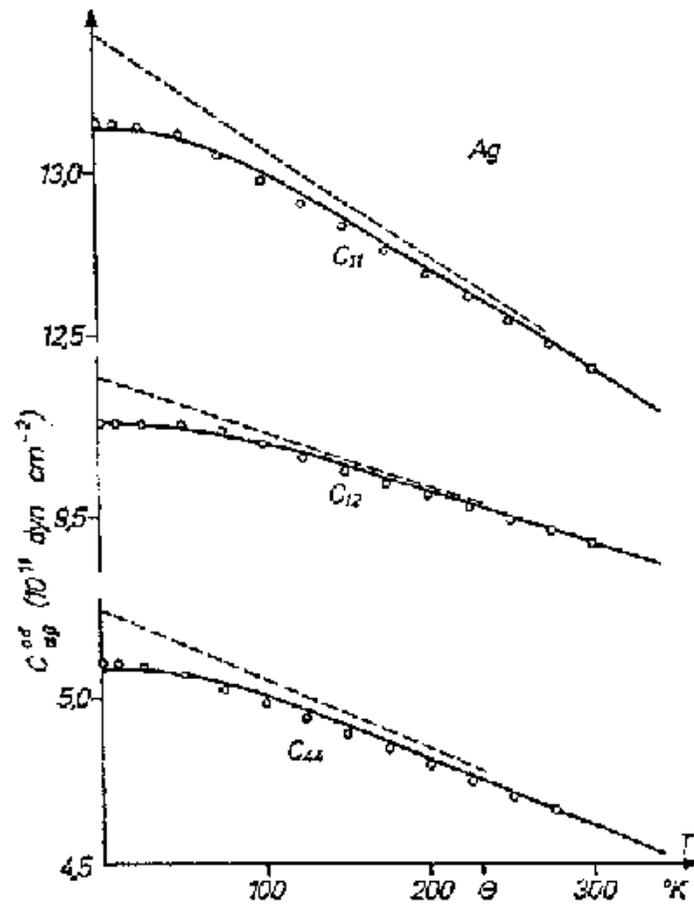


Fig. 5.8c. The same as fig. 5.6b, but for Ag. The contribution of many-body-forces is large, owing to the fact, that "free electrons are present in a metal"

Kapitel 9

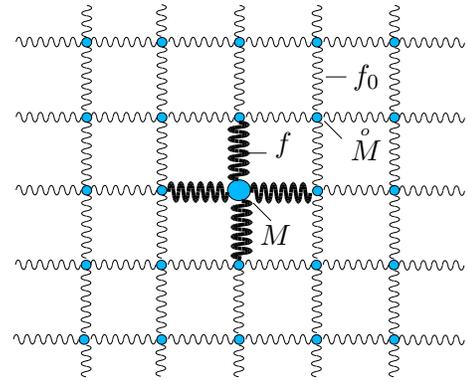
Schwingungen von Punktdefekten

9.1 Streuzustände und lokalisierte Zustände

Ein Punktdefekt, z.B. ein substitutionelles Fremdatom, zerstört die Translationssymmetrie des idealen Gitters. Z.B. ist die Masse $\overset{\circ}{M}$ des Defektes i.a. verschieden von der Masse $\overset{\circ}{M}$ der Wirtsgitteratome. Auch wird die Kopplung an die nächsten Nachbaratome verschieden sein von der Kopplung der Wirtsgitteratome untereinander (im Bild: Federkonstante f statt f_0 im idealen Gitter). Im allgemeinen gilt daher

$$\Phi_{ij}^{\vec{m}\vec{n}} = \overset{\circ}{\Phi}_{ij}^{\vec{m}\vec{n}} + \varphi_{ij}^{\vec{m}\vec{n}}, \quad M^{\vec{m}} = \overset{\circ}{M} + (M - \overset{\circ}{M})\delta_{\vec{m},0}$$

wobei $\overset{\circ}{\Phi}$ und $\overset{\circ}{M}$ die Kopplungskonstanten und Massen des idealen Gitters bezeichnen. Wichtig ist, dass die Störungen $\varphi_{ij}^{\vec{m}\vec{n}}$ und $\Delta M^{\vec{m}} = (M - \overset{\circ}{M})\delta_{\vec{m},0}$ auf die unmittelbare Umgebung des Defektes (am Gitterplatz 0) lokalisiert sind. Wir beschränken uns im folgenden auf Defekte in Bravaisgittern.



Wegen der Störung der Translationssymmetrie sind die Eigenschwingungen nicht länger ebene Wellen. Vielmehr gehorcht eine Eigenschwingung $u_i^m(\omega)$ der Frequenz ω der Gleichung

$$\sum_{ij} (\Phi_{ij}^{mn} - M^m \omega^2 \delta_{mn} \delta_{ij}) u_j^n(\omega) = 0$$

Zerlegt man Φ und M in ungestörte und gestörte Anteile, so erhält man

$$\left(\overset{\circ}{\Phi} - \overset{\circ}{M} \omega^2 \right) \vec{u}(\omega) = -\mathbf{V}(\omega) \vec{u}(\omega)$$

$$\text{mit } V_{ij}^{\vec{m}\vec{n}}(\omega) = \varphi_{ij}^{\vec{m}\vec{n}} - (M - \overset{\circ}{M}) \delta_{\vec{m}0} \delta_{\vec{n}0} \delta_{ij}$$

Fasst man formal die "Störung" $\mathbf{V}(\omega) \vec{u}(\omega)$ als eine Inhomogenität auf, so ist die allgemeine Lösung $\vec{u}(\omega)$ die Summe einer Lösung der homogenen Gleichung, falls für ein gegebenes ω eine solche Lösung $\vec{u}(\omega)$ existiert,

$$\left(\overset{\circ}{\Phi} - \overset{\circ}{M} \omega^2 \right) \vec{u}(\omega) = 0$$

und einer partiellen Lösung zur Inhomogenität $-\mathbf{V}(\omega)\vec{u}(\omega)$, die mit Hilfe der Green'schen Funktion des idealen Gitter

$$\overset{\circ}{\mathbf{G}}(\omega) = \frac{1}{\overset{\circ}{\Phi} - \overset{\circ}{\mathbf{M}}(\omega + i\varepsilon)^2}$$

erzeugt werden kann. Die allgemeine Lösung $\vec{u}(\omega)$ gehorcht daher der Gleichung

$$\vec{u}(\omega) = \vec{u}^0(\omega) - \overset{\circ}{\mathbf{G}}(\omega)\mathbf{V}(\omega)\vec{u}(\omega)$$

Für Frequenzen ω im erlaubten Frequenzbereich, $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}^0$, des idealen Gitters existieren immer Lösungen $\vec{u}^0(\omega)$ der obigen homogenen Gleichung. Es sind dies ebene Wellen $\vec{u}_i^{\vec{m}}(\vec{k}\sigma)$ mit Frequenz $\omega = \omega_\sigma(\vec{k})$,

$$\vec{u}_i^{\vec{m}}(\vec{k}\sigma) = \frac{1}{\sqrt{V_{BZ}}} P_i(\vec{k}\sigma) e^{i\vec{k}\vec{R}^{\vec{m}}} \quad , \quad \omega = \omega_\sigma(\vec{k})$$

die an der Störung $\mathbf{V}(\omega)$ streuen und dabei eine Streuwelle $-\overset{\circ}{\mathbf{G}}\mathbf{V}\vec{u}$ hervorrufen. Den gesamten Streuzustand $u_i^{\vec{m}}(\vec{k}\sigma)$ kann man daher mit den $\vec{k}\sigma$ -Werten des einfallenden idealen Phonons induzieren.

Für Frequenzen $\omega \geq \omega_{\max}^0$, der Maximalfrequenz des idealen Gitters, existieren keine Lösungen der homogenen Gleichung $(\overset{\circ}{\Phi} - \overset{\circ}{\mathbf{M}}\omega^2)\vec{u} = 0$. Daher erhalten wir eine homogene Gleichung für die Lösung $\vec{u}(\omega)$ des gestörten Kristalls.

$$\vec{u}(\omega) = -\overset{\circ}{\mathbf{G}}(\omega)\mathbf{V}(\omega)\vec{u}(\omega)$$

Diese hat nur Lösungen für diskrete Frequenzen ω_l , für die die Determinante verschwindet

$$\det \left| \mathbf{1} + \overset{\circ}{\mathbf{G}}(\omega)\mathbf{V}(\omega) \right| = 0 \Rightarrow \omega = \omega_l \quad , \quad l = 1, 2, \dots$$

Da die Störung $\mathbf{V}(\omega)$ auf den Defektbereich beschränkt ist und die ideale Green'sche Funktion $\overset{\circ}{G}_{ij}^{(\vec{m}-\vec{n})}(\omega)$ für Frequenzen $\omega > \omega_{\max}^0$ exponentiell mit der Entfernung abnimmt (Bsp. siehe Green'sche Funktion der linearen Kette), sind die so erhaltenen lokalisierten Schwingungszustände auf den Defektbereich lokalisiert und fallen für große Entfernungen exponentiell ab.

Für einen Kristall mit einem Punktdefekt besteht daher das Spektrum der erlaubten Schwingungsfrequenzen aus einem kontinuierlichen Anteil $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}^0$, der mit den Frequenzen des idealen Kristalls übereinstimmt, und aus den möglicherweise existierenden, diskreten Frequenzen ω_l der lokalisierten Zustände.

Das Problem hat ein diskretes Analogon in der Quantentheorie: Die Eigenzustände eines freien Elektrons sind ebene Wellen $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ mit $E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} > 0$. Bei Vorhandensein eines Potentials $V(\vec{r})$ mit endlicher Reichweite sind die Eigenzustände entweder Streuzustände mit $E > 0$ oder gebundene Zustände mit diskreten Energien $E_l < 0$ (falls diese existieren).

Analog zur Quantentheorie kann man die Frequenzen der lokalisierten Zustände durch Variation bestimmen (Ritz'sches Variationsverfahren). Betrachte den Ausdruck

$$R\{\vec{u}\} = \frac{(\vec{u}, \overset{\circ}{\Phi}\vec{u})}{(\vec{u}, \overset{\circ}{\mathbf{M}}\vec{u})}$$

als Funktional von \vec{u} . Die Extremalbedingung $\delta R\{\vec{u}\} = 0$ liefert als Euler-Lagrange Gleichungen des Variationsverfahrens

$$\Phi\vec{u} - \frac{(\vec{u}, \Phi\vec{u})}{(\vec{u}, \mathbf{M}\vec{u})} \mathbf{M}\vec{u} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \omega^2 = \frac{(\vec{u}, \Phi\vec{u})}{(\vec{u}, \mathbf{M}\vec{u})}$$

Die Quadrate der Eigenfrequenzen ω sind also die Extrema von $R\{\vec{u}\}$ und daher unempfindlich gegenüber kleinen Auslenkungen $\delta\vec{u}$ des Eigenvektors. Insbesondere gilt

$$R\{\vec{u}\} \leq \omega_{\max}^2$$

wobei ω_{\max} die maximale Frequenz des gestörten Gitters ist.

Dies zeigt man leicht, indem man \vec{u} nach den exakten Eigenvektoren \vec{u}_α zerlegt: $\Phi\vec{u}_\alpha = \omega_\alpha^2 \mathbf{M}\vec{u}_\alpha$, $\vec{u} = \sum_\alpha c_\alpha \vec{u}_\alpha$

$$R\{c_\alpha\} = \frac{\sum_{\alpha\beta} c_\beta^* c_\alpha \omega_\alpha^2 (\vec{u}_\beta, \mathbf{M}\vec{u}_\alpha)}{\sum_{\alpha'\beta'} c_{\beta'}^* c_{\alpha'} (\vec{u}_{\beta'}, \mathbf{M}\vec{u}_{\alpha'})} = \frac{\sum_\alpha \omega_\alpha^2 |c_\alpha|^2}{\sum_{\alpha'} |c_{\alpha'}|^2} \leq \omega_{\max}^2$$

Hier wurde die Normierungs- und Orthogonalitätsbedingung für die \vec{u}_α

$$(\vec{u}_\beta, \mathbf{M}\vec{u}_\alpha) = (\vec{s}_\beta, \vec{s}_\alpha) = \delta_{\alpha\beta} \quad \text{mit} \quad \vec{s}_\alpha = \sqrt{\mathbf{M}}\vec{u}_\alpha$$

benutzt.

Durch geeignete Ansätze für \vec{u} kann man daher die Frequenz der höchsten lokalisierten Schwingung von unten her abschätzen, d.h. eine untere Grenze angeben. Als einfachstes Beispiel erlauben wir nur eine Auslenkung des Defektatoms und fixieren die Nachbaratome an den idealen Gitterplätzen. Dies führt auf die Einsteinfrequenz des Defektatoms, die i.a. richtungsabhängig ist.

Beispiel :

Substitutioneller Defekt mit Masse M und nächster Nachbarwechselwirkung (Federkonstante f) im fcc-Gitter

$$\omega_E^2 = \frac{4f}{M} \leq \omega_{\max}^2$$

Maximalfrequenz des idealen fcc-Gitters (mit Massen $\overset{0}{M}$ und n.N. Federkonstanten f_0)

$$\omega_{\max}^2 = \frac{8f_0}{\overset{0}{M}} \quad (\text{siehe Kapitel "Phononen in 3D Gittern"})$$

Falls also $\omega_E^2 = \frac{4f}{M} \geq \omega_{\max}^2 = \frac{8f_0}{\overset{0}{M}}$, liegt mit Sicherheit eine lokalisierte Schwingung mit einer Frequenz $\omega_l \geq \omega_{\max}^{\overset{0}{}}$ vor.

Im allgemeinen erwarten wir daher lokalisierte Schwingungen, wenn entweder die Defektmasse hinreichend klein ist (z.B. Wasserstoff- oder Sauerstoff in Metallen) und/oder die Kopplungskonstanten zu den nächsten Nachbarn hinreichend stark sind.

9.2 Isotopendefekt als Beispiel

Das einfachste Beispiel für einen Punktdefekt ist ein substitutioneller Isotopendefekt. Da das Isotop chemisch äquivalent zu den Gitteratomen ist, sind die Kopplungsparameter unverändert, so dass die Störung $V_{ij}^{mn}(\omega)$ nur aus dem Massenanteil besteht.

$$V_{ij}^{\vec{m}\vec{n}}(\omega) = -(M - \overset{\circ}{M})\omega^2 \delta_{\vec{m}0} \delta_{\vec{n}0} \delta_{ij} \quad , \text{ Isotop am Platz } \vec{n} = 0$$

Für lokalisierte Schwingungen gilt daher:

$$u_I^m(\omega) = \sum_j \overset{\circ}{G}_{ij}^{(\vec{m})} (M - \overset{\circ}{M})\omega^2 u_j^0(\omega)$$

bzw.

$$\det \left| \delta_{ij} - \overset{\circ}{G}_{ij}^{(0)}(\omega) (M - \overset{\circ}{M})\omega^2 \right| = 0$$

Für kubische Kristalle ist $\overset{\circ}{G}_{ij}^{(0)}(\omega) = \delta_{ij} \overset{\circ}{G}_{xx}^{(0)}(\omega)$, so dass man erhält:

$$1 = \overset{\circ}{G}_{xx}^{(0)}(\omega) (M - \overset{\circ}{M})\omega^2$$

Aus der Spektraldarstellung von $\overset{\circ}{G}_{xx}^{(0)}(\omega)$

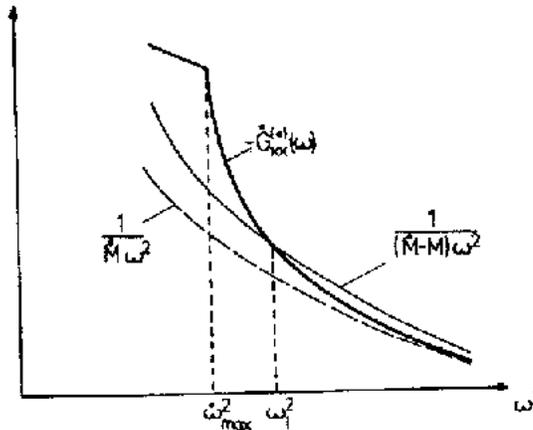
$$\overset{\circ}{G}_{xx}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{3\overset{\circ}{M}} \sum_{\sigma} \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{V_{BZ}} \frac{1}{\omega_{\sigma}^2(\vec{k}) - \omega^2}$$

folgt, da $\overset{\circ}{G}_{xx}^{(0)}(\omega)$ für $\omega > \omega_{\max}^0$ reell und negativ ist, monoton abfällt und für große ω von unten gegen den Wert $-\frac{1}{\overset{\circ}{M}\omega^2}$ strebt.

Qualitativ erhält man daher das nebenstehende Bild. Der Schnittpunkt von $-\overset{\circ}{G}_{xx}^{(0)}(\omega)$ mit der Funktion $\frac{1}{(M - \overset{\circ}{M})\omega^2}$ liefert die Frequenz der lokalisierten Schwingung. Eine solche Lösung ergibt sich nur, falls

$$-\overset{\circ}{G}_{xx}^{(0)}(\omega_{\max}^0) > \frac{1}{(\overset{\circ}{M} - M)\omega_{\max}^2}$$

Für ein fcc-Gitter mit nächster Nachbarwechselwirkung f_0 bedeutet dies, dass $M < M_{\text{kritisch}} = 0,76\overset{\circ}{M}$ sein muss. Die Defektmassse muss also einen kritischen Wert unterschreiten, bevor ein lokalisierter Zustand entsteht.



Für hohe Frequenzen $\omega \gg \omega_{\max}^0$ kann man die Green'sche Funktion $\overset{0}{G}(\omega)$ nach Potenzen von $\frac{1}{\omega^2}$ entwickeln.

$$\overset{0}{G}(\omega) = \text{Re } \overset{0}{G}(\omega) = \frac{1}{\overset{0}{\Phi} - \overset{0}{M}\omega^2} \cong -\frac{1}{\overset{0}{M}\omega^2} - \frac{1}{\overset{0}{M}\omega^2} \overset{0}{\Phi} \frac{1}{\overset{0}{M}\omega^2} - \dots, \quad \omega \gg \omega_{\max}^0$$

$$\overset{0}{G}_{xx}^{(0)}(\omega) \cong -\frac{1}{\overset{0}{M}\omega^2} - \frac{1}{(\overset{0}{M}\omega^2)^2} \overset{0}{\Phi}_{xx}^{(0)} - \dots$$

Aus der Bedingung für den lokalisierten Zustand des Isotopendefektes $1 = \overset{0}{G}_{xx}^{(0)}(\omega)(M - \overset{0}{M})\omega^2$ erhält man in dieser Näherung

$$\omega^2 = \frac{\overset{0}{\Phi}_{xx}^{(0)}}{\overset{0}{M}} \left(1 - \frac{\overset{0}{M}}{\overset{0}{M}}\right) \cong \frac{\overset{0}{\Phi}_{xx}^{(0)}}{\overset{0}{M}}$$

da $\omega^2 \gg \omega_{\max}^2$ gleichbedeutend mit $m \ll \overset{0}{M}$ ist. Dies ist das Ergebnis der Einsteinnäherung. Die Lokalisierung des Zustandes ist so stark, dass praktisch nur der Defekt schwingt, da die schweren Gitteratome (Masse $\overset{0}{M} \gg M$) der schnellen Schwingung des leichten Defektes nicht folgen können.

9.3 Green'sche Funktion des Defektes

Zur vollständigen Beschreibung des dynamischen Verhaltens des Defektes, z.B. des lokalen Schwingungsspektrums, benötigt man die Green'sche Funktion $G(\omega)$ des gestörten Systems.

$$(\Phi - M\omega^2) G(\omega) = \mathbf{1} \quad \text{oder} \quad G(\omega) \frac{1}{\Phi - M(\omega + i\varepsilon)^2}$$

Mittels der Störung $V(\omega) = \varphi - \Delta M\omega^2$ kann man diese Gleichung auch in der folgenden Form schreiben

$$\left(\overset{0}{\Phi} - \overset{0}{M}\omega^2\right) G(\omega) = \mathbf{1} - V(\omega)G(\omega)$$

woraus sich die Bedingung

$$G(\omega) = \overset{0}{G}(\omega) - \overset{0}{G}(\omega)V(\omega)G(\omega)$$

ergibt. Eine formale Lösung dieser Gleichung gelingt durch die Einführung der T -Matrix

$$G(\omega) = \overset{0}{G}(\omega) - \overset{0}{G}(\omega)T(\omega)\overset{0}{G}(\omega)$$

mit $T(\omega) = V \frac{1}{1 - \overset{0}{G}V} = \frac{1}{1 - V\overset{0}{G}}V$

Wichtig ist, dass die T -Matrix $T_{ij}^{\vec{m}\vec{n}}$ nur im gestörten Gitterbereich um den Defekt verschieden ist.

Besonders einfach ist der Fall eines Isotopendefektes. Für die Green'sche Funktion $G_{ij}^{00}(\omega)$ des Isotops (am Ort $m = 0$) erhält man in diesem Fall:

$$G_{ij}^{00}(\omega) = \overset{0}{G}_{ij}^{(0)} + \sum_k \overset{0}{G}_{ik}^{(0)}(\omega) \left(M - \overset{0}{M}\right) \omega^2 G_{kj}^{00}(\omega)$$

Bei kubischer Symmetrie ist $G_{ij}^{(0)} = G_{xx}^{(0)} \delta_{ij}$, so dass $G_{xx}^{00}(\omega)$ gegeben ist durch:

$$G_{xx}^{00}(\omega) = G_{xx}^{(0)}(\omega) + G_{xx}^{(0)}(\omega) \left(M - \overset{0}{M} \right) \omega^2 G_{xx}^{00}(\omega)$$

$$G_{xx}^{00}(\omega) = \frac{1}{1 - G_{xx}^{(0)}(\omega) \left(M - \overset{0}{M} \right) \omega^2} G_{xx}^{(0)}(\omega)$$

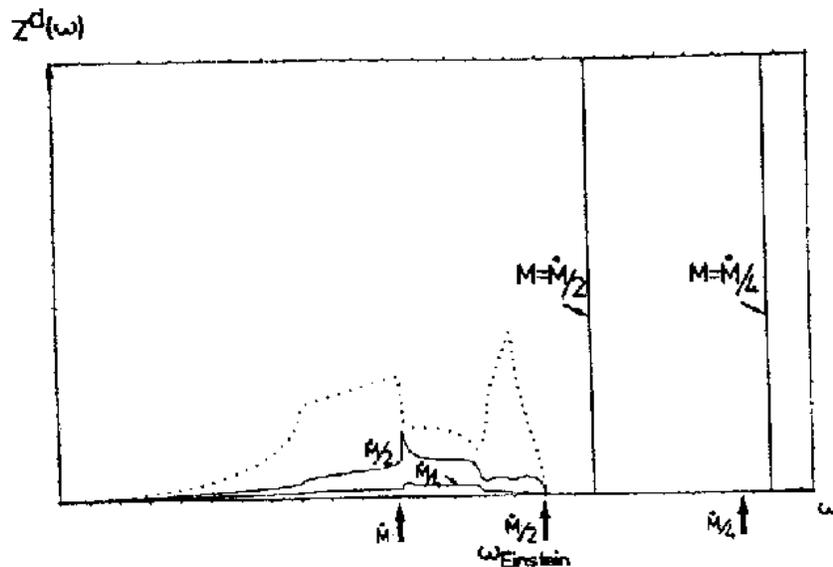
Damit ist die Green'sche Funktion $G_{xx}^{00}(\omega)$ des Isotops nur durch das Element $G_{xx}^{(0)}(\omega)$ der idealen Green'schen Funktion bestimmt.

Die folgende Figur zeigt Ergebnisse von Rechnungen für Isotope in einem fcc-Gitter mit einer n.N. Federkonstanten f_0 . Aufgetragen ist die lokale Zustandsdichte des Isotops

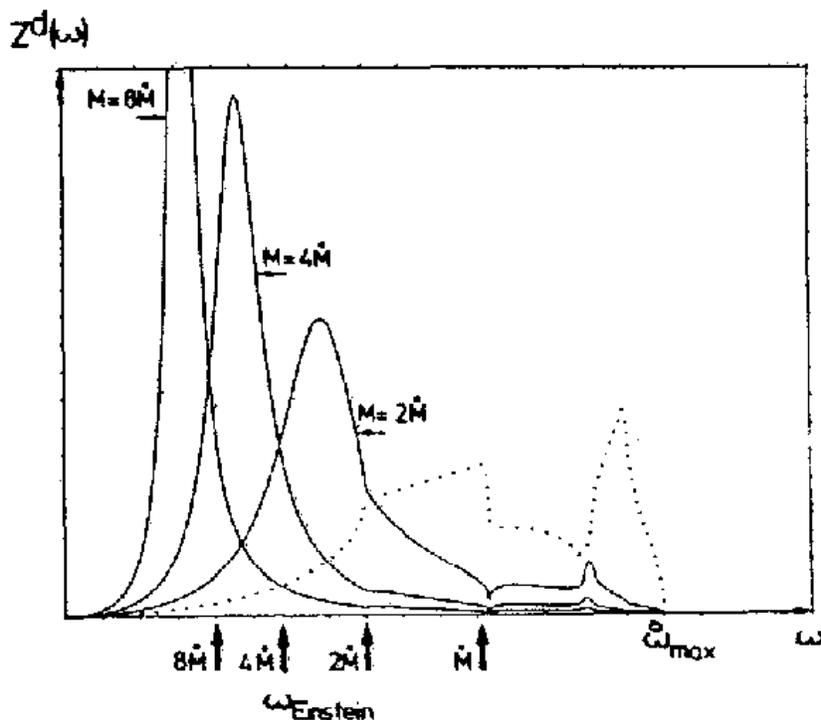
$$Z_x^d(\omega) = \frac{2\omega M}{\pi} \text{Im} G_{xx}^{00}(\omega)$$

und zwar für Isotopenmassen $M = \frac{\overset{0}{M}}{2}$ und $M = \frac{\overset{0}{M}}{4}$, zusammen mit der Zustandsdichte des idealen Gitter ($M = \overset{0}{M}$, gestrichelt). In beiden Fällen erhält man außer der lokalisierten Mode noch einen Beitrag im Bereich der normalen Gitterfrequenzen. Da das Spektrum auf 1 normiert ist, ist die im Gitterbereich $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}^0$ fehlende Intensität in der lokalisierten Schwingung enthalten. Die Pfeile geben die Werte der Einsteinfrequenzen an, die eine untere Grenze für die Frequenz der lokalisierten Schwingung darstellen. Weiterhin stimmen dies auch mit dem Mittelwert des lokalen Schwingungsspektrums überein.

$$\langle \omega^2 \rangle = \int_0^\infty d\omega \omega^2 z_x^d(\omega) = \frac{\Phi_{xx}^{(0)}}{M} = \omega_E^2$$



Im Fall schwerer Isotope ($M > \overset{0}{M}$) erwartet man vorwiegend niederfrequente Schwingungen, da der Mittelwert des Spektrums zu niedrigeren Frequenzen verschoben sein muss.



Das obenstehende Bild zeigt Ergebnisse für schwere Isotope in einem fcc-Gitter mit nächster Nachbar Wechselwirkung. Man erhält Lorentzförmige Spektren um eine Resonanzfrequenz, die näherungsweise durch die Einsteinfrequenz (Pfeile) gegeben ist. Wegen der relativ kleinen Breite der Resonanz schwingt ein sehr schweres Isotop praktisch nur mit der Resonanzfrequenz. Es handelt sich jedoch nicht um einen lokalisierten Zustand, so dass die Schwingungsamplituden der ungebundenen Gitteratome nicht exponentiell mit dem Abstand fallen. Die Breite der Resonanzkurve zeigt, dass dieser Zustand eine endliche Lebensdauer hat und nicht stationäre ist.

9.4 Ergebnisse von Mößbauermessungen

Durch Mößbauermessungen kann man sehr instruktive Informationen über die Dynamik von Punktdefekten erhalten. Die Intensität $f(T)$ der Rückstoss-freien (“elastischen“) Linie ist bestimmt durch den Debye-Waller Faktor des Mößbauer-Fremdatoms (z.B. Fe^{57} in einer Cu -Matrix)

$$f(T) = e^{-2W_{\vec{k}}} \quad \text{mit} \quad W_{\vec{k}} = \frac{1}{2} \langle (\vec{k} \cdot \vec{u}_d)^2 \rangle \frac{1}{6} k^2 \langle \vec{u}_d^2 \rangle \quad \text{für kub. Sym.}$$

Dabei ist $\hbar\vec{k}$ der auf den Kern übertragenen Rückstoß. Das Auslenkungsquadrat $\langle \vec{u}_d^2 \rangle$ des Fremdatoms ist durch sein lokales Schwingungsspektrum $z_x^d(\omega)$ bestimmt

$$\langle \vec{u}_d^2 \rangle = 3 \int_0^\infty d\omega \frac{\varepsilon(\omega, T)}{M\omega^2} z_x^d(\omega)$$

Durch Messung von $f(T)$ erhält man daher Information über das Schwingungsverhalten des Mößbauerfremdatoms.

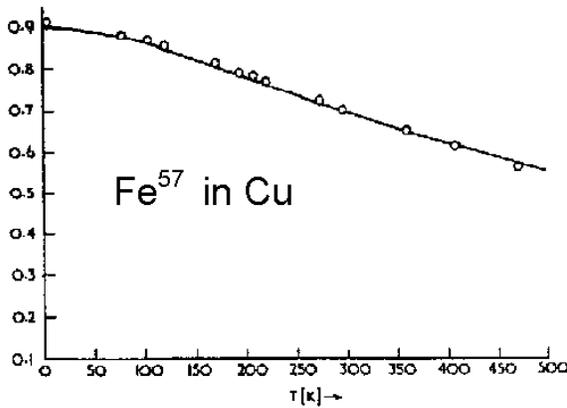


Fig. 23. Debye-Waller factor $f(T)$ of Fe^{57} in Cu as measured by SACH-DEW and TEWARY /5.17/

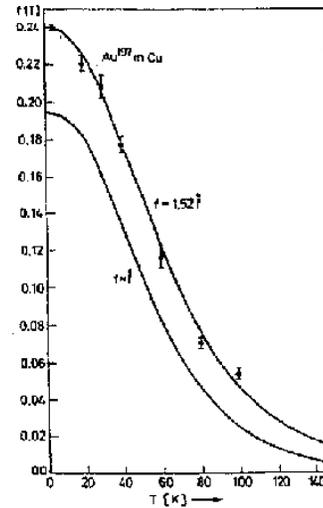


Fig. 24. Debye-Waller factor $f(T)$ for Au^{197} in Cu according to PRINCE et al. /5.14/. The full lines refer to the Debye-Waller factor as calculated for an isotopic defect ($f = f_0$) and for a strengthened Au-Cu coupling ($f = 1.52f_0$)

Durch Fit dieser Daten an berechnete Frequenzspektren $z_x^d(\omega)$ kann man effektive Federkonstanten bestimmen, die den Defekt an seine Nachbarn koppeln. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf ein nächstes Nachbarmodell in fcc, wobei nur die Federkonstante f zu den Nachbarn des Defektes geändert wurde.

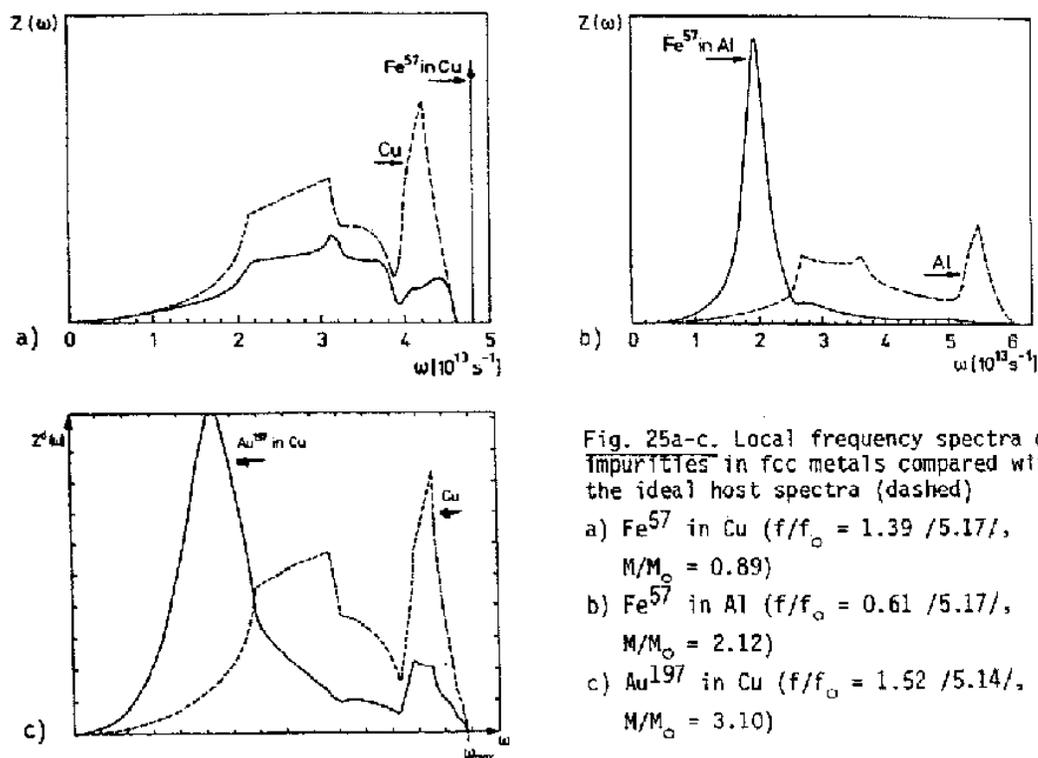


Fig. 25a-c. Local frequency spectra of impurities in fcc metals compared with the ideal host spectra (dashed)

- a) Fe^{57} in Cu ($f/f_0 = 1.39 / 5.17 /$,
 $M/M_0 = 0.89$)
- b) Fe^{57} in Al ($f/f_0 = 0.61 / 5.17 /$,
 $M/M_0 = 2.12$)
- c) Au^{197} in Cu ($f/f_0 = 1.52 / 5.14 /$,
 $M/M_0 = 3.10$)

Teil IV

Transport-Theorie

In diesem Teil der Vorlesung werden wir den Response der Ladungsträger in einem Metall oder Halbleiter auf äußere Felder behandeln, z.B. elektrische und magnetische Felder und/oder Temperaturgradienten. Im allgemeinen werden wir nur homogene und stationäre Felder behandeln, da dies beim Ladungstransport der wichtigste Fall ist und die Theorie sonst zu kompliziert wäre. Durch die äußeren Felder werden die Elektronen beschleunigt. Sie verlieren aber immer wieder ihre zusätzliche Energie und ihren zusätzlichen Impuls durch Streuung, so dass sich im Mittel ein stationärer Strom bildet, der proportional zum äußeren Feld ist. Zwei wichtige Streueffekte sind zu unterscheiden:

1) Fremdatome und Gitterdefekte: Jede Abweichung von der idealen Kristallperiodizität bewirkt ein Störpotential $\Delta V(\vec{r})$, an dem die Blochelektronen streuen. Beispiel: Fremdatome (substitutionell oder interstitiell), Leerstellen, Eigenzwischengitteratome, Versetzungen, Stapelfehler, Oberflächen, usw. Typisch für diese Art von Streuung ist, dass sich die Energie des Blochelektrons bei der Streuung nicht ändert (elastische Streuung).

2) Phononen: Die Anregung von Phononen führt zu einer inelastischen Streuung, die vor allem bei höheren Temperaturen dominiert. Auf diese Weise wird Energie vom Elektronensystem auf das Gittersystem übertragen. Der Phononewiderstand ist bei Raumtemperatur i.a. wesentlich größer als der Restwiderstand, der bei $T = 0$ i.a. überwiegt.

Nach diesen Effekten spielt noch die Elektron-Elektron Streuung eine gewisse Rolle, aber nur bei sehr perfekten Kristallen und tiefen Temperaturen.

Kapitel 10

Boltzmann-Gleichung

10.1 Elektronen im elektrischen und magnetischen Feld

10.1.1 Klassische Teilchen im homogenen elektrischen und magnetischen Feld

elektrisches Feld:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - e\vec{E}\vec{r}, \quad e < 0$$

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad \dot{\vec{p}} = m\ddot{\vec{r}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = e\vec{E}$$

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(0) + \dot{\vec{r}}(0)t + \frac{e}{2m}\vec{E}t^2$$

konstante Beschleunigung im elektrischen Feld

magnetisches Feld:

Vektorpotential \vec{A} :

$$\vec{B} = (0, 0, B_z)$$

$$\vec{B} = \partial_{\vec{r}} \times \vec{A}$$

$$\text{z.B. } \vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{r} \times \vec{B} = \frac{1}{2}\{-yB_z, xB_z, 0\}$$

$$\partial_{\vec{r}} \cdot \vec{A} = 0$$

Hamiltonfunktion

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right)^2, \quad \vec{p} = \text{kanonischer Impuls}$$

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \frac{1}{m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) = \frac{1}{m}\vec{P}, \quad \vec{P} = \text{mechanischer Impuls}$$

$$\dot{\vec{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = -\partial_{\vec{r}} \frac{1}{2m} \left((p_x - \frac{e}{c}yB_z)^2 + (p_y - \frac{e}{c}xB_z)^2 + p_z^2 \right)$$

$$\dot{\vec{p}} = \frac{e}{2mc} \left\{ (p_y - \frac{e}{c}xB_z) B_z, - (p_x - \frac{e}{c}yB_z) B_z, 0 \right\}$$

$$\dot{\vec{p}} = \frac{e}{2m\dot{c}} \vec{P} \times \vec{B} = \frac{e}{2c} \dot{\vec{r}} \times \vec{B}$$

$$m\ddot{\vec{r}} = \vec{P} = \dot{\vec{p}} - \frac{e}{c}\dot{\vec{A}} = \dot{\vec{p}} + \frac{e}{2c} (\dot{\vec{r}} \times \vec{B}) = \frac{e}{c} \dot{\vec{r}} \times \vec{B} \quad (\text{Lorentzkraft})$$

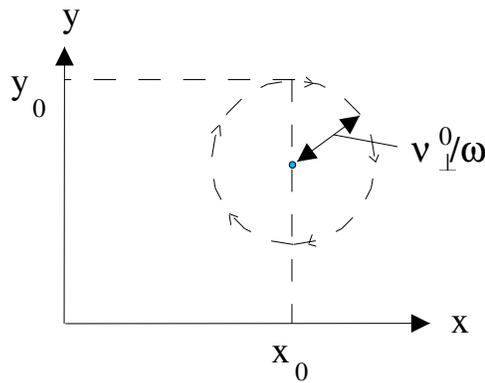
Koordinaten:

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{x} &= +\frac{e}{c}\dot{y}B_z \\ m\ddot{y} &= -\frac{e}{c}\dot{x}B_z \\ m\ddot{z} &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \dot{x}(t) &= v_{\perp}^0 \cos \omega t \\ \dot{y}(t) &= -v_{\perp}^0 \sin \omega t \\ \dot{z}(t) &= v_{\parallel}^0 \end{aligned}, \quad \omega = \frac{eB_z}{mc} \quad (\text{Zyklotronfrequenz})$$

Die Lösung

$$\begin{aligned}x(t) &= x^0 + \frac{v_{\perp}^0}{\omega} \sin \omega t \\y(t) &= y^0 - \frac{v_{\perp}^0}{\omega} (\cos \omega t - 1) \\z(t) &= z^0 + \frac{v_{\parallel}^0}{t}\end{aligned}$$

beschreibt die Spiralbahnen in Richtung des Magnetfeldes mit der Zyklotronfrequenz $\omega = \frac{eB_z}{mc}$. Da $\ddot{\vec{r}} \perp \dot{\vec{r}}$, bleibt die Energie des Teilchens ungeändert: $\frac{m}{2} (v_{\perp}^0{}^2 + v_{\parallel}^0{}^2)$



10.1.2 Blochelektronen im homogenen Feld

Wir betrachten einen Blochzustand $\psi_{\vec{k}_0\nu_0}(\vec{r})$ als Eigenfunktion von

$$H_0 \psi_{\vec{k}_0\nu_0} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_{\vec{k}_0\nu_0} = E_{\nu_0}(\vec{k}_0) \psi_{\vec{k}_0\nu_0}(\vec{r})$$

Nun schalten wir z.Z. $t = 0$ ein örtlich und zeitlich konstantes elektrisches Feld \vec{E} und ein ebensolches Magnetfeld \vec{B} ein. Sind beide Felder klein, so kann man Interbandübergänge vernachlässigen. Wie unten gezeigt wird, ist dann der Zustand $\psi(t)$ zur Zeit $t > 0$ auch ein Blochzustand zum gleichen Band ν_0

$$\psi(t) \sim \psi_{\vec{k}(t)\nu_0}(\vec{r})$$

aber zu einem zeitabhängigen \vec{k} -Vektor $\vec{k}(t)$, der der semiklassischen Bewegungsgleichung

$$\hbar \dot{\vec{k}} = e\vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}\nu_0} \times \vec{B}$$

gehört, wobei $\vec{v}_{\vec{k}\nu_0} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{\nu_0}}{\partial \vec{k}}$ die Gruppengeschwindigkeit ist. Man wird daher erwarten, dass dieser Zusammenhang auch noch für örtlich langsam veränderliche Felder $\vec{E}(\vec{r})$ und $\vec{B}(\vec{r})$ gilt.

elektrisches Feld \vec{E} :

$$\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \psi_{\vec{k}_0\nu_0}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - e\vec{E}\vec{r}, \quad V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}^m)$$

Translationsoperator $T_{\vec{R}^m}$:

$$T_{\vec{R}^m} \psi_{\vec{k}_0\nu_0}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}^m} \psi_{\vec{k}_0\nu_0}(\vec{r}) \quad \text{da} \quad \psi_{\vec{k}_0\nu_0}(\vec{r}) \quad \text{Blochzustand ist}$$

Prüfung, ob $\psi(t)$ auch Blochzustand ist: Bilde $T_{\vec{R}^m}\psi(t)$

$$T_{\vec{R}^m} e^{-\frac{i}{\hbar}(H - e\vec{E}\vec{R}^m)t} T_{\vec{R}^m},$$

$$\text{da} \quad T_{\vec{R}^m} H_0 = H_0 T_{\vec{R}^m} \quad \text{und} \quad T_{\vec{R}^m} e\vec{E}\vec{r} = e\vec{E}(\vec{r} + \vec{R}^m) T_{\vec{R}^m}$$

$$\text{bzw.} \quad T_{\vec{R}^m} H = (H - e\vec{E}\vec{R}^m) T_{\vec{R}^m}, \quad T_{\vec{R}^m} \{H\}^n = \{H - e\vec{E}\vec{R}^m\}^n T_{\vec{R}^m}, \dots$$

Also gilt:

$$T_{\vec{R}^m} \psi(t) = e^{\frac{i}{\hbar}e\vec{E}\vec{R}^m t} e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \underbrace{T_{\vec{R}^m} \psi_{\vec{k}_0\nu_0}(\vec{r})}_{e^{i\vec{k}_0\vec{R}^m} \psi_{\vec{k}_0\nu_0}(\vec{r})}$$

Aus dem Blochzustand $\psi_{\vec{k}_0\nu_0}$ entwickelt sich ein Blochzustand mit Blochvektor $\vec{k}(t) = \vec{k}_0 + e\vec{E}t/\hbar$, der i.a. eine Linearkombination von Blochzuständen $\vec{k}(t)$ aus verschiedenen Bändern ν ist:

$$\psi(t) = \sum_{\nu} c_{\nu}(t) \psi_{\vec{k}(t),\nu}(\vec{r})$$

Falls das Feld \vec{E} hinreichend schwach ist, kann man Interbandübergänge vernachlässigen, so dass der Bandindex ν_0 erhalten bleibt: $\psi(t) \sim \psi_{\vec{k}(t),\nu_0}(\vec{r})$.

Magnetfeld:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + V(\vec{r}) - e\vec{E}\vec{r} \\ &= \frac{1}{2m} \vec{P}^2 + V(\vec{r}) - e\vec{E}\vec{r}, \quad \vec{A} = -\frac{1}{2} (\vec{r} \times \vec{B}) \end{aligned}$$

Das Verhalten von Blochelektronen im Magnetfeld ist äußerst kompliziert und kann hier nur im Rahmen des Äquivalenzhamiltonoperators diskutiert werden. In Analogie zum magnetfeldfreien Fall ist der Äquivalenzhamiltonoperator für das Band ν für kleine Magnetfelder \vec{B} gegeben durch:

$$H_{\text{Äquiv}} \cong E_{\nu}(\vec{P}/\hbar) - e\vec{E}\vec{r} \quad \text{mit} \quad \vec{P} = \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$$

Im Heisenbergbild erhält man für die Operatoren $\vec{r}(t)$ und $\vec{P}(t)$ die folgenden Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}} &= \frac{i}{\hbar} \left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{r} \right] = \frac{\partial E_\nu(\vec{P}/\hbar)}{\partial \vec{P}} \\ \dot{\vec{P}} &= \frac{i}{\hbar} \left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{P} \right] - \left[e\vec{E}\vec{r}, \vec{P} \right] = \frac{i}{\hbar} \underbrace{\left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{P} \right]}_{\neq 0} + e\vec{E}\end{aligned}$$

Bei der Berechnung des Kommutator $\left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{P} \right]$ ist Vorsicht geboten, da \vec{P} nicht mit sich selber vertauscht. Es gilt:

$$\left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{P} \right] = -\frac{\hbar e}{i c} \frac{\partial E_\nu}{\partial \vec{P}} \times \vec{B}$$

Beweis:

$$[P_i, P_j] = \left[p_i - \frac{e}{c} A_i, p_j - \frac{e}{c} A_j \right] = -\frac{\hbar e}{i c} \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right)$$

Mit Hilfe des total antisymmetrischen Tensors ε_{ijk}

$$\varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{jik} = -\varepsilon_{kji} = -\varepsilon_{ikj} = \begin{cases} 1 & i = 1, j = 2, k = 3 \text{ und zyklisch} \\ 0 & \text{wenn 2 oder mehr Indizes gleich sind} \\ -1 & \text{sonst} \end{cases}$$

gilt:

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B} \Rightarrow A_i = -\frac{1}{2} \sum_{kl} \varepsilon_{ikl} r_k B_l$$

$$[P_i, P_j] = -\frac{\hbar e}{i c} \sum_l \varepsilon_{ijl} B_l$$

$$[P_i^n, P_j] = -n P_i^{n-1} \frac{\hbar e}{i c} \sum_l \varepsilon_{ijl} B_l$$

$$\left[E_\nu(\vec{P}/\hbar), \vec{P}_j \right] = -\sum_{il} \frac{\partial E_\nu}{\partial P_i} \frac{\hbar e}{i c} \varepsilon_{ijl} B_l = \frac{\hbar e}{i c} \left(\frac{\partial E_\nu}{\partial \vec{P}} \times \vec{B} \right)_j$$

Für die Operatoren $\vec{r}(t)$ und $\vec{P}(t)$ erhält man also für die folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\partial_\nu(\vec{P}/\hbar)}{\partial \vec{P}}, \quad \dot{\vec{P}} = e\vec{E} + \frac{e}{c} \frac{\partial E_\nu}{\partial \vec{P}} \times \vec{B}$$

Diese sind das Analogon zu den klassischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\vec{P}}{m}, \quad \dot{\vec{P}} = e\vec{E} + \frac{e}{c} \dot{\vec{r}} \times \vec{B}$$

für $\vec{r}(t)$ und dem mechanischen Impuls $\vec{P}(t) = \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}$. Bildet man Erwartungswerte der obigen Operatorgleichungen mit einer Blochwelle $\psi_{\vec{k}\nu}$, so muss man \vec{P} durch $\hbar\vec{k}$ ersetzen.

$$\langle \dot{\vec{r}} \rangle_{\vec{k}\nu} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_\nu(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = \vec{v}_{\vec{k}\nu}, \quad \hbar \dot{\vec{k}} = e\vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}\nu} \times \vec{B}$$

10.2 Ableitung der Boltzmann-Gleichung

Im folgenden betrachten wir zunächst klassische Teilchen, die wir durch eine Dichteverteilung $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ im Orts- und Geschwindigkeitsraum beschreiben.

$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r}d\vec{v}$ = Zahl der Teilchen in $(\vec{r}, d\vec{r})$ mit Geschwindigkeiten im Volumenelement $(v, d\vec{v})$ zur Zeit t .

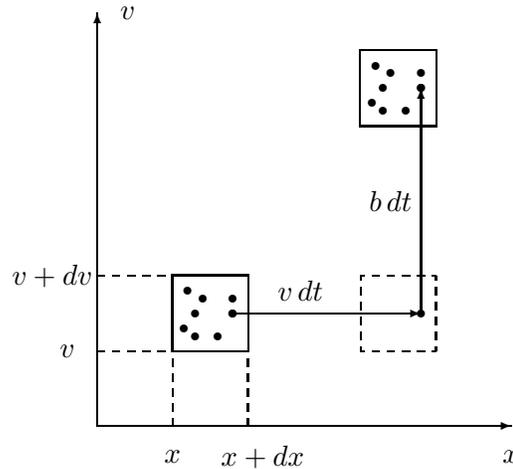
Aus dieser Verteilung kann man folgende einfachere Größen berechnen:

$$\begin{aligned} \text{Teilchendichte} & \quad n(\vec{r}, t) = \int d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t), \text{ Teilchenzahl } N = \int d\vec{r}d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \\ \text{Stromdichte} & \quad \vec{j}(\vec{r}, t) = \int d\vec{v} \vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t), \text{ Gesamtstrom } \vec{J} = \int d\vec{r} \vec{j}(\vec{r}, t) \\ \text{Energiedichte} & \quad \varepsilon(\vec{r}, t) = \int d\vec{v} \frac{m}{2} \vec{v}^2 f(\vec{r}, \vec{v}, t) \text{ (nur kin. Energie)} \\ \text{Energiestromdichte} & \quad \vec{j}_\varepsilon(\vec{r}, t) = \int d\vec{v} \vec{v} \frac{m}{2} \vec{v}^2 f(\vec{r}, \vec{v}, t) \end{aligned}$$

Die Dichteverteilung $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ ändert sich mit der Zeit infolge zweier verschiedener Effekte, durch Driftbewegung, d.h. gleichförmige Bewegung oder Beschleunigung im äußeren Feld, oder durch Stöße.

Driftbewegung: Ein Elektron am Ort \vec{r} mit Geschwindigkeit \vec{v} zur Zeit t ist zur Zeit $t + dt$ am Ort $\vec{r} + \vec{v}dt$ und hat die Geschwindigkeit $\vec{v} + \vec{b}dt$, wobei $\vec{b}(\vec{r}, t)$ die Beschleunigung ist, die durch eine äußere Kraft $\vec{F}(\vec{r}, t) = m\vec{b}(\vec{r}, t)$ verursacht wird. Da alle Teilchen im Volumenelement $d\vec{r}d\vec{v}$ die gleiche Geschwindigkeit \vec{v} haben und die gleiche Beschleunigung \vec{b} erfahren, ist die Dichte $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ im bewegten System zeitlich konstant:

$$f(\vec{r} + \vec{v}dt, \vec{v} + \vec{b}dt, t + dt) = f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad \text{bzw.} \quad \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \underbrace{\vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{b} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}}_{-\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{Drift}}} = 0$$



Änderung durch Stöße: Die Dichteverteilung $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ kann auch durch Stöße, z.B. an festen oder beweglichen Streuzentren, geändert werden. Dabei nehmen wir an, dass der Abstand der Streuzentren sehr viel größer als deren Durchmesser ist, so dass man die Streuzentren als punktförmig annehmen kann. Bei einem Stoß ändert sich dann die Geschwindigkeit \vec{v}

abrupt auf den Wert \vec{v}' , ohne dass der Ort \vec{r} sich ändert. Es ist $\sum(\vec{v}', \vec{v}) d\vec{v}'$ die sekundliche Übergangswahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeitsänderung von \vec{v} in das Volumenelement $(\vec{v}', d\vec{v}')$. Die Änderung von $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ durch Stöße ist dann gegeben durch:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} = -f(\vec{r}, \vec{v}, t) \int d\vec{v}' \sum(\vec{v}, \vec{v}') f(\vec{r}, \vec{v}', t)$$

Der erste Term beschreibt den Verlust von Teilchen in $d\vec{r}d\vec{v}$ durch Streuung mit allen möglichen Endgeschwindigkeiten \vec{v}' ("Hinausstreuung"), der zweite Term den Gewinn von Teilchen in $d\vec{r}d\vec{v}$, dadurch dass andere Teilchen nach dem Stoß die Geschwindigkeit \vec{v} annehmen ("Hereinstreuung"). Addieren wir beide Änderungsmechanismen:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Drift}} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}}$$

so erhalten wir die Boltzmann-Gleichung für die Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{b} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int d\vec{v}' \left\{ \sum(\vec{v}, \vec{v}') f(\vec{r}, \vec{v}', t) - \sum(\vec{v}', \vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) \right\}$$

Für große Zeiten wird man erwarten, dass das System in das thermische Gleichgewicht übergeht. Daher muss die Gleichgewichtsverteilung

$$f_0(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_0(\vec{v}_0) \sim e^{-\varepsilon(\vec{v})/\kappa T}, \quad \varepsilon(\vec{v}) = \frac{m}{2} \vec{v}^2$$

eine Lösung dieser Gleichung sein, d.h. es muss gelten

$$0 = \int d\vec{v}' \left\{ \sum(\vec{v}', \vec{v}) e^{-\varepsilon(\vec{v})/\kappa T} - \sum(\vec{v}, \vec{v}') e^{-\varepsilon(\vec{v}')/\kappa T} \right\}$$

da im Gleichgewicht $\vec{b} = 0$ sein muss. Dies wird garantiert durch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts, das den direkten Stoß mit dem umgekehrten Prozess verknüpft.

$$\sum(\vec{v}, \vec{v}') = \sum(\vec{v}', \vec{v}) e^{-(\varepsilon(\vec{v}) - \varepsilon(\vec{v}'))/\kappa T}$$

Diese Bedingung, die die Gewinn- und Verlustprozesse bei der Streuung verknüpft, kann man bei einer mikroskopischen Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten $\sum(\vec{v}, \vec{v}')$ ableiten.

Bei einer Streuung an festen Streuzentren kann sich die Energie der Teilchen nicht ändern:

$$\sum_{\text{elast}}(\vec{v}, \vec{v}') \sim \delta(\varepsilon(\vec{v}) - \varepsilon(\vec{v}'))$$

Wegen des detaillierten Gleichgewichts hat dies zur Folge, dass die Übergangswahrscheinlichkeit symmetrisch in \vec{v} und \vec{v}' ist.

$$\sum_{\text{elast}}(\vec{v}, \vec{v}') = \sum_{\text{elast}}(\vec{v}', \vec{v})$$

Blochelektronen: Die Geschwindigkeit \vec{v} müssen wir ersetzen durch die Gruppengeschwindigkeit $\vec{v}_{k\nu}$ bzw. durch die beiden Quantenzahlen Blochvektor \vec{k} und Bandindex ν . Die Verteilung der Blochelektronen wird beschrieben durch

$$2 \frac{1}{(2\pi)^3} f_\nu(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{k} = \text{Zahl der Elektronen in } (\vec{r}, d\vec{r}) \text{ und } (\vec{k}, d\vec{k}) \text{ im Band } \nu .$$

Hierbei wurde der Vorfaktor $\frac{1}{4\pi^3}$ so gewählt, dass im thermischen Gleichgewicht $f_\nu(\vec{r}, \vec{v}, t)$ in die Fermiverteilung $f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu})$ übergeht:

$$\text{Dichte: } \rho_0 = \frac{2}{V} \sum_{\vec{k}\nu} f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu}) = \frac{2}{V} \sum_{\nu} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{B.Z.} d\vec{k} f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu}) = \frac{1}{4\pi^3} \sum_{\nu} \int_{B.Z.} d\vec{k} f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu})$$

Wegen der Unschärferelation $\Delta r \Delta k \approx 1$ können wir den Ort \vec{r} und den \vec{k} -Vektor nicht gleichzeitig scharf bestimmen, so dass streng genommen eine Verteilung $f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t)$ in der Quantentheorie keinen Sinn macht. Wir müssen daher $f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t)$ als eine Art Mittelwert verstehen, wobei über räumliche Gebiete Δr und über Impulsgebiete Δk gemittelt wurde. Offenbar muss $\Delta k \ll \Lambda$, der freien Weglänge zwischen den Stößen sein, und $k_F \sim \frac{2\pi}{a}$, damit die Boltzmann-Gleichung sinnvoll ist. Daraus ergibt sich, dass die freie Weglänge $\Lambda \gg a$, bzw. $1 \ll \Delta r \Delta k \ll \frac{\Lambda}{a}$ der Gitterkonstanten sein muss.

Die Bewegungsgleichung des Blochvektors \vec{k} wurde im vorherigen Kapitel behandelt:

$$\hbar \dot{\vec{k}} = m \vec{b}_{\vec{k}\nu} = e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}\nu} \times \vec{B}$$

Damit erhält man für den Driftterm

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Drift}} = -\vec{v}_{\vec{k}\nu} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{1}{\hbar} \left(e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}\nu} \times \vec{B} \right) \cdot \frac{\partial f_\nu}{\partial \vec{k}}$$

Beim Stoßterm müssen wir die Fermistatistik berücksichtigen, da eine Streuung vom Zustand $\vec{k}'\nu'$ in dem Zustand $\vec{k}\nu$ (und umgekehrt) nur stattfinden kann, wenn dieser nicht besetzt ist. Dies ergibt zusätzliche Faktoren $(1 - f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t))$ bzw. $(1 - f_\nu(\vec{r}, \vec{k}', t))$ im Stoßterm. Ferner müssen wir im Stoßterm über alle Bänder ν' summieren. Die Boltzmann-Gleichung für Blochelektronen lautet damit

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_{\vec{k}\nu} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{\hbar} \left(e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}\nu} \times \vec{B} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \right\} f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t) \\ &= \sum_{\nu'} \int_{BZ} d\vec{k}' \left\{ \sum (\vec{k}\nu, \vec{k}'\nu') (1 - f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t)) f_{\nu'}(\vec{r}, \vec{k}', t) - \sum (\vec{k}'\nu', \vec{k}\nu) (1 - f_{\nu'}(\vec{k}')) f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t) \right\} \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht muss $f_\nu(\vec{r}, \vec{k}, t)$ in die Fermiverteilung

$$f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}\nu} - \mu)} + 1}$$

übergehen. Deswegen besagt das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten die folgende Symmetrierelation erfüllen müssen

$$\sum (\vec{k}\nu, \vec{k}'\nu') (1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu})) f_0(\varepsilon_{\vec{k}'\nu'}) = \sum (\vec{k}'\nu', \vec{k}\nu) (1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}'\nu'})) f_0(\varepsilon_{\vec{k}\nu})$$

In vielen Fällen wird der Ladungsträgertransport im wesentlichen durch ein einziges Band getragen. Dann kann man den Bandindex ν weglassen. Die Boltzmann-Gleichung lautet dann

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{\hbar} \left(e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \right) f(\vec{r}, \vec{k}, t) \\ &= \int d\vec{k}' \left\{ \sum (\vec{k}, \vec{k}') (1 - f(\vec{k})) f(\vec{k}') - \sum (\vec{k}', \vec{k}) (1 - f(\vec{k}')) f(\vec{k}) \right\} \end{aligned}$$

Im folgenden werden wir uns auf diesen Fall beschränken. Damit die folgenden Ausdrücke allgemeingültig sind, müssen wir \vec{k} als Abkürzung für (\vec{k}, ν) verstehen, d.h. z.B. $\int d\vec{k}'$ ersetzen durch $\sum_{\nu'} \int_{B.Z.} d\vec{k}'$.

10.3 Stoßinvarianten und Erhaltungssätze

Wir beschränken uns auf die elastische Streuung an Störstellen, für die der Streukern $\sum(\vec{k}, \vec{k}') = \sum(\vec{k}', \vec{k})$ symmetrisch ist.

Multipliziert man die Boltzmann-Gleichung mit einer beliebigen Funktion $a(\vec{k})$ und integriert über \vec{k} , so erhält man für den Stoßterm

$$\begin{aligned} & \int d\vec{k} a(\vec{k}) \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} \\ &= \int d\vec{k} d\vec{k}' \left(\sum(\vec{k}, \vec{k}') (1 - f(\vec{k})) f(\vec{k}') - \sum(\vec{k}', \vec{k}) (1 - f(\vec{k}')) f(\vec{k}) \right) a(\vec{k}) \\ &= \int d\vec{k} d\vec{k}' \sum(\vec{k}, \vec{k}') (f(\vec{k}') - f(\vec{k})) a(\vec{k}) \\ &= \frac{1}{2} \int d\vec{k} d\vec{k}' \sum(\vec{k}, \vec{k}') (f(\vec{k}') - f(\vec{k})) (a(\vec{k}) - a(\vec{k}')) \end{aligned}$$

Wir nennen $a(\vec{k})$ eine Stoßinvariante, falls $a(\vec{k}) = a(\vec{k}')$ für alle \vec{k} und \vec{k}' gilt, die durch Stöße bzw. $\sum(\vec{k}, \vec{k}')$ miteinander verknüpft sind. Bei der elastischen Streuung gibt es zwei Stoßinvarianten:

- 1) $a(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3}$: Dies entspricht der Erhaltung der Teilchenzahl beim Stoß, die auch bei inelastischen Prozessen gültig ist.
- 2) $a(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} \varepsilon(\vec{k})$: Dies entspricht der Energieerhaltung: $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}')$ die nur bei elastischer Streuung vorliegt.

Für solche Stoßinvarianten gilt daher

$$\int d\vec{k} a(\vec{k}) \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} = 0$$

und wir können für diese Größen aus der Boltzmann-Gleichung eine Kontinuitätsgleichung für die Teilchen- bzw. Energieerhaltung ableiten.

Teilchenerhaltung: $a(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3}$ (ohne Magnetfeld)

$$\frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \left\{ \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} + \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \underbrace{\frac{e \vec{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}}}_{\text{ausintegrieren}} \right\} = 0$$

Daraus erhält man die Kontinuitätsgleichung, die die Dichte $n(\vec{r}, t)$ und den Strom $\vec{j}(\vec{r}, t)$ untereinander verknüpft:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{j}(\vec{r}, t) = 0$$

$$\text{mit } n(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} f(\vec{r}, \vec{k}, t) \text{ und } \vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \vec{k} f(\vec{r}, \vec{k}, t)$$

$$\text{Energieerhaltung: } a(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} \varepsilon(\vec{k})$$

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \varepsilon(\vec{k}) f(\vec{r}, \vec{k}, t)}_{n_\varepsilon(\vec{r}, t) \text{ Energiedichte}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \vec{v}_\vec{k} \varepsilon(\vec{k}) f(\vec{k})}_{\vec{j}_\varepsilon(\vec{r}, t) \text{ Energiestromdichte}} + e\vec{E} \underbrace{\frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \frac{1}{\hbar} \varepsilon(\vec{k}) \frac{\partial}{\partial \vec{k}} f(\vec{k})}_{-\frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\hbar} \partial \vec{k} f(\vec{k})}_{\vec{j}(\vec{r}, t) \text{ Teilchenstromdichte}} = 0$$

$$\frac{\partial n_\varepsilon(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{j}_\varepsilon(\vec{r}, t) = e\vec{E} \vec{j}(\vec{r}, t)$$

Die rechte Seite beschreibt den Energiegewinn durch die Beschleunigung der Teilchen im äußeren Feld \vec{E} . Da der Strom $\vec{j}(\vec{r}, t) \sim \vec{E}$ ist, ist dieser Energiegewinn quadratisch in \vec{E} und positiv. Es gibt daher keinen stationären Prozess, da kontinuierlich Energie in das Elektronensystem gepumpt wird und diese durch Stöße ihre Energie nicht abgeben können. In Wirklichkeit genügt eine sehr kleine Phononenstreuung, um diese Energie zu dissipieren, so dass i.a. schon nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand erreicht wird.

Relaxationszeit-Näherung: Der Stoßterm verschwindet nur für die Gleichgewichtsverteilung $f_0(\varepsilon_\vec{k})$. Startend von einer Nichtgleichgewichtsverteilung $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ stoßen die Elektronen im Feldfreien Fall ($\vec{E} = 0$) solange mit Phononen bzw. Störstellen, bis sie in die Gleichgewichtsverteilung übergehen. Diesen Effekt kann man sehr leicht durch Einführung einer Relaxationszeit $\tau_\vec{k}$ simulieren, in dem man den Stoßterm durch

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} = -\frac{1}{\tau_\vec{k}} \left(f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\varepsilon_\vec{k}) \right)$$

approximiert. Die Boltzmann-Gleichung ohne externe Felder

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}_\vec{k} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = -\frac{1}{\tau_\vec{k}} \left(f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\varepsilon_\vec{k}) \right)$$

läßt sich dann leicht lösen. Eine anfängliche Abweichung vom Gleichgewicht $\Delta f(\vec{r}, \vec{k}, t=0) = f(\vec{r}, \vec{k}, 0) - f_0(\varepsilon_\vec{k})$ relaxiert dann exponentiell mit der Zeit

$$\Delta f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \Delta f(\vec{r} - \vec{v}_\vec{k} t, \vec{k}, 0) e^{-t/\tau_\vec{k}}$$

Der erste Faktor beschreibt die freie Propagation, der zweite die Relaxation ins Gleichgewicht, die durch Stöße hervorgerufen wird.

Kapitel 11

Elektrische Leitfähigkeit

11.1 Linearisierte Boltzmann-Gleichung

In diesem Kapitel wollen wir das Problem der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Widerstandes behandeln. Dazu beschränken wir uns auf den einfachen, aber in der Praxis wichtigsten Fall eines homogenen und stationären elektrischen Feldes \vec{E} und betrachten nur den stationären Zustand, so dass die Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f(\vec{k})$ nur von \vec{k} abhängt.

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{\hbar} \left(e\vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B} \right) \right\} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} f(\vec{r}, \vec{k}, t) \Rightarrow \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

Das Feld \vec{E} soll hinreichend klein sein, so dass es nur eine kleine Abweichung $\delta f(\vec{k})$ von der Gleichgewichtsverteilung $f_0(\varepsilon_{\vec{k}})$ verursacht:

$$f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) + \delta f(\vec{k})$$

Da $\delta f(\vec{k}) \sim \vec{E}$, wollen wir die Boltzmann-Gleichung nach Potenzen von \vec{E} entwickeln. Die \vec{E} -unabhängige Gleichung wird wegen des detaillierten Gleichgewichts von der Fermi-Verteilung $f_0(\varepsilon_{\vec{k}})$ identisch erfüllt. Für den in \vec{E} -linearen Anteil erhalten wir einen Beitrag vom Driftterm

$$\frac{e}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cong \frac{e}{\hbar} \vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \quad \text{mit} \quad \vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}$$

und einen Beitrag vom Stoßterm

$$\begin{aligned} & \int d\vec{k}' \left\{ \sum (\vec{k}, \vec{k}') (1 - f(\vec{k})) f(\vec{k}') - \sum (\vec{k}', \vec{k}) (1 - f(\vec{k}')) f(\vec{k}) \right\} \\ & \cong \int d\vec{k}' \left\{ \sum (\vec{k}, \vec{k}') [(1 - f_0)\delta f' - \delta f f_0'] - \sum (\vec{k}', \vec{k}) [(1 - f_0')\delta f - \delta f' f_0] \right\} \end{aligned}$$

Da $\delta f(\vec{k})$ linear im angelegten Feld \vec{E} ist, können wir o.E.d.A. folgenden Ansatz machen

$$\delta f(\vec{k}) = e \cdot \vec{E} \cdot \tilde{\Lambda}(\vec{k}) = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} e\vec{E} \cdot \Lambda(\vec{k})$$

wobei $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ bzw. $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ unabhängig von \vec{E} sind. Wegen der Fermistatistik ist $\delta f(\vec{k})$ nur in der Nähe der Fermienergie $\varepsilon_{\vec{k}} \approx E_F$ von Null verschieden, weswegen o.E.d.A. bei der Definition $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ ein Faktor $-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$ abgespalten wurde. Für $T \rightarrow 0$ ist $-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \approx \delta(\varepsilon - E_F)$, d.h. nur die Elektronen auf der Fermifläche sind gestört. Die physikalische Bedeutung des obigen Ansatzes erkennt man, wenn man $f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) + \delta f(\vec{k})$ als eine verschobene Fermiverteilung interpretiert.

$$f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k}) \cong f_0(\varepsilon_{\vec{k}} - e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k}))$$

Die Besetzungsverteilung ist also verschoben um die Energie $e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k})$, die den Energiegewinn eines Elektrons im Feld \vec{E} beim Durchlaufen der Strecke $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ darstellt. ($\vec{\Lambda}(\vec{k})$ = "vektorielle freie Weglänge"). Setze ich obigen Ansatz für $\delta f(\vec{k})$ in den Stoßterm ein und berücksichtige, dass

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = \beta \frac{e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1)^2} \equiv \frac{1}{\kappa T} f_0(\varepsilon) (1 - f_0(\varepsilon))$$

ist, so erhält man nach einiger Rechnung die folgende linearisierte Boltzmann-Gleichung für den Vektor $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ der freien Weglänge

$$\vec{v}_{\vec{k}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} = \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') (\vec{\Lambda}(\vec{k}') - \vec{\Lambda}(\vec{k}))$$

Der Stoßterm

$$\begin{aligned} \sigma(\vec{k}, \vec{k}') &= \sum (\vec{k}, \vec{k}') (1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}})) \frac{f_0(\varepsilon_{\vec{k}'})}{\kappa T} \\ &= \sum (\vec{k}', \vec{k}) (1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}'})) \frac{f_0(\varepsilon_{\vec{k}})}{\kappa T} \\ &= \sigma(\vec{k}', \vec{k}) \end{aligned}$$

ist auf Grund des detaillierten Gleichgewichtes symmetrisch in \vec{k} und \vec{k}' . (Was bei der Ableitung der vorherigen Gleichung benutzt wurde)

Bei bekanntem $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ können wir die Ladungsstromdichte \vec{J} direkt mittels der folgenden Formel berechnen.

$$\vec{J} = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} e\vec{v}_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} e\vec{v}_{\vec{k}} \left\{ f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k}) \right\}$$

Für den Leitfähigkeitstensor σ_{ij} , definiert durch

$$J_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j$$

erhält man dann

$$\sigma_{ij} = \frac{-e^2}{4\pi^3} \int d\vec{k} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} v_i(\vec{k}) \Lambda_j(\vec{k})$$

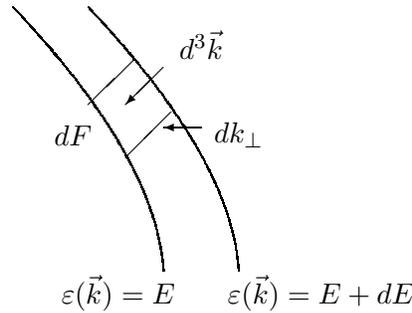
Mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} = \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\vec{\Lambda}(\vec{k}') - \vec{\Lambda}(\vec{k}) \right)$ und der Symmetrie des Stoßkerns kann man auch folgende Darstellung für σ_{ij} finden:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{-e^2}{4\pi^3} \int d\vec{k} \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\Lambda_i(\vec{k}') - \Lambda_i(\vec{k}) \right) \Lambda_j(\vec{k}) \\ \sigma_{ij} &= \frac{e^2}{4\pi^3} \frac{1}{2} \int d\vec{k} d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\Lambda_i(\vec{k}') - \Lambda_i(\vec{k}) \right) \left(\Lambda_i(\vec{k}) - \Lambda_i(\vec{k}') \right) \equiv \sigma_{ij} \end{aligned}$$

Hieraus ist die Summe $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ des Leitfähigkeitstensors direkt ersichtlich.

Elastische Streuung: Im folgenden werden wir uns auf elastische Streuung beschränken, die den Restwiderstand von Defekten bei $T = 0$ bestimmt (Im Rahmen der quasielelastischen Näherung ist die Annahme der näherungsweise elastischen Streuung auch für den Phononenwiderstand sinnvoll, da $\hbar\omega_{\text{Debye}} \ll E_F$ ist. Bei $T = 0$ ist $-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - E_F)$. Für den Streukern $\sigma(\vec{k}, \vec{k}')$ setzen wir an

$$\sigma(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' = \sigma_{el}(\vec{k}, \vec{k}') \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - E_F) \delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - E_F) \delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - E_F) d\vec{k}' \quad , \quad \sigma_{el}(\vec{k}', \vec{k})$$



Dabei beschreibt eine δ -Funktion die Lokalisierung von $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ auf der Fermifläche und die andere elastische Streuung $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}'}$. Die Volumenintegration $d\vec{k}$ schreiben wir als eine Integration über die Oberfläche konstanter Energie mal einer Energieintegration:

$$d^3\vec{k} = dF dk_{\perp} = dF \frac{d\varepsilon}{\left| \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right|} = \frac{dF}{v_{\vec{k}}} d\varepsilon$$

Damit erhält die linearisierte Boltzmann-Gleichung die Form

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \int_{\varepsilon_{\vec{k}'}=E_F} \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{el}(\vec{k}, \vec{k}') \left(\vec{\Lambda}(\vec{k}') - \vec{\Lambda}(\vec{k}) \right)$$

wobei über die Fermifläche zu integrieren ist. Analog erhält man auch für den Leitfähigkeitstensor σ_{ij} ein Integral über die Fermifläche.

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{\varepsilon_{\vec{k}}=E_F} \frac{dF}{v_{\vec{k}}} v_i(\vec{k}) \Lambda_j(\vec{k})$$

Das in der vorherigen Gleichung auftretende Integral

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}}} = \int_{\varepsilon_{\vec{k}'}=E_F} \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}')$$

bemisst die Zeit $\tau_{\vec{k}}$, die im Mittel zwischen zwei Stößen verstreicht; $\tau_{\vec{k}}$ gibt also die mittlere Lebensdauer des Zustandes \vec{k} an. Die obige Boltzmann-Gleichung kann man daher in der Form

$$\vec{\Lambda}(\vec{k}) = \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} + \tau_{\vec{k}} \int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \vec{\Lambda}(\vec{k}')$$

schreiben. Der erste Term beschreibt den ohne Stoß mit der Geschwindigkeit $\vec{v}_{\vec{k}}$ zurückgelegten Weg. Diese Form der Boltzmann-Gleichung legt es nahe, für $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ einen Relaxationszeitansatz zu machen

$$\vec{\Lambda}(\vec{k}) = \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} \vec{v}_{\vec{k}}$$

wobei die Relaxationszeit $\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$, die sog. Transportlebensdauer, noch zu bestimmen ist. Dieser Ansatz kann jedoch nur dann eine Lösung sein, falls der Vektor $\int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \vec{\Lambda}(\vec{k}')$ die Richtung von $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ bzw. $\vec{v}_{\vec{k}}$ hat. Dies ist i.a. nicht der Fall, sondern nur, falls die Streuung kugelsymmetrisch ist

$$\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') = \sigma_{\text{el}}(\cos \vartheta) \quad , \quad \text{mit} \quad \cos \vartheta = \hat{\vec{k}} \cdot \hat{\vec{k}'}$$

und die Fermifläche kugelförmig ist. Dann ist

$$\int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \vec{\Lambda}(\vec{k}') = \vec{\Lambda}(\vec{k}) \int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \vec{\Lambda}(\vec{k}') \underbrace{\hat{\vec{\Lambda}}(\vec{k}') \cdot \hat{\vec{\Lambda}}(\vec{k})}_{\cos \vartheta_{\vec{k}, \vec{k}'}}$$

so dass die Transportlebensdauer gegeben ist durch:

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}} = \int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos \vartheta_{\vec{k}, \vec{k}'}) = \frac{1}{\tau_{\vec{k}}} \left(1 - \overline{\cos \vartheta_{\vec{k}, \vec{k}'}} \right)$$

Wegen des Faktors $1 - \cos \vartheta_{\vec{k}, \vec{k}'}$ liefert die Vorwärtsstreuung ($\vartheta_{\vec{k}, \vec{k}'} \cong 0$) keinen Beitrag zum Widerstand. Daher ist meist $\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} > \sim \tau_{\vec{k}}$. (Zumindestens, wenn die Vorwärtsstreuung bevorzugt wird.)

In der Relaxationszeitnäherung ist der Leitfähigkeitstensor gegeben durch

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{\varepsilon(\vec{k})=E_F} dF \frac{v_i(\vec{k}) v_j(\vec{k})}{v(\vec{k})} \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$$

Für kubische Kristalle ist $\sigma_{ij} = \sigma_0 \delta_{ij}$ bzw. $\vec{J} = \sigma_0 \vec{E}$ mit

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon(\vec{k})=E_F} dF v(\vec{k}) \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$$

Als einfachsten Fall betrachten wir freie Elektronen. Es ist

$$V_{\vec{k}} = \frac{\hbar k_F}{m}, \quad \int dF = 4\pi k_F^2, \quad k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3}, \quad \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} = \tau^{\text{tr}} \text{ unabh. von } \hat{k}$$

$$\sigma_0 = \frac{n_0 e^2}{m} \tau^{\text{tr}}$$

Die Relaxationsnäherung erlaubt noch eine einfachere Interpretation der Störung der Fermi-Verteilung. Mit $\vec{\Lambda}(\vec{k}) = \vec{v}_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$ erhält man

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot e\vec{E} \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} \cong f_0 \left(\vec{k} - e\vec{E} \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} / \hbar \right)$$

D.h. der ganze Festkörper wird um $\Delta\vec{k} = e\vec{E} \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}} / \hbar$ in Richtung des Feldes \vec{E} verschoben. Dabei ist $\Delta\vec{k}$ die mittlere Änderung von \vec{k} in der Zeit $\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$ auf Grund der Beschleunigung durch das Feld \vec{E} .

Das Ergebnis für freie Elektronen ist damit leicht verständlich. Die Verschiebung der Fer-

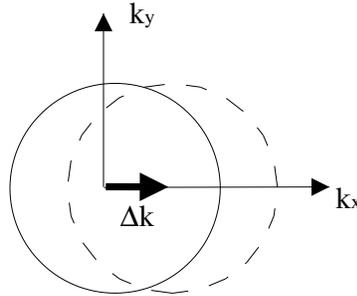


Abbildung 11.1: Verschiebung freier Elektronen

mikugel um $\Delta\vec{k} = e\vec{E} \tau^{\text{tr}} / \hbar$ führt zu einer mittleren Geschwindigkeit $\Delta\vec{v} = e\vec{E} \tau^{\text{tr}} / m$ aller Elektronen, so dass der mittlere Strom gegeben ist durch

$$\vec{J} = en_0 \Delta\vec{v} = \frac{n_0 e^2}{m} \tau^{\text{tr}} \vec{E} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_0 = \frac{n_0 e^2}{m} \tau^{\text{tr}}$$

11.2 Restwiderstand von Fremdatomen

Im freien Elektronenmodell ist der Widerstand gegeben durch

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma_0} = \frac{m}{n_0 e^2} \frac{1}{\tau^{\text{tr}}}$$

In einem Jellium mit statistisch verteilten Fremdatomen braucht man daher nur die Transportlebensdauer τ^{tr}

$$\frac{1}{\tau^{\text{tr}}} = \int_{\varepsilon_{\vec{k}'} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}'^2 = E_F} \frac{dF'}{|\vec{v}_{\vec{k}'}|} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos \vartheta_{\vec{k}\vec{k}'}) = \frac{1}{\tau} (1 - \overline{\cos \vartheta})$$

Die Streurrate $\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}')$ ist nach der goldenen Regel durch die t -Matrix des streuenden Atoms gegeben

$$\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') = c \frac{2\pi}{\hbar^2} |t_{\vec{k}, \vec{k}'}|^2, \quad c = \text{Konzentration der Fremdatome}$$

In Born'scher Näherung für das Streupotential ist $t_{\vec{k}, \vec{k}'}$ durch die Fouriertransformierte des Störpotentials $\Delta V(\vec{r})$ gegeben

$$t_{\vec{k}, \vec{k}'} \sim \int d\vec{r} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}} \Delta V(\vec{r})$$

Qualitativ ist das Störpotential gegeben durch ein abgeschirmtes Ionenpotential (Thomas-Fermi Abschirmung)

$$\Delta V(\vec{r}) = -\frac{\Delta Z}{r} e^{-k_{\text{TF}} r}$$

wobei ΔZ die Überschussladung des Fremdatoms ist. Daher sollte der Restwiderstand zum Quadrat der Überschussladung ΔZ sein

$$\rho_0 \sim (\Delta Z)^2 \quad (\text{Linde-Regel})$$

falls bei Störung hinreichend schwach ist (ΔZ klein). Für stark störende Fremdatome versagt die Born'sche Näherung. Hier bietet sich eine Entwicklung der t -Matrix und des Restwiderstandes nach den Streuphasen $\delta_l(E_F)$ des Fremdatoms an. Für die t -Matrix gilt

$$t_{\vec{k}, \vec{k}'} \sim -\frac{\hbar^2}{2mk_F} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \vartheta)$$

Für die Transportlebensdauer erhält man damit

$$\frac{1}{\tau^{\text{tr}}} = c \frac{4\pi\hbar}{mk_F} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2 (\delta_{l+1}(E_F) - \delta_l(E_F))$$

während die Lebensdauer τ gegeben ist durch

$$\frac{1}{\tau} = c \frac{4\pi\hbar}{mk_F} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(E_F)$$

Besonders große Beiträge zum Widerstand erhält man daher, wenn für einen bestimmten Drehimpuls l an der Fermienergie eine Resonanz vorliegt, so dass $\delta_l(E_F) \approx (n + \frac{1}{2})\pi$ ist und $\sin^2 \delta_l(E_F) \approx 1$. (unitärer Grenzwert=maximale Streuung)

Beispiel: sp-Fremdatome in Cu; Linde Regel $\rho_0 \sim (\Delta Z)^2$

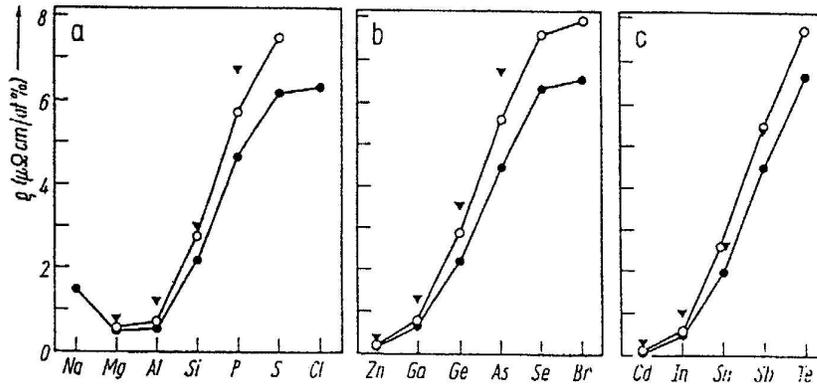


Fig. 3. Residual resistivity for sp impurities of the a) third, b) fourth, and c) fifth rows of the periodic system in Cu. ● theoretical results obtained by solving the algebraic set of (4.9) in I; ○ theoretical results according to (1.3); ▼ experimental values according to references in [11]

Abbildung 11.2: I.Mertig et al., phys. stat. sol. (b) 117, 619 (1983)

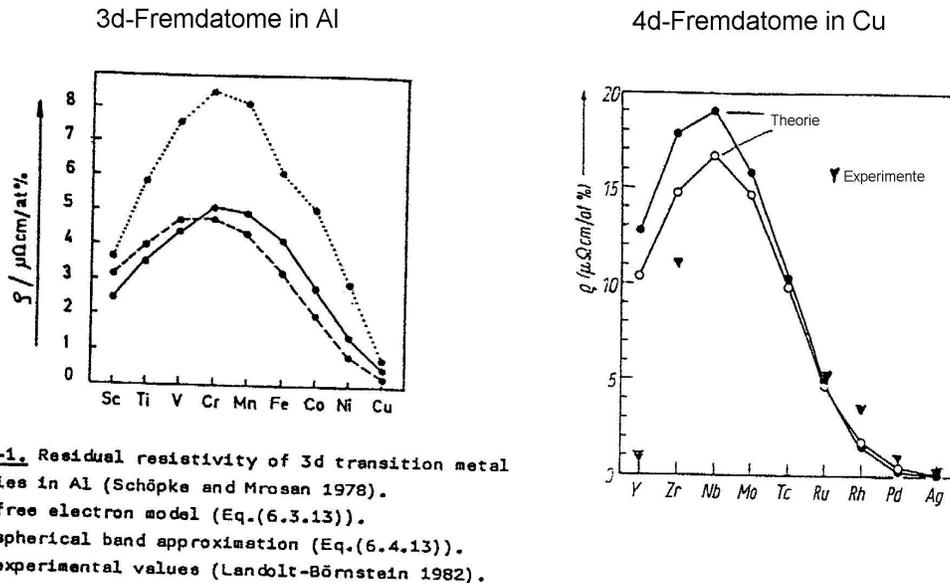


Fig.9.4-1. Residual resistivity of 3d transition metal impurities in Al (Schöpke and Mrosan 1978).
 - - - free electron model (Eq.(6.3.13)).
 — spherical band approximation (Eq.(6.4.13)).
 ▼ experimental values (Landolt-Börnstein 1982).

Abbildung 11.3: (I.Mertig et al.) Resonanz für $l = 2$: $\delta_l(E_F) \approx \frac{\pi}{2}$

11.3 Variationsverfahren für die lineare Boltzmann-Gleichung

Die linearisierte Boltzmann-Gleichung lässt sich aus einem Variationsverfahren ableiten, wie im folgenden für den Fall der elastischen Streuung gezeigt wird.

$$e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} = \int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') e\vec{E} \left(\tilde{\Lambda}(\vec{k}) - \tilde{\Lambda}(\vec{k}') \right)$$

Formal schreiben wir diese Gleichung als

$$V_{\vec{k}} = \Pi \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} \quad \text{mit} \quad v_{\vec{k}} = e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \quad , \quad \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} = e\vec{E} \cdot \tilde{\Lambda}(\vec{k})$$

Dabei bedeutet die Anwendung des Operators Π auf $\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}$ eine Multiplikation mit $\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}')$ verbunden mit der Integration $\frac{dF'}{v_{\vec{k}'}}$ über die Fermifläche.

$$\Pi(\vec{k}, \vec{k}') \tilde{\Lambda}(\vec{k}') = \frac{1}{\tau_k} \delta^{(2)}(\vec{k} - \vec{k}') - \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') \quad (\tilde{\Lambda}(\vec{k}) \quad \underline{\text{und}} \quad \tilde{\Lambda}(\vec{k}')\text{-Term})$$

$$\sigma_{\parallel} = \frac{e^2}{4\pi^3 E^2} \int \frac{dF}{v_{\vec{k}}} E\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} E\vec{E} \cdot \tilde{\Lambda}(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3 E^2} (V_{\vec{k}}, \tilde{\Lambda}_{\vec{k}})$$

Da der Operator Π positiv definit ist

$$\begin{aligned} (\delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}) &= \int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \int \frac{dF_{\vec{k}'}}{v_{\vec{k}'}} \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} \sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}') (\delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} - \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}'}) \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \int \frac{dF_{\vec{k}'}}{v_{\vec{k}'}} \underbrace{\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}')}_{\geq 0, \text{ da}} (\delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} - \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}'})^2 \geq 0 \quad \text{für beliebige } \delta \tilde{\Lambda} \\ &\quad \text{Übergangswahrscheinlichkeit} \end{aligned}$$

ist der stationäre Wert L_0 ein Minimum:

$$L \left\{ \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}^0 + \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} \right\} \geq L \left\{ \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}^0 \right\} = L_0 \quad \text{für beliebige } \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}$$

bzw. die Leitfähigkeit σ_{\parallel} ist das Maximum von

$$\sigma_{\parallel} \geq \frac{-1}{2\pi^3 E^2} L \left\{ \tilde{\Lambda}_{\vec{k}} \right\} \quad \text{für beliebige } \delta \tilde{\Lambda}_{\vec{k}}$$

Das Variationsverfahren lässt sich auch noch in eine handlichere Form kleiden. Wir setzen $\tilde{\Lambda}_{\vec{k}} = \alpha \Lambda_{\vec{k}}^*$ mit beliebigem $\Lambda_{\vec{k}}^*$ und minimalisieren in Bezug auf den Skalierungsfaktor α

$$L \{ \alpha \Lambda^* \} = \frac{\alpha^2}{2} \left(\Lambda_{\vec{k}}^*, \Pi \Lambda_{\vec{k}}^* \right) - \alpha \left(\Lambda_{\vec{k}}^*, V_{\vec{k}} \right)$$

$$\frac{dL}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \alpha_0 = \frac{\left(\Lambda_{\vec{k}}^*, V_{\vec{k}} \right)}{\left(\Lambda_{\vec{k}}^*, \Pi \Lambda_{\vec{k}}^* \right)}$$

$$L\{\alpha_0\Lambda^*\} = -\frac{1}{2} \frac{(\Lambda_{\vec{k}}^*, V_{\vec{k}})^2}{(\Lambda_{\vec{k}}^*, \Pi\Lambda_{\vec{k}}^*)} = -\frac{1}{2} \frac{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, V_{\vec{k}})^2}{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi\tilde{\Lambda}_{\vec{k}})}$$

Im letzten Ausdruck kann o.E.d.A. $\Lambda_{\vec{k}}^*$ durch $\tilde{\Lambda}_{\vec{k}} = \alpha\Lambda_{\vec{k}}^*$ ersetzt werden, da der Skalierungsfaktor α im Zähler und im Nenner sich weg kürzt. Damit erhalten wir:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{1}{\rho_{\parallel}} \geq \frac{1}{4\pi^3 E^2} \frac{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, V_{\vec{k}})^2}{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi\tilde{\Lambda}_{\vec{k}})} \text{ für beliebige } \tilde{\vec{k}} = e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}(\vec{k})$$

Als eine wichtige Anwendung diskutieren wir die Mathiessen-Regel. Wir betrachten zwei verschiedene Streumechanismen, so dass die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten Π_1 und Π_2 additiv sind: $\Pi = \Pi_1 + \Pi_2$

Dabei kann man Π_1 und Π_2 z.B. die Streuung an zwei verschiedenen Sorten von Fremdatomen 1 und 2 sein, oder Π_1 kann die Phononenstreuung und Π_2 die Fremdatomstreuung oder die Streuung an Versetzungen usw. sein. In der Relaxationszeitnäherung sind wegen der Additivität der Π 's die Reziproken der Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 additiv:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$$

so dass sich in der freien Elektronennäherung ($\sigma_0 = \frac{1}{\rho_0} = \frac{n_0 e^2}{m} \tau$) die Widerstände ρ addieren

$$\rho = \frac{m}{n_0 e^2} \frac{1}{\tau} = \rho_1 + \rho_2$$

Diese Mathiessen Regel gilt jedoch nicht exakt. Aus der obigen Darstellung für ρ_{\parallel} folgt, dass der Widerstand $\rho_{(1+2)}$ bei Vorliegen von beiden Streumechanismen Π_1 und Π_2 gegeben ist durch ($\tilde{\Lambda}$ ist die exakte Lösung zu $\Pi = \Pi_1 + \Pi_2$)

$$\rho_{(1+2)} = 4\pi^3 E^2 \left\{ \frac{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi_1 \tilde{\Lambda}_{\vec{k}})}{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, V_{\vec{k}})^2} + \frac{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi_2 \tilde{\Lambda}_{\vec{k}})}{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, V_{\vec{k}})^2} \right\} \geq \rho_1 + \rho_2$$

Das \geq Zeichen gilt, da $\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}$ als exakte Lösung zu $\Pi_1 + \Pi_2$ i.a. nicht die exakte Lösung zu Π_1 noch zu Π_2 ist.

Andere Abweichungen von der Mathiessen-Regel:

bisher: Obwohl $\Pi_{(1+2)} = \Pi_1 + \Pi_2$ additiv ist, ist der Widerstand $\rho_{(1+2)} \geq \rho_1 + \rho_2$ nicht additiv

jetzt: Widerstand ist erst recht nicht additiv, wenn $\Pi_{(1+2)} \neq \Pi_1 + \Pi_2$

Beispiele:

1. Zwei Defektsorten 1 und 2, die in Form gebundener Paare (1,2) vorliegen. Die Paare muss man als neuen Defekt (1,2) auffassen und wegen der Wechselwirkung bzw. wegen Interferenzeffekte ist

$$\Pi_{(1,2)} \neq \Pi_1 + \Pi_2$$

2. Restwiderstand durch Punktdefekte 1 und Phononenwiderstand 2:
infolge lokalisierter oder resonanter Defektschwingungen hängt die Phononenstreuung auch von der Konzentration und Art der Punktdefekte ab, deshalb ist

$$\Pi = \Pi_{\text{Rest}} + \Pi_{\text{Phonon}}$$

erfüllt, aber Π_{Phonon} ist abhängig von Konzentration und Art der Defekte.

Die Mathiessen-Regel kann daher nur in einer Richtung verletzt sein. Sie ist exakt erfüllt, wenn die Lösungen $\tilde{\Lambda}_1$ zu Π_1 und $\tilde{\Lambda}_2$ zu Π_2 bis auf einen Skalierungsfaktor gleich sind und, wiederum bis auf einen Skalierungsfaktor, mit $\tilde{\Lambda}$ als Lösung zu $\Pi_1 + \Pi_2$ übereinstimmen. Dies ist näherungsweise erfüllt, falls die Streumechanismen Π_1 und Π_2 ähnlich sind. Die Abweichung von der Matthiesregel ist dann von der Größenordnung $(\tilde{\Lambda}_1 - \tilde{\Lambda}_2)^2$.

Als zweite Anwendung leiten wir eine Verbesserung der Relaxationszeitnäherung mittels Variation ab. Für kubische Symmetrie ist

$$\sigma_0 = \frac{1}{\rho_0} \geq \frac{e^2}{12\pi^3} \frac{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \vec{v}_{\vec{k}})^2}{(\tilde{\Lambda}_{\vec{k}}, \Pi \tilde{\Lambda}_{\vec{k}})}$$

Ersetzen wir hier näherungsweise $\tilde{\Lambda}_{\vec{k}} = \tau_0 \vec{v}_{\vec{k}}$ mit einer \vec{k} -unabhängigen Relaxationszeit τ_0 , so hebt sich diese als Skalierungsfaktor weg und man erhält

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \frac{1}{\rho_0} \geq \frac{e^2}{12\pi^3} \frac{\left(\int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}}^2\right)^2}{\int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}}^2 \int \frac{dF_{\vec{k}'}}{v_{\vec{k}'}} \underbrace{\sigma_{\text{el}}(\vec{k}, \vec{k}')}_{\frac{1}{\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}}} \left\{ 1 - \frac{\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{v}_{\vec{k}'}}{v_{\vec{k}}^2} \right\}} \\ \sigma_0 &= \frac{1}{\rho_0} \geq \frac{e^2}{12\pi^3} \frac{\left(\int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}}^2\right)^2}{\int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}}^2 \frac{1}{\tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}}} \end{aligned}$$

Diese Formel ersetzt die übliche Relaxationsnäherung (s.o.)

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{12\pi^3} \int \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}}^2 \cdot \tau_{\vec{k}}^{\text{tr}}$$

11.4 Phononenwiderstand

Die Propagation der Elektronen im thermisch fluktuierenden Potential der Ionen

$$V(\vec{r}) = \sum_n v(\vec{r} - \vec{R}^n) = \int d\vec{R} v(\vec{r} - \vec{R}) \rho(\vec{R}) \quad \text{mit} \quad \rho(\vec{R}) = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{R}^n)$$

ist ein sehr kompliziertes Problem. Zunächst startet man mit der Propagation im thermisch gemittelten Potential

$$\langle V(\vec{r}) \rangle = \int d\vec{R} v(\vec{r} - \vec{R}) \langle \rho(\vec{R}) \rangle$$

Die mittlere Kerndichte $\langle \rho(\vec{R}) \rangle = \sum_n \langle \delta(\vec{r} - \vec{R}^n) \rangle$ beschreibt die Verschmierung der Kernzentren infolge der thermischen Bewegung. Die Fourierkoeffizienten dieses periodischen Potential

$$\langle \tilde{V} \rangle_{\vec{h}} = \frac{1}{V_z} \int_{V_z} d\vec{r} e^{-i\vec{K}\vec{h}\vec{r}} \langle V(\vec{r}) \rangle = \tilde{V}_{\vec{h}} \langle e^{-i\vec{K}\vec{h}\vec{u}} \rangle = \tilde{V}_{\vec{h}} e^{-W_{\vec{K}\vec{h}}}$$

enthalten die Temperaturabhängigkeit mittels der Debey-Waller Faktoren. Man muss zunächst daher das Bandstrukturproblem zu diesem thermisch gemittelten Potential lösen. Für die Blochelektronen ist dann die Abweichung $\Delta V(\vec{r}) = V(\vec{r}) - \langle V(\vec{r}) \rangle$ des Potentials vom Mittelwert die Störung, die die Streuung der Blochelektronen verursacht. Zur Vereinfachung des Problems machen wir im folgenden die freie Elektronennäherung, d.h. wir setzen $\Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ und $\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$, was einer Vernachlässigung von $\langle V(\vec{r}) \rangle$ entspricht.

Die Übergangswahrscheinlichkeit $\sum(\vec{k}, \vec{k}')$ ist dann gegeben durch

$$\sum(\vec{k}, \vec{k}') = |\tilde{V}_{\vec{k}-\vec{k}'}|^2 S'(\vec{k} - \vec{k}', (\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'})/\hbar)$$

wobei die Korrelationsfunktion $S'(\vec{K}, \omega)$ gegeben ist durch

$$S'(\vec{K}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \sum_{mn} \left\{ \langle e^{+i\vec{K}\vec{R}^m(t)} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle - \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} \rangle \langle e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle \right\}$$

Der Abzug der unkorrelierten Terme $\langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m(t)} \rangle \langle e^{-i\vec{K}\vec{R}^n(0)} \rangle$, die in der Neutronenstreuung die rein elastische Streuung beschreiben, entspricht der Tatsache, dass nur die Potentialdifferenz $\Delta V(\vec{r}) = V(\vec{r}) - \langle V(\vec{r}) \rangle$ als Störung auftritt. In der Ein-Phonon-Näherung erhält man für $S'(\vec{K}, \omega)$

$$S'(\vec{K}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \sum_{mn} \langle (\vec{K} \cdot \vec{u}^m(t)) \vec{K} \cdot \vec{u}^n(0) \rangle e^{iK(R^m - R^n)} ; \quad \vec{R}^m(t) = \vec{R}_0^m + \vec{u}^m(t)$$

Dabei beschreiben die Koordinaten $\vec{u}^m(t)$ die Auslenkungen von den Ruhelagen \vec{R}_0^m . Bei Einführung von Polarisationsvektoren $\vec{P}^\sigma(\vec{q})$ und Eigenfrequenzen $\Omega_\sigma(\vec{q})$ ergibt sich daraus

$$S'(\vec{K}, \omega) = \frac{\hbar}{2M} \sum_{\sigma=1}^3 \frac{|\vec{K} \cdot \vec{P}^\sigma(\vec{q})|^2}{\Omega_\sigma(\vec{q})} \left\{ n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) \delta(\omega - \Omega_{\vec{q}\sigma}) + (n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) + 1) \delta(\omega + \Omega_{\vec{q}\sigma}) \right\}$$

wobei $n(\omega) = (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ die Bose-Besetzungsfunktion ist. \vec{q} ist ein Vektor aus der 1. Brillouin Zone: $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}\vec{h} + \vec{q}$, $\vec{K}\vec{h}$ =reziproker Gittervektor

Mit dem vorher gewonnenen Ergebnis (s.o.) ist der Widerstand ρ_0 gegeben durch

$$\begin{aligned} \rho_0 &\cong \frac{12\pi^3}{e^2} \frac{\int d\vec{k} \vec{v}_k^2 \frac{1}{\tau_k}}{\left(\int d\vec{k} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \right) \vec{v}_k^2 \right)^2} \\ &= \frac{12\pi^3}{e^2 \left(\frac{4\pi}{3} k_F^4 \frac{\hbar}{m} \right)^2} \int d\vec{k} d\vec{k}' \underbrace{\sum(\vec{k}, \vec{k}')}_{|\tilde{V}(\vec{k}-\vec{k}')|^2 S'(\vec{k}-\vec{k}', \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'}}{\hbar})} (1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}})) f_0(\varepsilon_{\vec{k}'}) / \kappa T \left(1 - \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{k^2} \right) \end{aligned}$$

Die Volumenintegrationen $d^3\vec{k}, d^3\vec{k}'$ spalten wir auf in Energieintegrationen und Oberflächenintegrale über die Flächen konstanter Energie

$$\int d^3\vec{k} = \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty d\varepsilon \int_{\varepsilon_{\vec{k}}=\varepsilon} \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}} \cong \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty d\varepsilon \dots \int_{\varepsilon_{\vec{k}}=E_F} \frac{dF_{\vec{k}}}{v_{\vec{k}}}, \text{ dito für } d^3\vec{k}' = \frac{1}{\hbar} d\varepsilon' \frac{dF'}{v'_{\vec{k}'}}$$

Da die wichtige Energieabhängigkeit $\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'} \sim \hbar\omega \sim k\Theta_{\text{Debye}}$ auf die unmittelbare Umgebung der Fermienergie beschränkt ist, können wir die Oberflächenintegrale $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon$ durch Fermiflächenintegrale $\varepsilon_{\vec{k}} = E_F$ ersetzen, da die \vec{k} -Vektoren praktisch auf die Fermifläche beschränkt sind ($\varepsilon_{\vec{k}} \approx E_F \pm k\Theta_D$).

$$\rho_0 \sim \frac{1}{kT} \int_{\varepsilon_{\vec{k}}=E_F} \frac{dF}{v_{\vec{k}}} \int_{\varepsilon_{\vec{k}'}=E_F} \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} \tilde{V}(\vec{k}-\vec{k}') \left(1 - \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{k^2}\right) \int d\varepsilon \int d\hbar\omega f_0(\varepsilon) (1 - f_0(\varepsilon + \hbar\omega)) S'(\vec{k}-\vec{k}', \omega)$$

Das ε -Integral über die Fermifaktoren läßt sich elementar berechnen.

$$\frac{1}{kT} \int d\varepsilon f_0(\varepsilon) (1 - f_0(\varepsilon + \hbar\omega)) = \beta\hbar\omega (n(\omega) + 1) = \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{e}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

$$\rho_0 \sim \int \frac{dF}{v_{\vec{k}}} \int \frac{dF'}{v_{\vec{k}'}} |\tilde{V}(\vec{k}-\vec{k}')|^2 \left(1 - \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{k^2}\right) \int d\hbar\omega \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{e}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} S(\vec{k}-\vec{k}', \omega)$$

Für hohe Temperatur ist $\frac{\hbar\omega}{kT} \frac{e}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \approx 1$. Daher geht nur die gleichzeitige Korrelationsfunktion

$$S'(\vec{K}) = \int d\omega S'(\vec{K}, \omega) = \sum_{mn} \left\{ \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m} e^{-i\vec{K}\vec{R}^n} \rangle - \langle e^{i\vec{K}\vec{R}^m} \rangle \langle e^{-i\vec{K}\vec{R}^n} \rangle \right\}$$

$$S'(\vec{K}) \cong \frac{\hbar}{2M} \sum_{\sigma=1}^3 \frac{|\vec{K} \cdot \vec{P}^\sigma(\vec{q})|^2}{\Omega_\sigma(q)} (2n(\Omega_{\vec{q}\sigma})) \cong \sum_{\sigma=1}^3 \frac{|\vec{K} \cdot \vec{P}^\sigma(\vec{q})|^2}{M\Omega_\sigma^2(q)} kT$$

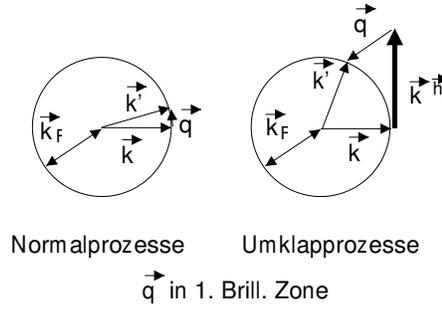
in die Streuung ein. Der Widerstand variiert daher für $kT \geq k\Theta_D$ wie $\rho_0(T) \sim kT$. Für noch höhere Temperaturen gibt es dann quadratische Korrekturen $\rho_0^2 \sim (kT)^2$ auf Grund von Mehrphononprozessen und anharmonischen Korrekturen.

Das obige Ergebnis hätte man auch viel einfacher erhalten können.

Da nur die gleichzeitige Korrelationsfunktion $S'(\vec{K})$ in die Streuung eingeht, streuen die Blochelektronen an der eingefrorenen Auslenkungsordnung, über die thermisch zu mitteln ist. Man kann daher direkt mit den Formeln für elastisch Streuung starten und die statische Korrelationsfunktion $S'(\vec{K})$ verwenden (quasielastische Näherung).

Für niedrigere Temperaturen $T \ll \Theta_D$ gilt dies jedoch nicht. Insbesondere gibt es keinen Beitrag zum Widerstand von den Nullpunktschwankungen. Man erhält, wenn man die Ein-Phonon-Näherung für $S(\vec{K}, \omega)$ einsetzt und die ω -Integration mit Hilfe der δ -Funktionen $\delta(\omega \pm \Omega_\sigma(\vec{q}))$ ausführt:

$$\rho_0 \sim \frac{1}{kT} \int dF_{\vec{k}} \int dF_{\vec{k}'} |\tilde{V}(\vec{k}-\vec{k}')|^2 \underbrace{\left(1 - \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{k^2}\right)}_{\cos \vartheta} \sum_{\sigma} \left| (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{P}^\sigma(\vec{q}) \right|^2 n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) (n(\Omega_{\vec{q}\sigma}) + 1)$$



Wegen des Besetzungsfaktors $n(\Omega_{\vec{q}\sigma})$ bleiben effektiv nur die niederenergetischen Phononen mit $\hbar\Omega_{\vec{q}\sigma} \leq kT$ übrig, d.h. nur kleine q -Werte sind wichtig. Hier müssen wir Normalprozesse $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{q} + \vec{K}$ ($\vec{K} = \text{rez. Gittervektor}$) unterscheiden. Umklappprozesse frieren i.a. aus, wenn \vec{K} nicht auf der Fermikugel liegt, so dass bei $T \rightarrow 0$ nur Normalprozesse übrig bleiben. Der wichtigste Beitrag kommt von dem longitudinalen Schallwellen, für die $\vec{q} \cdot \vec{P}^\sigma(\vec{q}) = q$ ist. Für kleine $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{q}$ erhält man daher mit $1 - \cos \vartheta \cong \frac{1}{2}(q/k_F)^2$ und $dF' = 2\pi q dq$, $\Omega_{\vec{q}\sigma} = c_l \vec{q}$

$$\begin{aligned} \rho_0 &\sim |\tilde{V}(0)|^2 \frac{1}{kT} \int_0^\infty 2\pi q dq \frac{1}{2} \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 q^2 \frac{e^{xq}}{(e^{xq} - 1)^2}, \quad x = \frac{\hbar c_l}{kT} \\ &= |\tilde{V}(0)|^2 \frac{1}{8k_F^2} \frac{(kT)^5}{(\hbar c_l)^6} \int_0^\infty 2\pi y^5 dy \frac{e^y}{(e^y - 1)^2} \sim (kT)^5 \quad \text{Bloch-Grüneisen-Gesetz} \end{aligned}$$

Der Widerstand variiert daher bei tiefen Temperaturen wie T^5 . Diese sehr starke T -Abhängigkeit erhält man im wesentlichen infolge der starken Reduktion der Vorwärtsstreuung durch den Faktor $1 - \cos \vartheta \cong \frac{1}{2}(q/2k_F)^2$ und des Faktors q^2 von den Polarisationsstermen $\left| (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{P}^\sigma(\vec{q}) \right|^2$. Umklappprozesse frieren zwar bei niederen Temperaturen auf Grund der thermischen Besetzungsfaktoren aus, sie haben also sehr große Vorfaktoren, da sowohl der Faktor $1 - \cos \vartheta_{\vec{k}\vec{k}'}$, als auch der Polarisationsfaktor $\left| \vec{K} \cdot \vec{P}^\sigma \right|^2$ für $q \rightarrow 0$ endlich bleibt. Deshalb erhält man i.a. bei tieferen Temperaturen noch merkliche Umklappbeiträge, die erst bei sehr tiefen Temperaturen aussterben. Beispiel: Kalium - Umklappprozesse sind bei $T > \sim 2K$ um den Faktor ≈ 10 größer als Normalprozesse, sterben aber bei $T < \sim 1K$ aus.

11.5 Wärmeleitfähigkeit

Während beim Stromtransport die treibende Kraft ein von außen angelegtes Feld ist, ist beim Wärme- bzw. Energietransport die treibende Kraft ein Temperaturgradient. Es gibt jedoch auch Kopplungsterme zwischen diesen Mechanismen, die als "thermoelektrische Effekte" bekannt sind, jedoch hier nicht weiter behandelt werden.

Wir betrachten daher ein System mit einem kleinen Temperaturgradienten $\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$ ohne äußeres Feld \vec{E} . Bei der Verteilungsfunktion

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f_{T(\vec{r})}^0(\varepsilon_{\vec{k}}) + \delta f(\vec{k}, \vec{r}), \quad f_{T(\vec{r})}^0(\varepsilon_{\vec{k}}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)/kT(\vec{r})} + 1}$$

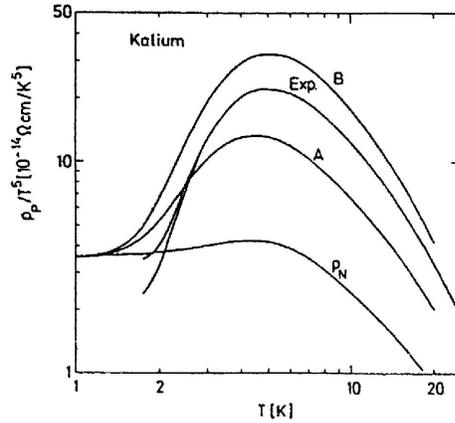


Bild 33.5

Temperaturabhängiger Anteil ρ_p des elektrischen Widerstands von Kalium bei tiefen Temperaturen, aufgetragen als $\log(\rho_p/T^5)$ über $\log T$; Exp.: Experimentelle Kurven; A und B: Theorie für Ashcroft und Bardeen Pseudopotential (s. Fig. 33.6); ρ_N : Beitrag der N-Prozesse (Ekin und Maxfield 1971, exp. Kurven unterhalb 3 K für zwei verschiedene Proben nach van Kempen et al. 1976)

ist der ungestörte Term eine ortsunabhängige Fermiverteilung mit der lokalen Temperatur $T(\vec{r})$. Im Driftterm brauchen wir nur $f_{T(\vec{r})}^0$ mitzunehmen, da dies schon ein Glied $\sim \frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$ ergibt.

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{\hbar} \left(e\vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B} \right) \partial_{\vec{k}} \right\} f(\vec{r}, \vec{k}, t) \approx \vec{v}_{\vec{k}} \frac{\partial f^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} = - \frac{f^0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$$

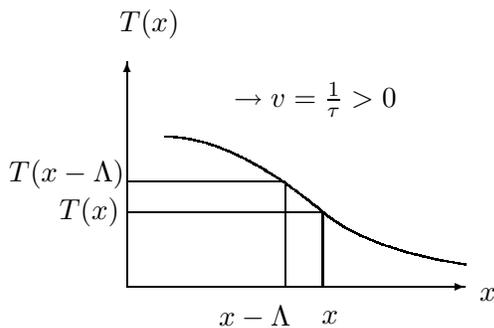
Im Stoßterm liefert dagegen $f_{t(\vec{r})}^0$ keinen Beitrag, da es sich um eine Gleichgewichtsverteilung handelt. Analog zum Fall der elektrischen Leitfähigkeit machen wir für $\delta f(\vec{k}, \vec{r})$ einen Ansatz, der linear in $\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$ ist

$$\delta f(\vec{k}, \vec{r}) = - \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) = + \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{\Lambda}^W(\vec{k})$$

Für die Gesamtverteilung

$$f(\vec{k}, \vec{r}) = f_0(\varepsilon_{\vec{k}}, T(\vec{r})) - \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \cong f_0\left(\varepsilon_{\vec{k}}, T\left(\vec{r} - \vec{\Lambda}^W(\vec{k})\right)\right)$$

bedeutet dies, dass die Temperatur in der Gleichgewichtsverteilung an der um die freie Weglänge $\vec{\Lambda}^W(\vec{k})$ verschobene Stelle $\vec{r} - \vec{\Lambda}^W(\vec{k})$ zu nehmen ist.



Da $\vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \sim \vec{v}_{\vec{k}}$ ist, heißt dies in der nebenstehenden Abbildung, dass nach "rechts" fliegende Elektronen "heißer" sind, als es die Temperatur $T(x)$ angibt, da sie die Temperaturverteilung $T(x - \Lambda)$ der Stelle $x - \Lambda$ haben. Analog sind nach links fliegende Elektronen kälter, da $T(x + \Lambda) < T(x)$ ist. Dieses Ungleichgewicht der Ströme verursacht dann einen Wärmestrom, der dem Gradienten $\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$ entgegengerichtet ist.

Für die vektorielle freie Weglänge $\vec{\Lambda}^W(\vec{k})$ erhält man eine ähnliche linearisierte Boltzmann-Gleichung wie im Fall der elektrischen Leitfähigkeit. Als Lösung beschränken wir uns hier auf die Relaxationszeitnäherung, so dass $\vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \cong \tau_{\vec{k}}^W \cdot \vec{v}_{\vec{k}}$ ist.

Bei bekanntem $f(\vec{r}, \vec{k})$ ist der Wärmestrom \vec{j}_Q gegeben durch

$$\vec{j}_Q = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \vec{v}_{\vec{k}} (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) f(\vec{r}, \vec{k})$$

Um den Faktor $\varepsilon_{\vec{k}} - \mu$ zu verstehen, müssen wir beachten, dass nach der Thermodynamik die Änderung der Entropier S gegeben ist durch

$$\delta Q|_{res.} = T dS = \underbrace{dU}_{\text{Änderung der inneren Energie}} - \mu dN + \underbrace{p dV}_{=0 \text{ (keine Volumenänderung)}}$$

Dabei ist δQ die zugeführte Wärme. Der Wärmestrom \vec{j}_Q ist daher die Differenz zwischen dem Energiestrom

$$\vec{j}_U = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \vec{v}_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} f(\vec{r}, \vec{k})$$

und dem Strom $\mu \cdot \vec{j}$ des chemischen Potentials (\vec{j} ist der Teilchenstrom). In der Relaxationszeitnäherung erhält man damit

$$j_i^W = - \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij}^W \frac{\partial T}{\partial r_i}$$

wobei der Wärmeleitfähigkeitstensor σ_{ij}^W gegeben ist durch

$$\sigma_{ij}^W = \frac{-1}{4\pi^3 T} \int d\vec{k} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)^2 v_i(\vec{k}) v_j(\vec{k}) \tau_{\vec{k}}^W$$

Die Volumenintegration d^3k spalten wir auf in eine Integration dF über die Flächen konstanter Energie $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon$ und eine Energieintegration $d\varepsilon$

$$d^3k = \frac{dF}{\hbar v_{\vec{k}}} \cdot d\varepsilon$$

Beide Integrale kann man entkoppeln, wenn man näherungsweise die Oberflächenintegrale $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon$ durch Fermiflächenintegrale $\varepsilon_{\vec{k}} = E_F$ ersetzt, was wegen $E_F \gg kT$ erlaubt ist. Das verbleibende Energieintegral lässt sich exakt ausführen

$$\int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{\varepsilon - \mu}{T} = k_B \int d\varepsilon \underbrace{\frac{e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1)^2} (\beta(\varepsilon - \mu))^2}_{\text{symmetrisch um } \varepsilon = \mu} = k_B^2 T 2 \underbrace{\int_0^\infty dx \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} x^2}_{4 \int_0^\infty dx \frac{x}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{3}}$$

Ergebnis:

$$\sigma_{ij}^W = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \int_{\varepsilon(\vec{k})=E_F} d\vec{F} \frac{v_i(\vec{k}) v_j(\vec{k})}{v(\vec{k})} \tau_{\vec{k}}^W$$

Der Vergleich mit dem elektrischen Leitfähigkeitstensor $\sigma_{ij}^{\text{elektr.}}$ zeigt, dass beide bis auf einen Faktor LT mit $L = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2}$, die Lorentzzahl, übereinstimmen.

$$\sigma_{ij}^W / \sigma_{ij}^{\text{elektr.}} = LT \quad \text{mit} \quad L = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2} \quad \underline{\text{Wiedemann-Franz Gesetz}}$$

Diese Gleichheit beruht jedoch auf der Annahme, dass die Lebensdauer τ_k^W und die Transportlebensdauer τ_k^{tr} bzw. die analogen vektoriellen freien Weglängen $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ gleich sind. Für den Phononenwiderstand stimmt dies nur bei hohen Temperaturen, während es bei der elastischen Streuung exakt erfüllt ist.

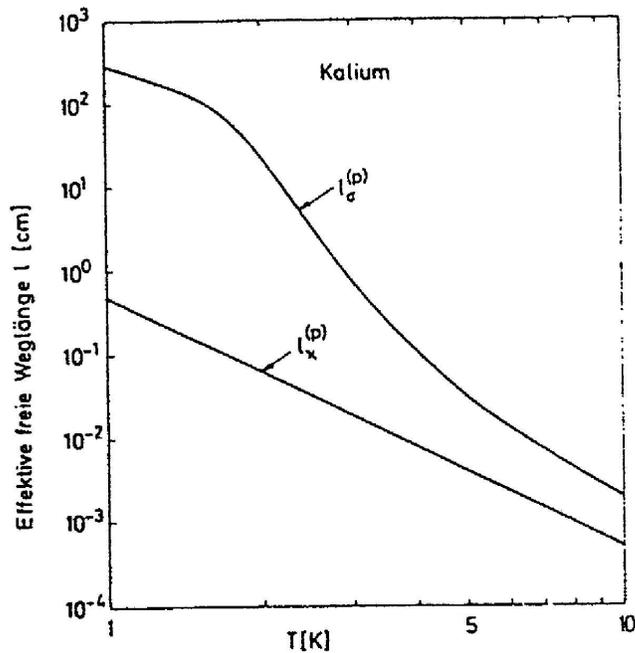


Bild 33.9

Effektive freie Weglänge für Elektron-Phonon Streuung aus elektrischem Widerstand ($l_e^{(p)}$) und Wärmewiderstand ($l_\kappa^{(p)}$) (Daten für ρ aus van Kempen et al. 1976, für κ aus Newrock und Maxfield 1973)

Literatur: Transporttheorie

J. Jäckle, Einführung in die Transporttheorie, Vieweg 1978

J.M. Ziman, Electrons and Phonons, Clarendon Press, 1960

I. Westig / Mrosan / Ziesche : Multiple scattering of point defects in metals: Electron properties, Teubner Texte zur Physik, Bd. 21, Leipzig 1987

Gültigkeit des Wiedemann-Franz Gesetzes für elastische Streuung
(Defekttreuung und Phononenstreuung bei hohen T (quadratisch))

elektrische Leitfähigkeit:

$$f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{\Lambda}^e(\vec{k}) \cdot e\vec{E} \cong f_0 \left(\varepsilon_{\vec{k}} - \vec{\Lambda}^e(\vec{k}) \cdot e\vec{E} \right)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Drift}} = e \vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}} = \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\vec{\Lambda}^e(\vec{k}') - \vec{\Lambda}^e(\vec{k}) \right)$$

$$\sigma(\vec{k}, \vec{k}') = \sum(\vec{k}, \vec{k}') \left(1 - f_0(\vec{k}) \right) f_0(\vec{k}') / kT = \sigma(\vec{k}, \vec{k}')$$

thermische Leitfähigkeit:

$$f(\vec{k}, \vec{r}) = f^0(\varepsilon_{\vec{k}}, T(\vec{r})) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \cdot \left(-\frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right)$$

$$\cong f^0\left(\varepsilon_{\vec{k}}, T\left(\vec{r} - \vec{\Lambda}^W(\vec{k})\right)\right)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Drift}} = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \right) \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}$$

$$\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \vec{v}_{\vec{k}} = \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\frac{\varepsilon_{\vec{k}'} - \mu}{T} \vec{\Lambda}^W(\vec{k}') - \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \right)$$

falls Streuung elastisch $\varepsilon_{\vec{k}'} = \varepsilon_{\vec{k}}$:

$$\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}} = \int d\vec{k}' \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \left(\vec{\Lambda}^W(\vec{k}') - \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) \right) \Rightarrow \vec{\Lambda}^W(\vec{k}) = \vec{\Lambda}^e(\vec{k})$$

also Wiedemann-Franz Gesetz korrekt für tiefe Temperaturen, wo elastische Streuung überwiegt. Auch korrekt für hohe Temperaturen, da dann Phononen quasielastisch behandelt werden können.

Diskussion Jäckle: horizontale und vertikale Prozesse