

### 1.3 Gitterschwingungen

Wir betrachten nun ein Gitter aus Kernen und Elektronen. Die Hamilton-Funktion besteht aus den folgenden Anteilen:

1. Kinetische Energie der Kerne.
2. Wechselwirkung zwischen den Kernen, deren Positionen durch  $\{\vec{R}_i\}$  gegeben sind.
3. Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen.
4. Wechselwirkung zwischen Elektronen.
5. Kinetische Energie der Elektronen.

Angenommen, dass die Elektronen stets im Grundzustand sind. Dann hängen die Terme 2. bis 5. nur von den Positionen der Kerne  $\{\vec{R}_i\}$  ab. (Für einen typischen Isolator benötigt man einige eV, um ein Elektron aus dem Grundzustand anzuregen; dagegen ist die typische Schwingungsenergie  $\leq 50$  meV.) Damit können wir annehmen, dass die Energie des Systems nur von  $\{\vec{R}_i\}$  abhängt.

### 1.3.1 Isolatoren

Wir schreiben also für die Hamilton-Funktion:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= T_{Kern} + U(\{\vec{R}_i\}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{2M_i} + U(\{\vec{R}_i\}),\end{aligned}$$

wobei  $U(\{\vec{R}_i\})$  die Wechselwirkung von den Termen 2. bis 5. umfasst.

Wir starten zunächst mit einer klassischen Rechnung. Danach betrachten wir das Problem mit der Quantisierung.

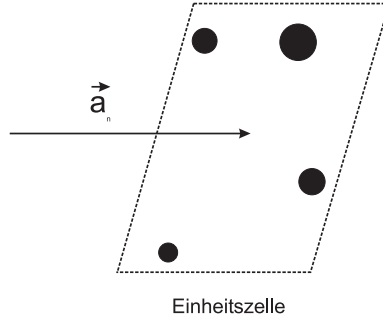


Abbildung 1.7: Einheitszelle und die Atome

Die Vektoren des Bravais-Gitters seien mit  $\vec{a}_n$  bezeichnet. Die Atome innerhalb der Einheitszelle haben den Index  $j$ . Sei  $\vec{u}_{jn}$  die Verschiebung des  $j$ -ten Atoms in der  $n$ -ten Zelle bzgl. des mittleren Wertes des Atoms und

$$u_{jn}^\alpha := (\vec{u}_{jn})_\alpha.$$

Dann ist

$$\begin{aligned}U &= U_0 + \sum_{jn\alpha} \underbrace{\frac{\partial U}{\partial u_{jn}^\alpha}}_{=0} u_{jn}^\alpha + \sum_{jn\alpha j'n'\beta} A_{jn j'n'}^{\alpha\beta} u_{jn}^\alpha u_{j'n'}^\beta \\ &+ \sum_{jn\alpha j'n'\beta j''n''\gamma} u_{jn}^\alpha u_{j'n'}^\beta u_{j''n''}^\gamma + O(4).\end{aligned}$$

Typischerweise schmilzt ein Kristall, wenn die Verschiebung  $u_{jn}^\alpha$  von der Ordnung von einigen Prozent der interatomaren Abstände wird. Damit können wir die Terme dritter und höherer Ordnung weglassen und verbleiben bei der *harmonischen Näherung*. Aus der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitung von  $U$  ist es klar:

$$A_{jn j'n'}^{\alpha\beta} = A_{j'n' jn}^{\beta\alpha}.$$

Wegen der Periodizität des Gitters ist

$$A_{jn j'n'}^{\alpha\beta} = A_{jj'}^{\alpha\beta} (\vec{a}_n - \vec{a}'_n) = A_{j'j}^{\beta\alpha} (\vec{a}'_n - \vec{a}_n).$$

Damit ergibt sich die Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned} M_j \ddot{u}_{jn}^\alpha &= \text{Kraft auf das } i\text{-te Atom} \\ &= -\frac{\partial U}{\partial u_{jn}^\alpha} \\ &= -\sum_{j'n'\beta} A_{jj'}^{\alpha\beta} (\vec{a}_n - \vec{a}'_n) u_{j'n'}^\beta. \end{aligned}$$

Wir können den folgenden Ansatz verwenden:

$$u_{jn}^\alpha = e^{-i\omega t + i\vec{k}\vec{a}_n} V_j^\alpha,$$

wobei wir periodische Randbedingungen annehmen. Damit folgt

$$\begin{aligned} -M_j \omega^2 V_j^\alpha &= -\sum_{j'n'\beta} A_{jj'}^{\alpha\beta} (\vec{a}_n - \vec{a}'_n) e^{-i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}'_n)} V_j'^\beta \\ &= -\sum_{j'\beta} G_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{k}) V_j'^\beta, \end{aligned}$$

wobei

$$G_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{k}) := \sum_{\vec{a}_n} A_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{a}_n) e^{i\vec{k}\vec{a}_n}.$$

$G_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{k})$  heißt *dynamische Matrix* des Kristalls.

Die  $V_j^\alpha$  sind die Eigenvektoren der dynamischen Matrix.

Es gilt:

$$G_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{k} + \vec{b}_l) = \sum_{\vec{a}_n} A_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{a}_n) e^{i(\vec{k} + \vec{b}_l)\vec{a}_n} = G_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{k}),$$

wobei  $\vec{b}_l$  reziproke Gittervektoren und  $\vec{b}_l \vec{a}_n = \delta_{nl}$  sind.

Daraus folgt:

$$\begin{cases} \omega^2(\vec{k} + \vec{b}_l) &= \omega^2 \\ V_j^\alpha(\vec{k} + \vec{b}_l) &= V_j^\alpha(\vec{k}) \end{cases}$$

**Also:** Wir brauchen uns lediglich auf die erste Brillouin-Zone zu beschränken.

Als Beispiel betrachten wir nun eine *lineare Kette*, d.h.

1. nächste Nachbarn-Wechselwirkung:  $\frac{1}{2}\eta(u_n - u_{n-1})^2$
2. eindimensionale Bewegung
3. einheitliche Masse
4. einheitliche Federkonstante  $\eta$ .

Die Hamiltonfunktion kann man wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{2} \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + U_0 + \frac{1}{2} \sum_n \eta (u_n - u_{n-1})^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + U_0 + \frac{1}{2} \sum_n \eta (u_n^2 - 2u_n u_{n-1} + u_{n-1}^2) \\ &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + U_0 + \frac{1}{2} \sum_{n,n'} A_{nn'} u_n u_{n'}\end{aligned}$$

mit Definitionen:

$$A(0) := A_{nn} := 2\eta$$

$$A(a) := A_{n,n-1} := -\eta =: A(-a)$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}G(k) &= A(0) + e^{-ika} A(a) + e^{ika} A(-a) \\ &= 2\eta - \eta (e^{-ika} + e^{ika})\end{aligned}$$

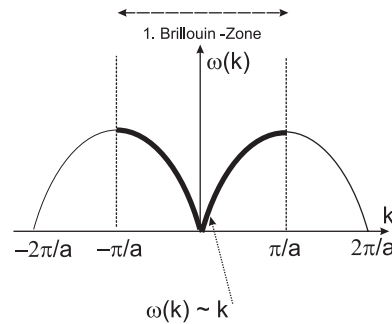


Abbildung 1.8: Dispersionskurve für Phononen (Schwingung) für 1-D-Kette

Somit lautet die Bewegungsgleichung:

$$\omega^2(k) = 2\eta(1 - \cos ka) = 4\eta \sin^2 \frac{ka}{2}$$

$\Rightarrow$

$$\omega = 4\sqrt{\frac{\eta}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

Wenn der eindimensionale Kristall  $N$  Atome besitzt (man kann es als  $N$  Elementarzellen mit einem Atom verstehen), dann gibt es  $N$  Moden ( $N$   $k$ -Vektoren) in der ersten Brillouin-Zone, d.h. eine Mode pro Freiheitsgrad.

In *drei Dimensionen* haben wir 3 Freiheitsgrade pro Atom.

$\Rightarrow$  Insgesamt gibt es 3  $N$  Moden in der ersten Brillouin-Zone, für den Fall mit "einem Atom pro Einheitszelle".

$\Rightarrow$  Es gibt also 3 Moden zu jedem  $\vec{k}$ -Vektor.

Wenn es 2 Atome mit je 3 Freiheitsgraden in der Einheitszelle gibt, dann gibt es 6 Freiheitsgrade pro Einheitszelle. Weiter enthält der Kristall  $N$  Einheitszellen.

$\Rightarrow$   $N$   $\vec{k}$ -Vektoren in der ersten Brillouin-Zone sowie 6 Moden pro  $\vec{k}$ -Vektor.

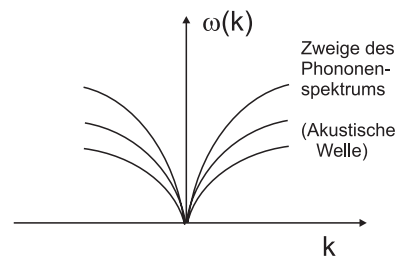


Abbildung 1.9: Dispersionskurve für die akustischen Zweige der Phononen

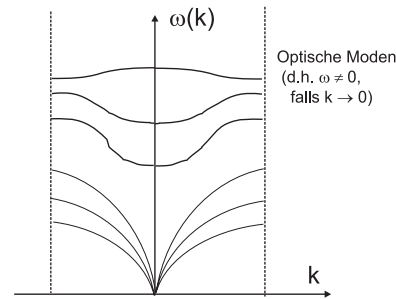


Abbildung 1.10: Dispersionskurve für die optischen Zweige der Phononen

### 1.3.2 Quantisierung

Zunächst machen wir hier eine Wiederholung über die zweite Quantisierung:

- Vielteilchensystem
- Vollständiges *ONS* (Orthonormales System) von Wellenfunktionen (Einteilchenwellenfunktion):  $\{\phi_\alpha(\vec{r})\}$
- Vielteilchenwellenfunktion  $\psi_i$ :

$$\psi_i := \sum_{\text{Permutation}} (\pm)^N \phi_\alpha(\vec{r}_1) \phi_\beta(\vec{r}_2) \phi_\gamma(\vec{r}_3) \cdots$$

+ Bosonen

– Fermionen

$N$  Ordnung der Permutation

#### Bosonen:

1.  $|0\rangle$  ist definiert als *Vakuum* — der Zustand ohne Teilchen
2. Der Zustand  $|N_\alpha, N_\beta, N_\gamma \cdots\rangle$  habe  $N_\alpha$  Teilchen im Zustand  $\phi_\alpha$ ,  $N_\beta$  Teilchen im Zustand  $\phi_\beta$ ,  $\cdots$
3. Definition der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren:

$$a_\gamma |N_\alpha, N_\beta, N_\gamma \cdots\rangle := \sqrt{N_\gamma} |N_\alpha, N_\beta, N_\gamma - 1 \cdots\rangle$$

$$a_\gamma^+ |N_\alpha, N_\beta, N_\gamma \dots\rangle := \sqrt{N_\gamma + 1} |N_\alpha, N_\beta, N_\gamma + 1 \dots\rangle$$

$$|N_\alpha, N_\beta, N_\gamma \dots\rangle = \frac{(a_\alpha^+)^{N_\alpha}}{\sqrt{N_\alpha!}} \frac{(a_\beta^+)^{N_\beta}}{\sqrt{N_\beta!}} \frac{(a_\gamma^+)^{N_\gamma}}{\sqrt{N_\gamma!}} |0\rangle$$

$$4. N_\gamma := a_\gamma^+ a_\gamma$$

ist der *Besetzungszahloperator*.

Weiter kann man auch zeigen:

1.  $[a_\gamma, a_{\gamma'}] = 0$
2.  $[a_\gamma^+, a_{\gamma'}^+] = 0$
3.  $[a_\gamma, a_{\gamma'}^+] = \delta_{\gamma\gamma'}$

### Fermionen:

1. Die Definition von Vakuum und anderen Zuständen ist gleich wie bei Bosonen.
2. Erzeugungs- und Vernichtungsoperator:  $b^+, b$   
 $b|0\rangle = 0, b|1\rangle = |0\rangle$   
 $b^+|0\rangle = |1\rangle, b^+|1\rangle = 0$
3. Die Operatoren sind antikommutativ:  
 $\{b_\gamma, b_{\gamma'}\} = \{b_\gamma^+, b_{\gamma'}^+\} = 0$   
 $\{b_\gamma, b_{\gamma'}^+\} = \delta_{\gamma\gamma'}$

Wir betrachten nun wieder unser Problem

$$\mathcal{H} = \sum_{nj} \frac{p_{nj}^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{nj\alpha n'j'\beta} A_{jn'j'n'}^{\alpha\beta} u_{jn}^\alpha u_{j'n'}^{\alpha'} + \dots$$

Zunächst beschäftigen wir uns mit der linearen Kette:

$$\mathcal{H} = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{nn'\beta} A_{nn'} u_n u_n'$$

Betrachte  $p_n$  und  $u_n$  als Operatoren, die den folgenden kommutativen Regeln genügen:

$$[p_n, p_{n'}] = [u_n, u_{n'}] = 0$$

$$[u_n, p_{n'}] = i\hbar \delta_{nn'}$$

mit Fouriertransformation:

$$u_n := \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in 1.BZ} e^{ikan} u_k$$

$$p_n := \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in 1.BZ} e^{-ikan} p_k$$

und inverse Transformation:

$$u_k := \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ika_n} u_n$$

$$p_k := \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ika_n} p_n$$

Drücken wir nun  $\mathcal{H}$  durch  $u_k$  und  $p_k$  aus:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{nn'\beta} A_{nn'} u_n u_{n'} \\ &= \frac{1}{N} \sum_n \left[ \frac{1}{2M} \sum_{kk'} e^{-i(k+k')a_n} p_k p_{k'} \right] + \frac{1}{2N} \sum_{nn'} \left[ A_{nn'} \sum_{kk'} e^{i(ka_n+k'a'_n)} \right] \\ &= \frac{1}{2M} \sum_k p_k p_{-k} + \frac{1}{2} \sum_k G(-k) u_k u_{-k} \end{aligned}$$

Bemerkung über die Herleitung oben:

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{-i(k+k')a_n} = \delta_{k,-k'}$$

$$A_{nn'} = A(a_n - a_{n'})$$

$$e^{ika_n + ik'a_{n'}} = e^{ik(a_n - a_{n'})} e^{ia_{n'}(k'+k)}$$

$$\sum_{a_n - a'_{n'}} A(a_n - a_{n'}) e^{ik(a_n - a_{n'})} = G(-k)$$

mit

$$G(k) = G(-k) = M\omega^2(k)$$

Daraus folgt:

$$\mathcal{H} = \sum_k \frac{p_k p_{-k}}{2M} + \sum_k \frac{1}{2} M\omega^2(k) u_k u_{-k}$$

$$\begin{cases} [u_k, u_{k'}] = 0, [p_k, p_{k'}] = 0 \\ [u_k, p_{k'}] = i\hbar \delta_{kk'} \\ u_k^+ = u_{-k} \\ p_k^+ = p_{-k} \end{cases}$$

Definiere nun

$$a_k^+ := \sqrt{\frac{M}{2\hbar\omega_k}} \left( \omega_k n_{-k} - \frac{i}{M} p_k \right) \quad (\text{Erzeugungsoperator})$$

$$a_k := \sqrt{\frac{M}{2\hbar\omega_k}} \left( \omega_k n_k + \frac{i}{M} p_{-k} \right) \quad (\text{Vernichtungsoperator})$$

$\Rightarrow$

$$n_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_k}} (a_k + a_{-k}^+)$$

$$p_k = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k M}{2}} (a_k^+ - a_{-k})$$

⇒

$$\left. \begin{aligned} [a_k, a_{k'}] &= [a_k^+, a_{k'}^+] = 0 \\ [a_k, a_{k'}^+] &= \delta_{kk'} \end{aligned} \right\} \text{Boson-Kommutationsregeln (Phononen)}$$

Damit können wir  $\mathcal{H}$  als

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_k \left( a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \\ &= \sum_k \left( N_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \end{aligned}$$

schreiben.

Verallgemeinern wir das Problem im dreidimensionalen Raum:

$$\vec{u}_{jn} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in 1.BZ, s} e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \vec{v}_{jn} u_{ks},$$

wobei  $j$  der Zweigindex ist und  $\vec{v}_{jn}$  die Richtung beschreibt. Analog zu der linearen Kette bekommen wir

$$u_{ks} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M^c \omega_{ks}}} \left( a_{ks} + a_{-ks}^+ \right).$$

$M^c$  ist die Masse der Einheitszelle. Und die Kommutationsregeln sind:

$$\begin{aligned} [a_{ks}, a_{k's'}] &= [a_{ks}^+, a_{k's'}^+] = 0 \\ [a_{ks}, a_{k's'}^+] &= \delta_{kk'} \delta_{ss'} \end{aligned}$$

Damit können wir  $\mathcal{H}$  durch:

$$\mathcal{H} = \sum_{ks} \left( a_{ks}^+ a_{ks} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{ks}$$

ausdrücken. Dies ist die Hamiltonfunktion für *nicht wechselwirkende Bosonen* in der Harmonischen Approximation. Phononen sind *Quasiteilchen*.

Wir betrachten weiter den Term nächsthöherer Ordnung:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \dots + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma jn j'n' j''n''} B_{jn j'n' j''n''}^{\alpha\beta\gamma} u_{jn}^\alpha u_{j'n'}^\beta u_{j''n''}^\gamma \\ &= \dots + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma jn j'n' j''n''} B_{jn j'n' j''n''}^{\alpha\beta\gamma} \sum_{\vec{k}\vec{s}\vec{k}'\vec{s}'} e^{i[\vec{k}\vec{a}_n + \vec{k}'\vec{a}'_n + \vec{k}''\vec{a}''_n]} \\ &\quad \left( a_{ks} + a_{-ks}^+ \right) \left( a_{k's'} + a_{-k's'}^+ \right) \left( a_{k''s''} + a_{-k''s''}^+ \right) v_{jn}^\alpha v_{j'n'}^\beta v_{j''n''}^\gamma \end{aligned}$$



(Sei  $\vec{a}_m$  ein Bravais-Gitter-Vektor, dann ist

$$\begin{aligned}
 B_{jn j' n' j'' n''}^{\alpha\beta\gamma} &= B_{jn+m, j' n'+m, j'' n''+m}^{\alpha\beta\gamma} \\
 \mathcal{H} &= \dots + \frac{1}{6} \sum_{\vec{k}, \vec{s}, \vec{k}', \vec{s}', \vec{k}'', \vec{s}''} -\vec{a}_{n+m}, \vec{a}_{n'+m}, \vec{a}_{n''+m} B_{jn j' n' j'' n''}^{\alpha\beta\gamma} \cdot \\
 &\quad e^{i[\vec{k}(\vec{a}_n + \vec{a}_m) + \vec{k}'(\vec{a}'_n + \vec{a}_m) + \vec{k}''(\vec{a}''_n + \vec{a}_m)]} \cdot \\
 &\quad \left( a_{ks} + a_{-ks}^+ \right) \left( a_{k's'} + a_{-k's'}^+ \right) \left( a_{k''s''} + a_{-k''s''}^+ \right) v_{jn}^\alpha v_{j'n'}^\beta v_{j''n''}^\gamma \\
 &= \dots + \sum_{a_m} e^{i(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'')}.
 \end{aligned}$$

Typische Terme sind von der Form  $a_{ks} a_{k's'} a_{k''s''}^+$  (drei Phononenprozesse). Falls die Impulserhaltung  $\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'' = 0$  gelten würde, dann würde einer der Vektoren außerhalb der ersten Brillouin-Zone liegen. Der resultierende Impuls muss in der ersten BZ liegen, deswegen soll ein *Umklapp-Prozess* stattfinden.

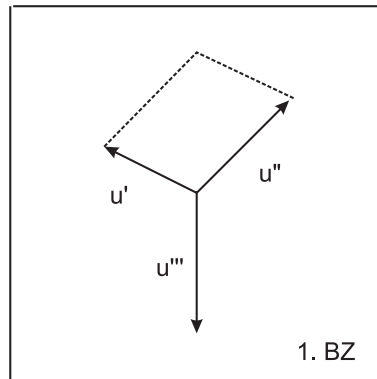


Abbildung 1.11: Normaler Prozess für Phononen in der ersten Brillouin-Zone

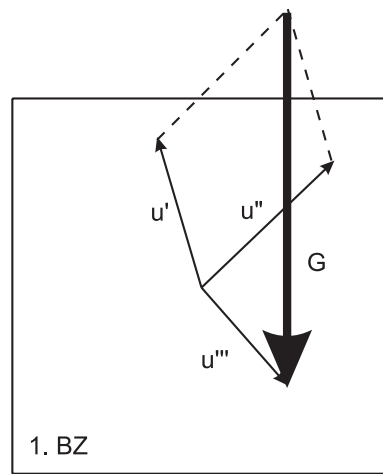


Abbildung 1.12: Umklapp-Prozess für Phononen in der ersten Brillouin-Zone

### 1.3.3 Spezifische Wärme

Betrachten wir nochmal die Energie in der harmonischen Approximation:

$$E_m = \sum_{\vec{k}s} \left( n_{\vec{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}s}$$

$$|m\rangle = \left| n_{\vec{k}_1s_1}, n_{\vec{k}_1s_1}, \dots \right\rangle$$

Die Phononen sind Bosonen und somit keine Erhaltungsgröße. Betrachten wir ein Kanonisches Ensemble. Die Wahrscheinlichkeit für den Zustand  $|m\rangle$  ist

$$P_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m}$$

mit

$$Z := \sum_n e^{-\beta E_n}.$$

Die mittlere Besetzungszahl bzgl. des Vektors  $\vec{k}$  und des  $s$ -ten Zweigs  $\langle n_{\vec{k}s} \rangle$  ist:

$$\langle n_{\vec{k}s} \rangle = \sum_m n_{\vec{k}s} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}s}} - 1} \quad (\text{Bose-Statistik})$$

Wie ist die Energie als Funktion der Temperatur für einen Kristall?

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle_T &= \left\langle \sum_{\vec{k} \in 1.BZ,s} \left( N_{\vec{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}s} \right\rangle_T \\ &= \sum_{\vec{k} \in 1.BZ,s} \left( \langle N_{\vec{k}s} \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}s} \end{aligned}$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle_T = \sum_{\vec{k} \in 1.BZ,s} \left( \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}s}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}s}$$

in der harmonischen Approximation.

- $T \rightarrow \infty$   $\left[ kT \gg \left( \hbar \omega_{\vec{k}s} \right)_{max} \right]$ :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle_T &\approx \sum_{\vec{k},s} \left[ \frac{1}{\beta \hbar \omega_{\vec{k}s}} \left( 1 - \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{\vec{k}s} + \frac{1}{12} (\beta \hbar \omega_{\vec{k}s})^2 + \dots \right) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_{\vec{k}s} \\ &= \sum_{\vec{k},s} k_B T + o\left(\frac{1}{T}\right) \\ &= 3Nr k_B T \end{aligned}$$

$r$ : Anzahl der Atome in der Elementarzelle,  $\sum_r = 3r$

$N$ : Anzahl der Vektoren in der ersten Brillouin-Zone,  $\sum_{\vec{k} \in 1.BZ} = N$

Daraus folgt:

$$C_v = 3Nrk_B + O\left(\frac{1}{T^2}\right)$$

- $T \rightarrow 0$ : Wir brauchen nur kleine  $\omega$ 's zu berücksichtigen. Mit der Approximation

$$\omega_{\vec{k}s} \approx c_s k \quad (c_s : \text{Schallgeschwindigkeit})$$

folgt:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle_T &= \sum_{\vec{k} \in 1.BZ,s} \left( \frac{1}{e^{\beta \hbar c_s k} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar c_s k \\ &\approx \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{s=1}^3 \int_{BZ} \frac{\hbar c_s k}{e^{\beta \hbar c_s k} - 1} d^3 k \quad (\text{Der konstante Anteil ist weggelassen.}) \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} (kT)^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{1}{(\hbar c_s)^3} \frac{x^3}{e^x - 1} d\Omega dx}_{=const} \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\langle \mathcal{H} \rangle \sim T^4, \quad C_v \sim T^3$$

### 1.3.4 Debye-Modell

Unser Ziel ist nun, ein Modell zu entwickeln, das den Temperaturverlauf, zumindest für ein Kristall mit *einatomiger* Elementarzelle, einigermaßen korrekt wiedergibt. Es soll zwischen der Tief- und Hochtemperatur interpoliert werden. Wir machen dazu die folgenden Annahmen:

1. Das System habe nur drei akustische Phononenzweige und keine optischen Zweige (wird durch 4. kompensiert).
2. Für alle akustischen Zweige gilt:  $\omega_{ks} = c \cdot k$  (Isotropie der Ausbreitungsgeschwindigkeit für den gesamten Frequenzbereich).
3. Wähle  $c$ , so dass

$$\frac{4\pi}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_{s=1}^3 \int \frac{d\Omega}{c_s^3(\theta, \rho)}$$

4. Um das Hochtemperaturverhalten richtig zu berücksichtigen, wird die Summe über  $\vec{k}$  nicht über die erste Brillouin-Zone, sondern über eine Kugel im  $\vec{k}$ -Raum mit Radius  $k_D$  (*Debye-Vektor*) erstreckt, so dass

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_D^3 = Nr$$

Anzahl der Punkte im  $\vec{k}$ -Raum innerhalb der Kugel

$\frac{(2\pi)^3}{V}$ : Volumen pro Wellenvektor im  $\vec{k}$  Raum

$\frac{4}{3} \pi k_D^3$ : Kugelvolumen

Damit:  $\sum_{\vec{k}, s} \rightarrow$  Summation über dieselbe Zahl von Moden wie im eigentlichen Kristall.

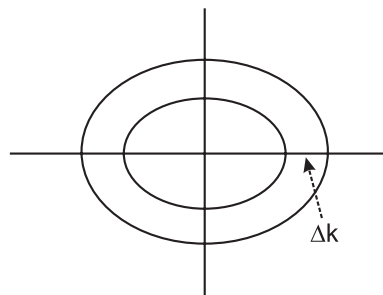


Abbildung 1.13: Intervall  $\Delta k$  im  $\vec{k}$ -Raum

Wir betrachten nun die Zustandsdichte im Phononenspektrum:  $D(E)\Delta E =$  Anzahl der Zustandsdichte im Intervall  $\Delta E$  Im Debye-Modell ist:

$$E = \hbar\omega = \hbar kc$$

und

$$\Delta E = \hbar c \Delta k$$

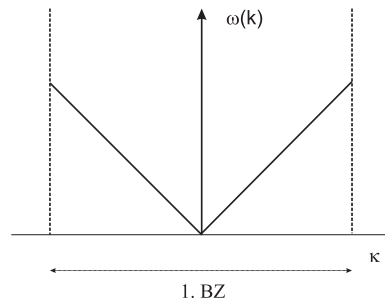


Abbildung 1.14: Dispersionskurve mit dem Debye-Modell

Die Zustandsdichte im Intervall  $\Delta E$  :

$$\begin{aligned}
 D(E)\Delta E &= \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \overbrace{3}^{\text{drei Phononenzweige}} \cdot 4\pi k^2 \Delta k \\
 &= \frac{V}{(2\pi)^3} 3 \cdot 4\pi \frac{E^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\Delta E}{\hbar c}
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$D(E) \sim E^2$$

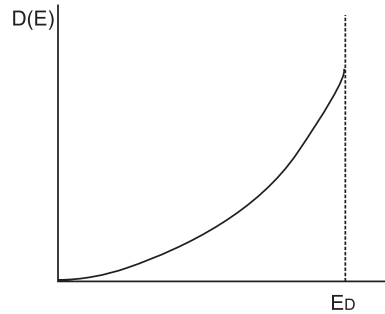


Abbildung 1.15: Zustandsdichte mit dem Debye-Modell

Experimentell sieht die Zustandsdichte wie Abbildung 1.16 aus. Wegen Normierung soll die Fläche zwischen  $E = 0$  und  $E = E_D$  in Abb. 1.15 und Abb. 1.16 gleich sein. Wir haben

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{H} \rangle_T &= \sum_{\vec{k} \in 1.BZ, s} \frac{\hbar c k}{e^{\beta \hbar c k} - 1} \\
 &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{s=1}^3 \int_0^{k_D} \frac{\hbar c k}{e^{\beta \hbar c k} - 1} d^3 k \quad \left( \int d^3 k = \int \int d\Omega dk \right) \\
 &= \frac{V}{(2\pi)^3} (k_B T)^4 \frac{3 \cdot 4\pi}{\hbar^3 c^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad x := \beta \hbar c k, \quad x_D := \frac{\hbar c k_D}{k_B T}
 \end{aligned}$$

Bezeichnung:

$\omega_D := c k_D$  Debye-Frequenz

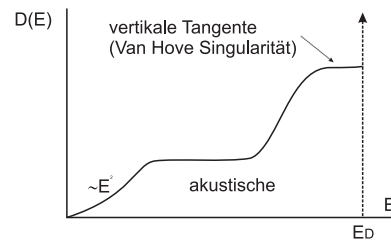


Abbildung 1.16: Experimentale Zustandsdichte

$\theta_D := \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$  Debye-Temperatur

Damit:  $x_D = \frac{\theta_D}{T}$ ,  $\theta_D = \frac{\hbar ck_D}{k_B}$

Also:

$$\langle \mathcal{H} \rangle_T = 9Nr k_B T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\hbar ck_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Bei höherer Temperatur ist  $k$  klein:

$$\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \longrightarrow \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{x} dx = \frac{1}{3} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^3$$

Dagegen ist bei tiefer Temperatur  $\frac{\hbar ck_D}{T} \longrightarrow \infty$  und das Integral ist eine Konstante. Daraus folgt:

Hochtemperatur :  $\langle \mathcal{H} \rangle \sim \frac{9}{3} Nr k_B T$ ,  $C_v \sim \text{Konstante}$

Tieftemperatur :  $\langle \mathcal{H} \rangle \sim T^4$ ,  $C_v \sim T^3$

### 1.3.5 Langreichweitige Ordnung (LRO)

Hier handelt es sich um eine Frage: Können die Schwingungen das Kristallgitter zerstören?

Dazu betrachten wir die mittlere quadratische Abweichung der Atome von ihren Gleichgewichtspositionen:  $\langle u_{jn}^2 \rangle$ .

Zunächst gilt:

$$\vec{u}_{jn} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k},s} e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \underbrace{\vec{v}_{jn}}_{\text{Einheitsvektor}} \left( \frac{\hbar}{2M^c \omega_{\vec{k}s}} \right)^{1/2} (a_{\vec{k}s}^- + a_{-\vec{k}s}^+)$$

$\Rightarrow$

$$u_{jn}^2 = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k},s} \sum_{\vec{k}',s'} e^{i(\vec{k}\vec{a}_n + \vec{k}'\vec{a}'_n)} v_{jn}^{\vec{k}} v_{j'n'}^{\vec{k}'} \cdot \frac{\hbar}{2M^c} \left( \frac{1}{\omega_{\vec{k}s}^- \omega_{\vec{k}'s'}^-} \right)^{1/2} (a_{\vec{k}s}^- + a_{-\vec{k}s}^+) (a_{\vec{k}'s'}^- + a_{-\vec{k}'s'}^+)$$

mit

$$(a_{\vec{k}'s'}^- + a_{-\vec{k}'s'}^+) = a_{\vec{k}s}^- a_{\vec{k}'s'}^- + a_{\vec{k}s}^- a_{-\vec{k}'s'}^+ + a_{-\vec{k}s}^+ a_{\vec{k}'s'}^- + a_{-\vec{k}s}^+ a_{-\vec{k}'s'}^+,$$

und weiter ist

$$\langle u_{jn}^2 \rangle = \frac{\text{Tr} (u_{jn}^2 e^{-\beta\mathcal{H}})}{\text{Tr} (e^{-\beta\mathcal{H}})},$$

wobei  $\mathcal{H}$  die Hamiltonfunktion in der harmonischen Näherung ist.

Nun sei

$$|m\rangle = |n_{\vec{k}s}, n_{\vec{k}_1s_1}, \dots\rangle$$

$\Rightarrow$

$$e^{-\beta\mathcal{H}} |m\rangle = e^{-\beta \left[ (n_{\vec{k}s} + \frac{1}{2}) \omega_{\vec{k}s} + (n_{\vec{k}_1s_1} + \frac{1}{2}) \omega_{\vec{k}_1s_1} + \dots \right]} |m\rangle.$$

Wegen der Orthonormalität gilt:  $\langle m | a_{-\vec{k}s}^+ a_{-\vec{k}'s'}^+ e^{-\beta\mathcal{H}} |m\rangle = 0$ ,

bzw.  $\langle m | a_{\vec{k}s}^- a_{\vec{k}'s'}^- e^{-\beta\mathcal{H}} |m\rangle = 0$ .

Damit folgt:

$$\langle u_{jn}^2 \rangle \stackrel{[a, a^+]}{=} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{\vec{k},s} v_{jn}(\vec{k},s) v_{jn}(-\vec{k},s) \frac{\hbar}{2M^c} \left( \frac{1}{\omega_{\vec{k}s}^- \omega_{-\vec{k}s}^-} \right)^{1/2} (2a_{\vec{k}s}^+ a_{\vec{k}s}^- + 1) \right\rangle$$

$$\stackrel{\omega_{\vec{k}s}^- = \omega_{-\vec{k}s}^-}{=} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k},s} v_{jn}(\vec{k},s) v_{jn}(-\vec{k},s) \frac{\hbar}{M^c \omega_{\vec{k}s}^-} \left( \langle N_{\vec{k}s}^- \rangle + \frac{1}{2} \right).$$

Nun  $\langle N_{\vec{k}s}^- \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\vec{k}s}^-} - 1} \simeq \frac{1}{\beta\hbar\omega_{\vec{k}s}^-} \simeq \frac{1}{\beta\hbar c_s k}$ , da wir nur die langreichweitige Ordnung berücksichtigen ( $k$  und  $\omega$  sind in diesem Fall klein).

Damit gilt in  $D$ -Dimension:

$$\langle u_{jn}^2 \rangle \sim \sum_s \int v_{jn}(\vec{k},s) v_{jn}(-\vec{k},s) \left( \langle N_{\vec{k}s}^- \rangle + \frac{1}{2} \right) \frac{d^D k}{\omega_{\vec{k}s}^-}$$

$$\sim \sum_s \int v_{jn}(\vec{k},s) v_{jn}(-\vec{k},s) \frac{1}{k^2} d^D k$$



- $D = 3$ :  $\int \frac{d^3k}{k^2} \sim \int \frac{k^2}{k^2} dk$ , beschränkt, da Integral nur auf der 1. B.Z.
- $D = 2$ :  $\int_0 \frac{k dk}{k^2}$ , singularär bei 0
- $D = 2$ :  $\int_0 \frac{dk}{k^2}$ , singularär bei 0

Ergebnis:

- Niederdimensionale Systeme ( $D = 1$  oder  $2$ ): kurzreichweitige Ordnung, aber keine langreichweitige Ordnung.
- Hochdimensionale Systeme ( $D = 3$  oder größer): langreichweitige Ordnung

Betrachten wir noch  $\langle u_{jn}^2 \rangle$  innerhalb des Debye-Modells ( $D = 3$ )

$$\begin{aligned} \langle u^2 \rangle &= \frac{\hbar}{(2\pi)^3 \rho_0} 3 \int_0^{k_D} 4\pi k^2 \frac{(\langle n_k \rangle + \frac{1}{2})}{\omega_k} dk \\ &= \frac{9\hbar^2 T^2}{mk\theta_D^3} \int_0^\theta \left( \frac{x}{e^x - 1} + \frac{x}{2} \right) dx \end{aligned}$$

(Wir benutzen wegen der angenommenen Isotropie  $v(k) = v(-k) = 1$  und setzen  $x := \beta\hbar kc$ .)

Bei höherer Temperatur:

$$T \gg \theta_D : \int_0^{\theta_D/T} x \left( \frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right) dx \simeq \int_0^{\theta_D/T} x \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{2} \right) dx = \frac{\theta}{T}$$

$\Rightarrow$

$$\langle u^2 \rangle \simeq \frac{9\hbar^2 T}{mk_B \theta_D^2}$$

Bei tiefer Temperatur: Wir können  $\frac{1}{e^x - 1}$  vernachlässigen.

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9\hbar^2 T^2}{mk_B \theta^3} \frac{1}{4} \left( \frac{\theta}{T} \right)^2$$

$$\Rightarrow \langle u^2 \rangle = \frac{9}{4} \frac{\hbar^2}{mk_B \theta} = \text{Konstante}$$

Es ist die *Nullpunkt-Bewegung*.