

Kapitel 5

Dynamik des Kristallgitters

Im vorangegangenen Kapitel haben wir die Reaktion des Kristallgitters auf eine von außen wirkende Kraft diskutiert. Dabei haben wir das Gitter als ein Kontinuum behandelt, dessen elastische Eigenschaften wir mit dem Elastizitätsmodul beschrieben haben. In diesem Kapitel wollen wir unsere Betrachtung erweitern und die diskrete Struktur des Kristallgitters in unsere Betrachtungen mit einbeziehen. Wir werden uns mit der Bewegung der Gitteratome um ihre Ruhelage beschäftigen, wobei wir für die auf die Atome bei einer Auslenkung wirkenden Kräfte einen sehr allgemeinen Ansatz wählen werden. Um die Betrachtung einfach zu halten, werden wir die so genannte *adiabatische* und *harmonische Näherung* benutzen, die wir in Abschnitt 5.1 näher erläutern werden.

Die dynamischen Eigenschaften des Kristallgitters sind von zentraler Bedeutung für eine Vielzahl von Festkörpereigenschaften wie zum Beispiel

- die spezifische Wärme, die thermische Ausdehnung und die Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren,
- die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Metallen,
- die Supraleitfähigkeit von Metallen,
- die dielektrischen Eigenschaften von ionischen Kristallen und
- die inelastische Licht- und Neutronenstreuung.

Die in diesem Kapitel gemachten Betrachtungen sind deshalb von grundlegender Bedeutung.

Nach der Diskussion der grundlegenden Näherungen in Abschnitt 5.1 werden wir in Abschnitt 5.2 zunächst Gitterschwingungen im Rahmen einer klassischen Betrachtung diskutieren. Wir werden dort den Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenvektor (dispersionsrelation) anhand einfacher Modellsysteme ableiten. Wir werden dann in Abschnitt 5.4 das Konzept der quantisierten Gitterschwingungen einführen und schließlich in Abschnitt 5.5 experimentelle Methoden zur Untersuchung der Gitterdynamik vorstellen.

5.1 Grundlegendes

Die allgemeine Beschreibung der Schwingungen eines komplizierten Systems aus vielen Atomen ist sehr anspruchsvoll, so dass wir zu seiner einfachen Beschreibung Näherungen einführen müssen. Wir werden in Folgendem im Wesentlichen zwei wichtige Näherungen benutzen, nämlich

- die *adiabatische Näherung*,¹ die von **Max Born**² und **Julius Robert Oppenheimer**³ eingeführt wurde, und
- die *harmonische Näherung*.

Wir wollen diese Näherungen und ihre physikalische Motivation in den folgenden Abschnitten besprechen.

5.1.1 Die adiabatische Näherung

Generell müssen wir Festkörper genauso wie Atome, Moleküle und andere Formen kondensierter Materie im Rahmen einer Quantentheorie beschreiben. Dies schließt nicht aus, dass manche Eigenschaften kondensierter Materie mit der klassischen Mechanik bzw. Statistik qualitativ, bisweilen sogar quantitativ beschreibbar sind. Da wir bei der Diskussion der Bindungskräfte (siehe kovalente Bindung in Abschnitt 3.4) gesehen haben, dass selbst die Stabilität der Materie erst durch Quanteneffekte bewirkt wird, ist die Quantentheorie notwendiger Ausgangspunkt einer umfassenden Theorie der Festkörper. Man wird sich dann gegebenenfalls klarmachen, warum manchmal klassische Überlegungen ausreichen.

Wie in der Atomphysik und anders als etwa in der Kernphysik ist man in der Festkörperphysik in der zunächst glücklichen Lage, den Hamilton-Operator, der die Dynamik und die Statistik des Systems bestimmt, genau zu kennen. Jeder Festkörper besteht aus Elektronen der Masse m und der Ladung e sowie aus Kernen der Massen M_k und der Ladungen $Z_k e$. Die Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen ist rein elektromagnetisch. Der weit überwiegende Anteil dieser Wechselwirkung ist die Coulomb-Wechselwirkung. Andere Anteile – etwa die Spin-Bahn-Wechselwirkung – müssen gelegentlich für eine quantitative Beschreibung hinzugefügt werden. Wenn wir der Einfachheit halber solche relativistischen Korrekturen ignorieren, lautet der Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \sum_k \frac{\mathbf{p}_k^2}{2M_k} + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} . \quad (5.1.1)$$

Dabei bezeichnen wir die Orte und Impulse der Elektronen durch kleine Buchstaben \mathbf{r} und \mathbf{p} , die der Kerne durch große Buchstaben \mathbf{R} und \mathbf{P} . Um den Einfluss der verschiedenen auftretenden Naturkonstanten \hbar , e , m , und M überblicken zu können, gehen wir zu atomaren Einheiten über. Wir messen alle Längen in Bohrschen Radien $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2 = 0.529 \text{ \AA}$ und alle

¹M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) **84**, 457 (1927).

²**Max Born**, geboren am 11. Dezember 1882 in Breslau, gestorben am 5. Januar 1970 in Göttingen, Nobelpreis für Physik 1954.

³**Julius Robert Oppenheimer**, geboren am 22. April 1904 in New York, gestorben am 18. Februar 1967 in Princeton, New Jersey.

Energien in Einheiten der zweifachen Rydberg-Energie $2E_H = me^4/(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2 = 27.2 \text{ eV}$ (vergleiche (3.1.5) und (3.1.6)). Wir ersetzen damit \mathbf{r} durch $a_B\mathbf{r}$, \mathbf{R} durch $a_B\mathbf{R}$ und \mathcal{H} durch $2E_H\mathcal{H}$ und erhalten

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_k \frac{m}{M_k} \nabla_k^2 - \frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} . \quad (5.1.2)$$

Die einzigen Parameter, die sich durch die Skalentransformation nicht eliminieren lassen und von denen die Eigenschaften der Materie nicht-trivial abhängen, sind also die Kernladungszahlen Z_k und die Massenverhältnisse m/M_k .

Für unsere weitere Diskussion ist entscheidend, dass die Massenverhältnisse m/M_k sehr klein sind (zwischen $1/1836$ und etwa $1/500\,000$). Deshalb bieten sich diese als Entwicklungsparameter an. Wir können den Hamilton-Operator als einen ungestörten, *adiabatischen Hamilton-Operator*

$$\mathcal{H}_a = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (5.1.3)$$

und die kinetische Energie der Kerne als Störung

$$\mathcal{T} = -\frac{1}{2}\sum_k \frac{m}{M_k} \nabla_k^2 \quad (5.1.4)$$

aufspalten, so dass

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{T} . \quad (5.1.5)$$

Unter der kinetischen Energie der Kerne \mathcal{T} sind die Kernpositionen nicht mehr erhalten.⁴ Um zu klären, wie sich der Einfluss der kleinen Störung \mathcal{T} für Systeme bemerkbar macht, die sich in der Nähe der Gleichgewichtskonfiguration befinden, machen wir eine einfache klassische Überlegung.⁵ Hierzu vergleichen wir die Beschleunigungen, die auf Elektronen und Kerne

⁴Die Tatsache, dass die Kernorte in 0-ter Ordnung bezüglich der Störung \mathcal{T} Erhaltungsgrößen sind, erklärt, weshalb Materie bei tiefen Temperaturen eine räumliche Struktur hat, d.h. wieso Kerne in Festkörpern feste Relativpositionen einnehmen.

⁵Um über diese klassische Betrachtung hinaus eine Aussage über die Größe der quantenmechanisch bedingten Auslenkungen machen zu können, müssen wir die Quantenmechanik des harmonischen Oszillators benutzen. Wir wissen, dass die Nullpunktsenergie sich zu gleichen Teilen aus einem kinetischen Anteil $\propto \mathbf{P}^2$ und einem potentiellen Anteil $\propto (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2$ zusammensetzt und dass beide Anteile proportional zur Frequenz sind. Daraus lesen wir das folgende Skalierungsverhalten für die quantenmechanischen Nullpunktsschwankungen ab:

$$\begin{aligned} \Delta R &\propto \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} \\ P &\propto \left(\frac{m}{M}\right)^{-1/4} \\ \dot{R} &\propto \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4} . \end{aligned}$$

Wir haben damit das Skalierungsverhalten der quantenmechanischen Nullpunktsbewegung der Kerne in dem Entwicklungsparameter m/M gewonnen. Interessant ist, dass die Ortsunschärfe der Kerne nur proportional zur vierten Wurzel aus m/M klein ist. Dies macht verständlich, warum die Nullpunktsschwingungen in besonderen Fällen die Ausbildung einer räumlichen Struktur verhindern können (z.B. beim Helium).

Max Born (1882 – 1970), Nobelpreis für Physik 1954:

Max Born wurde am 11. Dezember 1882 in Breslau geboren. Nach vier Semestern in Breslau und zwei Sommersemestern in Heidelberg und Zürich bezog Born 1904 die Universität Göttingen, wo sich sogleich enge Beziehungen zu David Hilbert und Hermann Minkowski ergaben. Beide Mathematiker waren seine eigentlichen akademischen Lehrer. Als Physiker wurde sein Vorbild Albert Einstein, mit dem ihn seit etwa 1914 eine herzliche Freundschaft verband. Nach Einsteins Ansatz von 1907 begründete Born zusammen mit Theodore von Karman (gleichzeitig und unabhängig von Peter Debye) die Quantentheorie der spezifischen Wärme. Die ebenfalls 1912 erfolgte Entdeckung der Röntgeninterferenzen durch Max von Laue lieferte dabei ein willkommenes, nachträgliches Argument für Borns Methode.

Born unternahm es nun, eine einheitliche Kristallphysik auf atomistischer Grundlage aufzubauen. In seinem 1915 veröffentlichten Buch "Dynamik der Kristallgitter" und in seinem Artikel in der Mathematischen Enzyklopädie, der als selbstständige Monographie unter dem Titel "Atomtheorie des festen Zustandes" 1923 erschien, wurde das Gebiet der Gitterdynamik in einheitlicher und klarer Weise zusammengefasst und damit einer der Grundsteine für die Festkörperphysik gelegt.

Mit der Berufung Borns auf den Lehrstuhl des Zweiten Physikalischen Instituts in Göttingen 1921 begann die glänzendste Epoche der Physik in Deutschland. Angeregt von den "Bohr-Festspielen" – einem großen Vortragszyklus von Niels Bohr in Göttingen 1922 –, beteiligte sich auch Born an der Suche nach einer neuen Atomtheorie; Ergebnisse seiner Kristallphysik hatten ihn schon länger überzeugt, dass das Bohrsche Atommodell nur einen begrenzten Wert besitzt.

1925 formulierte Werner Heisenberg, der damals 24-jährige Assistent Borns, einen Ansatz, an den anknüpfend – in Zusammenarbeit mit Pascual Jordan und Heisenberg – Born die geschlossene mathematische Theorie der Quantenmechanik entwickeln konnte: *"Heisenbergs Multiplikationsregel ließ mir keine Ruhe, und nach acht Tagen intensiven Denkens und Probierens erinnerte ich mich plötzlich an eine algebraische Theorie, die ich von meinem Lehrer Professor Rosanes in Breslau gelernt hatte... Dies Resultat bewegte mich etwa wie einen Seefahrer, der nach langer Irrfahrt von fern das ersehnte Land sieht... Ich war vom ersten Augenblick an überzeugt, dass wir auf das Richtige gestoßen waren."* Einen fundamentalen Beitrag zur physikalischen Interpretation dieses Kalküls und damit zum Verständnis der dem gewöhnlichen menschlichen Denken so eigenartige Schwierigkeiten bereitenden "Logik der Atome" lieferte Born 1926. Seine Vermutung, dass die neue Quantentheorie eine statistische Beschreibung der Natur beinhaltet, konnte er am Beispiel der Stoßvorgänge beweisen. Diese Leistung bereitete mit den Weg zur "Kopenhagener Deutung".

Eine große Anziehungskraft ging damals von Göttingen aus; um Born versammelten sich hervorragende Schüler und Mitarbeiter aus der ganzen Welt. Zum Göttinger Kreis um Born gehörten unter anderen: Max Delbrück, Maria Göppert-Mayer, Werner Heisenberg, John von Neumann, J. Robert Oppenheimer, Wolfgang Pauli, Edward Teller, Victor F. Weißkopf und Eugen P. Wigner.

1933 wurde Born in die Emigration gezwungen. Er ging nach Cambridge, dann nach Edinburgh, wo er nochmals 17 Jahre theoretische Physik lehrte. Nach seiner Emeritierung 1953 kehrte er wieder nach Deutschland zurück und lebte zuletzt zurückgezogen in Bad Pyrmont. Er hat ein gewaltiges Lebenswerk hinterlassen: Zwanzig wissenschaftliche und wissenschaftsphilosophische Bücher, über 300 Aufsätze in Fachzeitschriften, die von ihm allein stammen oder in Zusammenarbeit mit Schülern und Freunden entstanden sind. Er blieb bis ins hohe Alter hinein aktiv tätig. Als sein Name durch die Verleihung des Nobelpreises – verspätet 1954 – weiten Kreisen bekannt geworden war, entdeckte er eine neue Lebensaufgabe: auf die Gefahren aufmerksam zu machen, die die Existenz der Menschheit im Atomzeitalter bedrohen. Später verfasste er aus der Erinnerung zahlreiche historische Aufsätze und gab, von ausführlichen Kommentaren begleitet, seinen Briefwechsel mit Albert Einstein heraus.

Max Born starb am 5. Januar 1970 in Göttingen.



wirken. Wegen des Reaktionsprinzips sind die Kräfte, die Elektronen und Kerne aufeinander ausüben, entgegengesetzt gleich und wir können die qualitative Beziehung $M\ddot{R} \sim m\ddot{r}$ aufstellen. Wir erkennen sofort, dass die schweren Kerne sich viel langsamer als die leichten Elektronen bewegen. Aus dieser Einsicht ergibt sich die Idee der adiabatischen Näherung: Wir nehmen

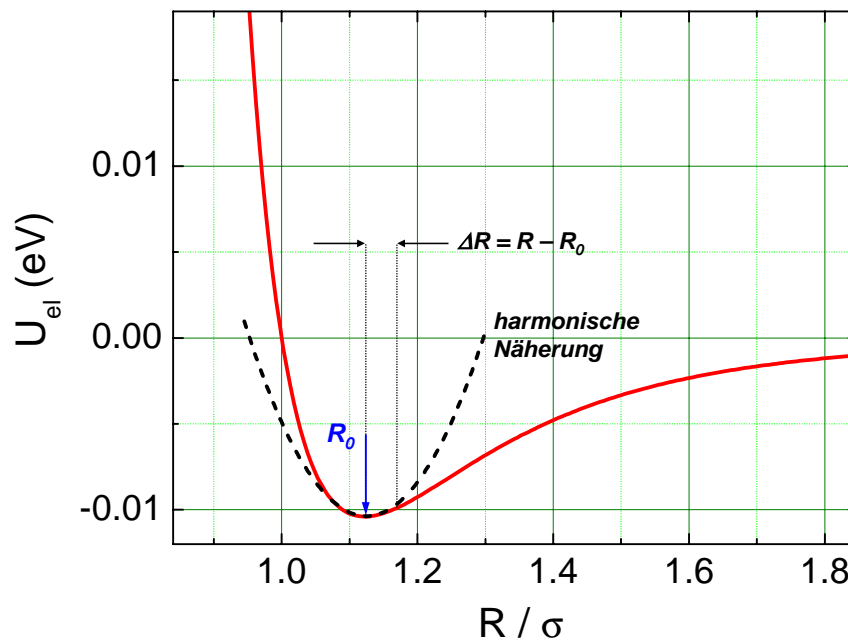


Abbildung 5.1: Zur adiabatischen und harmonischen Näherung. Gezeigt ist die Potenzialkurve für eine Van der Waals Wechselwirkung von zwei Atomen (durchgezogene Linie) und die harmonische Näherung (gestrichelte Linie).

an, dass sich die schnellen Elektronen der langsamen Bewegung der Kerne zu jedem Zeitpunkt adiabatisch anpassen können, so dass sie (in guter Näherung) immer in dem mit \mathcal{H}_a bestimmten Grundzustand bleiben. Daraus folgt eine beträchtliche Vereinfachung der Beschreibung, weil *die Bewegungen der Elektronen und der Kerne entkoppelt werden*.⁶

Bei Auslenkung aus seiner Ruhelage \mathbf{R}_0 erfährt ein Kern eine rücktreibende Kraft, die in atomaren Einheiten in harmonischer Näherung durch die klassische Bewegungsgleichung $\frac{M}{m}\ddot{\mathbf{R}} \propto (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)$ beschrieben wird. Daher skalieren die Frequenzen ω der Kernbewegung mit dem Massenverhältnis wie

$$\omega \propto \sqrt{\frac{m}{M}}. \quad (5.1.6)$$

Die Kernbewegung ist deshalb um mehrere Größenordnungen langsamer als die Elektronenbewegung. Wir können deshalb die Energie des elektronischen Systems separat als Funktion der Kernposition berechnen. Die Gesamtenergie des Systems als Funktion der Auslenkung ΔR aus der Ruhelage der Ionen erhalten wir dann entsprechend (5.1.5) als Summe der potentiellen Energie des Elektronensystems und der kinetischen Energie der Kerne zu

$$E_{\text{tot}} = U_{\text{el}} + T_{\text{ion}} = U_{\text{el}} + \frac{\mathbf{p}^2}{2M}. \quad (5.1.7)$$

Der Nutzen der adiabatischen Näherung ist evident: wir können die potentielle Energie der Elektronen für jede Konfiguration der Ionen im Verlauf ihrer Bewegung um die Ruhelage berechnen. Sie entspricht gerade derjenigen Energie, die wir für die entsprechende statische Anordnung der Ionen erhalten würden. Als Beispiel ist in Abb. 5.1 die Variation von U_{el} als Funktion des Atomabstands für die Van der Waals Wechselwirkung von zwei Atomen gezeigt. Falls

⁶Die adiabatische Näherung wurde mit dem gleichen Argument auch bei der Berechnung der Energieabstandskurve bei der kovalenten Bindung zwischen zwei Atomen verwendet, vergleiche Abschnitt 3.4.

sich die Atome gegeneinander bewegen, so können wir mit Hilfe der adiabatischen Näherung aus der $U_{\text{el}}(R)$ -Kurve für jeden momentanen Abstand der Atome die potentielle Energie angeben. Wir sehen sofort, dass bei einer Abweichungen der Atome von ihrem Gleichgewichtsabstand R_0 auf die Atome eine Rückstellkraft proportional zu $-dU_{\text{el}}/dR$ wirkt.

5.1.2 Die harmonische Näherung

Der Verlauf der Potenzialkurve $U_{\text{el}}(R)$ kann recht kompliziert sein. Wir wollen zu einer weiteren Vereinfachung der Beschreibung das Potenzial um die Ruhelage ($\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$ bzw. $\Delta\mathbf{R} = 0$) der Atome durch ein harmonisches Potenzial annähern (siehe Abb. 5.1).

Die Position eines Atoms in einer Gitterzelle n können wir nach Abb. 5.2 durch

$$\mathbf{r}_{n\alpha} = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_\alpha + \mathbf{u}_{n\alpha} . \quad (5.1.8)$$

beschreiben. Hierbei gibt $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ den n -ten Punkt des Bravais-Gitters, \mathbf{r}_α die Gleichgewichtsposition des α -ten Atoms in der n -ten Gitterzelle und $\mathbf{u}_{n\alpha}$ die Auslenkung des α -ten Atoms in der n -ten Gitterzelle aus dieser Gleichgewichtsposition an. In Kapitel 3 haben wir das Paarwechselwirkungspotenzial ϕ für verschiedene Bindungstypen abgeleitet. Die gesamte potentielle Energie erhielten wir immer durch Aufsummieren der Paarwechselwirkung über alle Atom- bzw. Ionenpaare im betrachteten Festkörper:

$$\begin{aligned} U_{\text{el}} &= \frac{1}{2} \sum_{n,m,\alpha,\beta;n\alpha \neq m\beta} \phi(\mathbf{r}_{n\alpha} - \mathbf{r}_{m\beta}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n,m,\alpha,\beta;n\alpha \neq m\beta} \phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m + \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta + \mathbf{u}_{n\alpha} - \mathbf{u}_{m\beta}) . \end{aligned} \quad (5.1.9)$$

Im Rahmen der *harmonischen Näherung* werden wir dieses Potenzial um die Ruhelage der Atome als harmonisches Potenzial annähern. Diese Näherung ist immer dann gut, wenn wir nur kleine Auslenkungen aus der Ruhelage betrachten. Wir wollen hier sofort anmerken, dass bei Raumtemperatur die Auslenkung u durchaus 10% der Gitterkonstante a betragen kann (siehe Abschnitt 2.2.6). Wir erwarten deshalb bei Raumtemperatur Abweichungen von den mit der harmonischen Näherung erhaltenen Ergebnissen, die wir später noch diskutieren werden. Effekte, die nur durch Einbeziehung von Abweichungen vom harmonischen Potenzial erklärt werden können, bezeichnen wir als *anharmonische Effekte*.

Die zu (5.1.9) gehörende harmonische Näherung erhalten wir durch eine Taylor-Entwicklung des Potenzials um seine Ruhelage:⁷

$$\begin{aligned} U_{\text{el}} &= \frac{1}{2} \sum_{n,m,\alpha,\beta;n\alpha \neq m\beta} \phi(\mathbf{r}_{n\alpha}^0 - \mathbf{r}_{m\beta}^0) + \frac{1}{2} \sum_{n,m,\alpha,\beta} (\mathbf{u}_{n\alpha} - \mathbf{u}_{m\beta}) \nabla \phi(\mathbf{r}_{n\alpha}^0 - \mathbf{r}_{m\beta}^0) \\ &\quad + \frac{1}{4} \sum_{n,m,\alpha,\beta} [(\mathbf{u}_{n\alpha} - \mathbf{u}_{m\beta}) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{r}_{n\alpha}^0 - \mathbf{r}_{m\beta}^0) + \dots . \end{aligned} \quad (5.1.10)$$

Hierbei ist $\mathbf{r}_{n\alpha}^0 - \mathbf{r}_{m\beta}^0 = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m + \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta$ der Gleichgewichtsabstand der Atome α und β in den Gitterzellen n und m . Der erste Term in diesem Ausdruck ist nichts anderes als die Gleichgewichtsenergie, die uns hier nicht interessiert und die wir durch Verschieben unseres

⁷Es gilt $f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \nabla f(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} (\nabla \cdot \mathbf{a})^2 f(\mathbf{r}) + \dots$

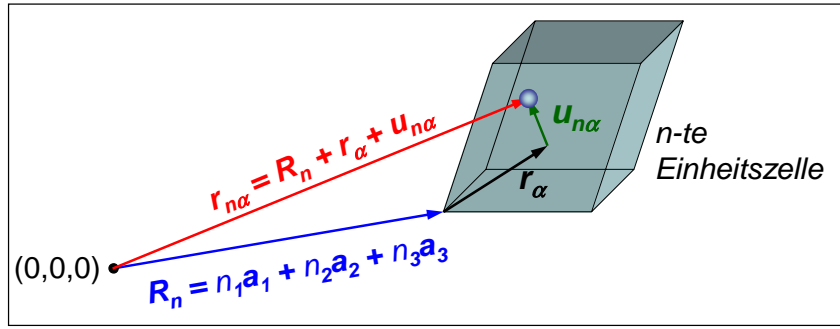


Abbildung 5.2: Zur Indizierung bei der Bezeichnung der Atompositionen. \mathbf{R}_n gibt die Position der n -ten Gitterzelle, \mathbf{r}_α die Position der α -ten Atoms in der Gitterzelle und $\mathbf{u}_{n\alpha}$ die Auslenkung des α -ten Atoms in der n -ten Gitterzelle an.

Energienullpunkts gleich Null setzen können. Der in $(\mathbf{u}_{n\alpha} - \mathbf{u}_{m\beta})$ lineare Term verschwindet. Durch Umformen können wir nämlich schreiben

$$\begin{aligned} \sum_{n,m,\alpha,\beta} (\mathbf{u}_{n\alpha} - \mathbf{u}_{m\beta}) \nabla \phi(\mathbf{r}_{n\alpha}^0 - \mathbf{r}_{m\beta}^0) &= \sum_{n,m,\alpha,\beta} \mathbf{u}_{n\alpha} \nabla \phi - \mathbf{u}_{m\beta} \nabla \phi \\ &= \sum_{n,\alpha} \mathbf{u}_{n\alpha} \sum_{m,\beta} \nabla \phi(\mathbf{r}_{n\alpha}^0 - \mathbf{r}_{m\beta}^0) - \sum_{m,\beta} \mathbf{u}_{m\beta} \sum_{n,\alpha} \nabla \phi(\mathbf{r}_{n\alpha}^0 - \mathbf{r}_{m\beta}^0) . \end{aligned} \quad (5.1.11)$$

Wir sehen, dass dieser Ausdruck verschwindet, da

$$\sum_{n,\alpha} \nabla \phi(\mathbf{r}_{n\alpha}^0 - \mathbf{r}_{m\beta}^0) = \sum_{m,\beta} \nabla \phi(\mathbf{r}_{n\alpha}^0 - \mathbf{r}_{m\beta}^0) = 0 . \quad (5.1.12)$$

Dies muss so sein, da in diesem Ausdruck über alle Kräfte aufsummiert wird, die alle Atome auf ein bestimmtes Atom ausüben. Diese Kraft muss für den Gleichgewichtszustand $\mathbf{r}_{n\alpha} = \mathbf{r}_{n\alpha}^0$ gerade verschwinden. Brechen wir die Taylor-Entwicklung nach dem in $(\mathbf{u}_{n\alpha} - \mathbf{u}_{m\beta})$ quadratischen Term ab, so erhalten wir unser harmonisches Potenzial zu

$$U_{\text{el}}^{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{n,m,\alpha,\beta} [(\mathbf{u}_{n\alpha} - \mathbf{u}_{m\beta}) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{r}_{n\alpha}^0 - \mathbf{r}_{m\beta}^0) . \quad (5.1.13)$$

Die Ableitungen des Potenzials

$$C_{n\alpha i}^{m\beta j} = \frac{\partial^2 U_{\text{el}}^{\text{harm}}}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{m\beta j}} . \quad (5.1.14)$$

bezeichnen wir als **Kopplungskonstanten**. Sie haben die Dimensionen von Federkonstanten und stellen eine Verallgemeinerung der Federkonstante eines harmonischen Oszillators auf ein System mit vielen Freiheitsgraden dar. Die Indizes $i, j = x, y, z$ geben hierbei die Komponenten der Vektoren in x, y und z -Richtung an. Die Größe

$$F_{n\alpha i} = -C_{n\alpha i}^{m\beta j} u_{m\beta j} \quad (5.1.15)$$

gibt uns die Kraft auf das Atom α in der Einheitszelle n in Richtung i an, die durch die Auslenkung des Atoms β in der Gitterzelle m in Richtung j verursacht wird.

Die Kopplungskonstanten müssen eine Reihe von Bedingungen erfüllen, die aus der Isotropie des Raumes sowie der Translationsinvarianz und der Punktsymmetriegruppe des Gitters folgen (siehe hierzu Anhang B). Ohne die Diskussion vertiefen zu wollen, möchten wir darauf hinweisen, dass die Translationsinvarianz des Gitters erfordert, dass die Größe $C_{n\alpha i}^{m\beta j}$ nur von der Differenz zwischen m und n abhängt:

$$C_{n\alpha i}^{m\beta j} = C_{0\alpha i}^{(m-n)\beta j} . \quad (5.1.16)$$

5.2 Klassische Theorie

5.2.1 Bewegungsgleichungen

Wir verwenden nun die Gesetze der klassischen Mechanik, um mit Hilfe des Potentials (5.1.13) den Zusammenhang zwischen Schwingungsfrequenz und Wellenvektor der Gitterschwingungen abzuleiten. Für die Auslenkung u eines Atoms α in der Gitterzelle n in Richtung i muss nach Newton die Summe der Kopplungskräfte und Trägheitskräfte gleich Null ergeben:

$$M_\alpha \frac{\partial^2 u_{n\alpha i}}{\partial t^2} + \sum_{m,\beta,j} C_{n\alpha i}^{m\beta j} u_{m\beta j} = 0 . \quad (5.2.1)$$

Haben wir in unserem Festkörper N Einheitszellen mit r Atomen vorliegen, so erhalten wir $3rN$ Differentialgleichungen, die die Bewegung der Atome beschreiben. Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems scheint wegen der Größe von N eine unlösbare Aufgabe darzustellen. Glücklicherweise können wir für periodische Strukturen einen Ansatz wählen, der zu einer weitgehenden Entkopplung führt. Der Ansatz beinhaltet, dass wir die Auslenkungen $u_{n\alpha i}$ als ebene Wellen hinsichtlich der Zellkoordinaten schreiben:

$$u_{n\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} A_{\alpha i}(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n - \omega t)} . \quad (5.2.2)$$

Im Gegensatz zu normalen ebenen Wellen ist diese Welle nur an den Gitterpunkten \mathbf{R}_n definiert. Setzen wir den Ansatz in (5.2.1) ein, so erhalten wir

$$-\omega^2 A_{\alpha i}(\mathbf{q}) + \sum_{\beta,j} \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} C_{n\alpha i}^{m\beta j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} A_{\beta j}(\mathbf{q}) = 0 . \quad (5.2.3)$$

Aufgrund der Translationsinvarianz hängen die Terme in der Summe nur von $m - n$ ab. Führen wir die Summation über m aus, so erhalten wir die Größe

$$D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) = \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} C_{n\alpha i}^{m\beta j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} , \quad (5.2.4)$$

die unabhängig von n ist. Dies rechtfertigt die Tatsache, dass wir in obigem Ansatz die Amplituden ohne den Index n geschrieben haben. Die Größen $D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q})$ bilden die so genannte *dynamische Matrix*. Das Gleichungssystem

$$-\omega^2 A_{\alpha i}(\mathbf{q}) + \sum_{\beta,j} D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) A_{\beta j}(\mathbf{q}) = 0 \quad (5.2.5)$$

stellt ein lineares homogenes Gleichungssystem der Ordnung $3r$ dar. Falls wir nur eine einatomige Basis haben, ist $r = 1$ und wir haben für jeden Wellenvektor \mathbf{q} nur ein System von 3 Gleichungen zu lösen. Die Vereinfachung, die wir durch die Translationsinvarianz erhalten haben, ist also riesig.

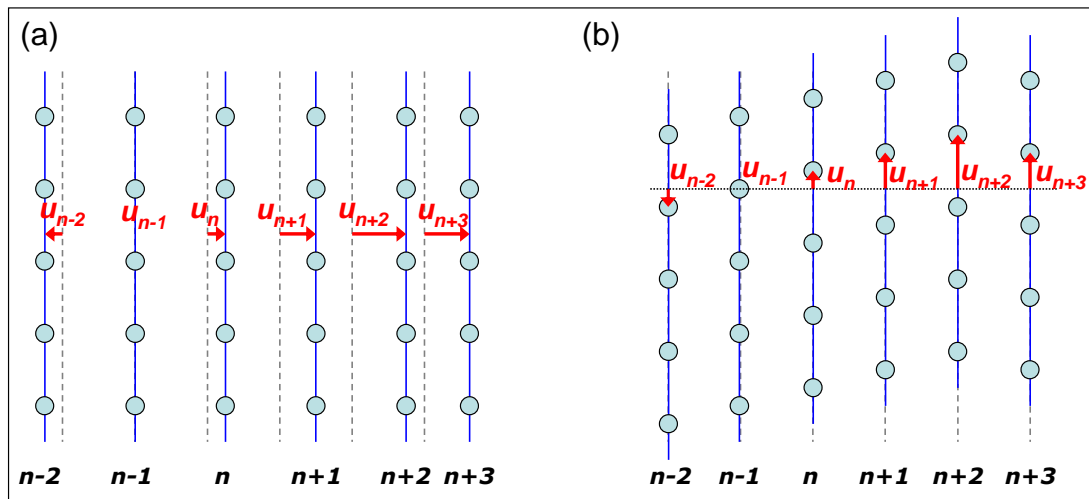


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Auslenkung der Netzebenen bei einer longitudinalen (a) und transversalen Gitterschwingung (b). Die gestrichelten Linien geben die Gleichgewichtslage, die Pfeile die Auslenkung an.

Aus der Mathematik ist uns bekannt, dass ein homogenes Gleichungssystem nur dann Lösungen besitzt, wenn die Determinante

$$\det \left\{ D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) - \omega^2 \mathbf{1} \right\} = 0 \quad (5.2.6)$$

verschwindet. Diese Gleichung hat genau $3r$ Lösungen $\omega(\mathbf{q})$ für jeden Wellenvektor \mathbf{q} . Die Abhängigkeit $\omega(\mathbf{q})$ nennen wir *Dispersionsrelation*. Die $3r$ unterschiedlichen Lösungen bezeichnen wir als *Zweige* der Dispersionsrelation.

Wir werden unsere allgemeine Diskussion hier abschließen, und die bisherigen Ergebnisse dazu benutzen, die Dispersionsrelation für einige einfache Beispiele abzuleiten.

5.2.2 Kristallgitter mit einatomiger Basis

Longitudinale Gitterschwingungen

Wir wollen unsere allgemeine Diskussion jetzt anwenden, um die Dispersionrelation eines Kristallgitters mit einer einatomigen Basis herzuleiten. Dabei untersuchen wir den einfachen Fall, dass sich die Netzebenen eines Kristalls in Richtung ihrer Normalen zueinander verschieben (longitudinale Schwingung, siehe Abb. 5.3a). Die Auslenkung der durch den Index n gekennzeichneten Gitterebene ist u_n . Das heißt, die Auslenkung lässt sich durch eine einzige Koordinate beschreiben, wir haben es mit einem eindimensionalen Problem zu tun.⁸

Wir betrachten zunächst die Kraft, die auf ein Atom in der Netzebene n durch die Netzebene mit Index $n+p$ ausgeübt wird. Sie ist in harmonischer Näherung proportional zu $(u_{n+p} - u_n)$. Die Kraft, die insgesamt auf ein Atom der Netzebenen n einwirkt beträgt dann

$$F_n = \sum_p C_p (u_{n+p} - u_n) . \quad (5.2.7)$$

⁸Die Problemstellung ist zu der einer einatomigen Kette äquivalent.

Hierbei haben wir die Kopplungskonstante C_n^m zwischen den Netzebenen n und m durch C_p mit $p = m - n$ ersetzt (p durchläuft alle positiven und negativen ganzen Zahlen). Dies können wir tun, da die Kopplung nur vom Abstand der Netzebenen abhängt. Setzen wir diese Kraft der Trägheitskraft gleich, erhalten wir die Bewegungsgleichung

$$M \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} - \sum_p C_p (u_{n+p} - u_n) = 0 . \quad (5.2.8)$$

Als Lösungsansatz wählen wir

$$u_{n+p} = A e^{i(q p a - \omega t)} , \quad (5.2.9)$$

wobei q der Wellenvektor und ω die Frequenz der fortschreitenden Welle ist und a der Netzebenenabstand. Setzen wir diesen Ansatz in (5.2.8) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} -\omega^2 M A e^{-i\omega t} - \sum_p C_p (A e^{i q p a} e^{-i\omega t} - A e^{-i\omega t}) &= 0 \\ -\omega^2 M - \sum_p C_p (e^{i q p a} - 1) &= 0 . \end{aligned} \quad (5.2.10)$$

Da aus Symmetriegründen $C_{-p} = C_p$ gelten muss, können wir diesen Ausdruck zu

$$-\omega^2 M = \sum_{p=1}^{\infty} C_p (e^{i q p a} + e^{-i q p a} - 2) = 2 \sum_{p=1}^{\infty} C_p [\cos(q p a) - 1] \quad (5.2.11)$$

umschreiben und erhalten schließlich die Dispersionsrelation

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p=1}^{\infty} C_p (1 - \cos q p a) . \quad (5.2.12)$$

Berücksichtigen wir nur die Wechselwirkung der Gitteratome mit ihren unmittelbaren Nachbarn, so ist nur $C_1 \neq 0$ und wir erhalten

$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M} (1 - \cos qa) = \frac{4C_1}{M} \sin^2 \frac{qa}{2} . \quad (5.2.13)$$

Die Dispersionsrelation (5.2.13) ist in Abb. 5.4 gezeigt.

Gruppengeschwindigkeit

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Wellenpaket ist durch die Gruppengeschwindigkeit

$$\mathbf{v}_g = \nabla_q \omega(\mathbf{q}) \quad (5.2.14)$$

gegeben. Aus der Dispersionsrelation (5.2.13) ergibt sich deshalb

$$v_g = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M}} \cos \frac{1}{2} qa . \quad (5.2.15)$$

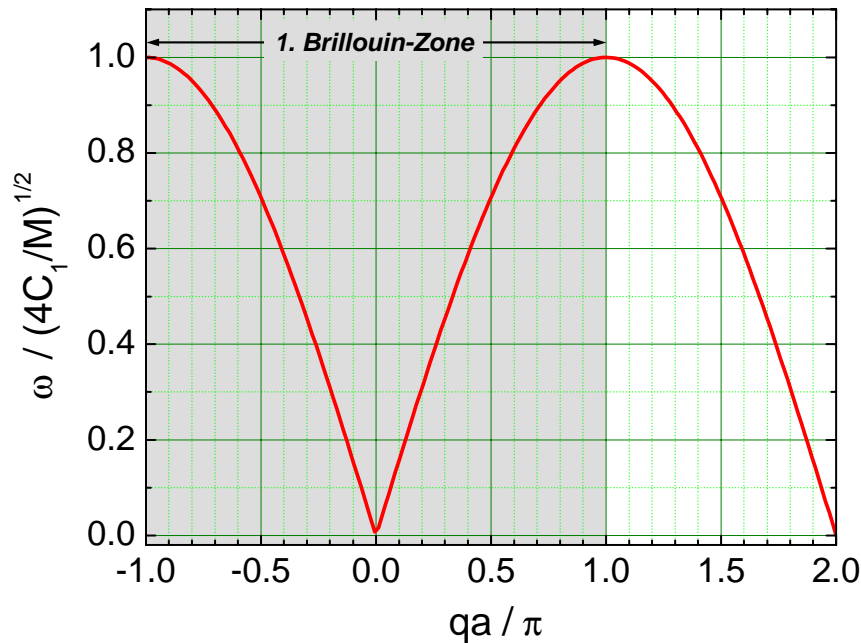


Abbildung 5.4: Dispersionsrelation der Gitterschwingungen für ein Kristallgitter mit einatomiger Basis.

Grenzfälle:

1. $q = \pi/a$:

Die Gruppengeschwindigkeit verschwindet für $q = \pi/a$, d.h. am Rand der 1. Brillouin-Zone. Wir haben es hier mit einer stehenden Welle zu tun. Die maximale Schwingungsfrequenz ist $\omega_{\max} = \sqrt{4C_1/M}$.

2. $q \ll 1/a$:

Für $q \ll 1/a$, d.h. für große Wellenlängen $\lambda = 2\pi/q \gg a$ können wir den Sinus durch sein Argument annähern und wir erhalten

$$\omega = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M}} q . \quad (5.2.16)$$

Wir erhalten also eine lineare Dispersionsrelation mit $v_g = v_s = \text{const.}$ Den Grenzfall $\lambda \gg a$ haben wir bereits in Kapitel 4 ausführlich behandelt. In diesem Grenzfall dürfen wir das Kristallgitter als ein Kontinuum annähern und der Ausdruck für die Gruppengeschwindigkeit liefert gerade die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_s einer longitudinalen Schallwelle in dem betreffenden Festkörper.

Die Tatsache, dass $\omega \propto q$ für $qa \ll 1$ folgt unmittelbar auch aus (5.2.12). Zwar hat dann die Proportionalitätskonstante einen anderen Wert, aber der lineare Zusammenhang zwischen ω und q ist unabhängig davon, ob wir nur die Wechselwirkung zwischen unmittelbaren benachbarten Netzebenen berücksichtigen oder auch den Effekt von weiter entfernten Netzebenen mit einschließen.

Mit der Näherung

$$\omega_{\max} \simeq v_s \frac{2\pi}{a} \quad (5.2.17)$$

erhalten wir mit $a \sim 2 \text{ \AA}$ und $v_s \sim 4000 \text{ m/s}$ die maximale Schwingungsfrequenz zu $\sim 2\pi \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Die erste Brillouin-Zone

Wir wollen uns nun überlegen, welcher Bereich der Wellenvektoren \mathbf{q} überhaupt physikalisch sinnvoll ist. Wir sehen, dass die Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{q})$ periodisch in \mathbf{q} mit einer Periode $q = 2\pi/a$ ist. Das heißt, die Periodenlänge im reziproken Raum entspricht gerade der minimalen Länge eines reziproken Gittervektors. Dies gilt nicht nur für unseren speziellen Fall, sondern ganz allgemein. Gleichung (5.2.4) zeigt, dass in die Koeffizienten $D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q})$ der dynamischen Matrix Summen über die Phasenfaktoren $e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)}$ eingehen. Da \mathbf{R}_m und \mathbf{R}_n Vektoren des Bravais-Gitters sind, folgt sofort, dass

$$D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) = D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) , \quad (5.2.18)$$

da für jeden reziproken Gittervektor \mathbf{G} die Beziehung $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_m = 2\pi n$ gilt. Die Lösungen von (5.2.6) müssen deshalb die Bedingung

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \quad (5.2.19)$$

erfüllen. Ferner muss

$$\omega(-\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q}) \quad (5.2.20)$$

gelten, da $u(-\mathbf{q})$ eine Welle repräsentiert, die identisch zu $u(\mathbf{q})$ ist, allerdings in die entgegengesetzte Richtung läuft. Da die vor- und zurücklaufenden Wellen durch die Zeitumkehr miteinander verbunden sind, müssen die Eigenfrequenzen für \mathbf{q} und $-\mathbf{q}$ gleich sein.

Gleichung (5.2.19) verdeutlicht, dass es völlig ausreichend ist, die Dispersionsrelation im Bereich eines reziproken Gittervektors zu betrachten. Es ist üblich, hierfür die 1. Brillouin-Zone zu verwenden. Für unser eindimensionales System können wir uns also auf

$$-\frac{\pi}{a} \leq q \leq +\frac{\pi}{a} \quad (5.2.21)$$

beschränken. Aufgrund von Gleichung (5.2.20) reicht es sogar aus, die Dispersionsrelation nur in einem Oktanten der 1. Brillouin-Zone anzugeben.

Eine anschauliche Erklärung dafür, dass es völlig ausreicht, die Dispersionsrelation in der 1. Brillouin-Zone anzugeben, ist in Abb. 5.5 gezeigt. Es ist sofort einsichtig, dass die gestrichelte Kurve, die zu einem Wellenvektor aus einer höheren Brillouin-Zone gehört keine andere Information liefert als die durchgezogene Kurve. Physikalisch ist es nämlich völlig irrelevant, wie der Wellenverlauf zwischen den Atomen aussieht, es interessieren lediglich die Auslenkungen der Gitteratome.

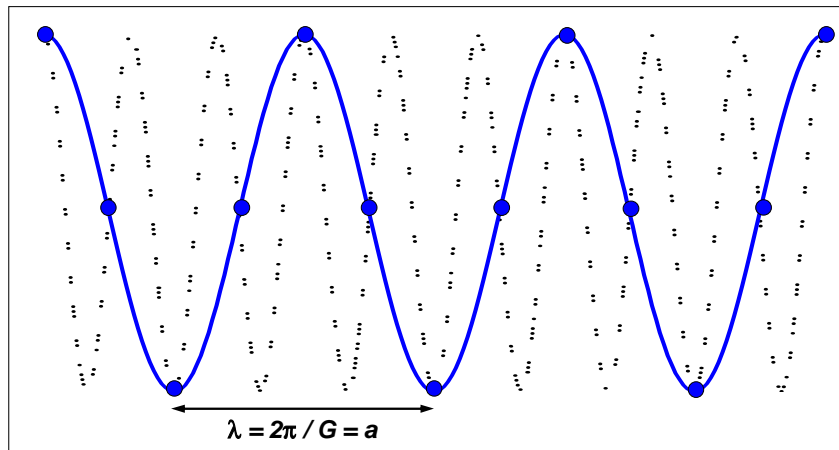


Abbildung 5.5: Auslenkung der Gitteratome in einer transversalen Welle mit der kleinstmöglichen Wellenzahl (durchgezogene Linie). Ebenfalls gezeigt ist eine Welle mit einem größeren Wellenvektor (gestrichelter Wellenzug).

Transversale Gitterschwingungen

Für transversale Gitterschwingungen (siehe Abb. 5.3b) erhält man analoge Ergebnisse. In der Dispersionsrelation (5.2.12) haben dann natürlich die Kopplungskonstanten C_p andere Werte. Die Ausbildung rein longitudinal und transversal polarisierter Wellen ist nur bei einer Ausbreitung der Welle in Richtung einer Symmetrieachse möglich. Bei einem kubischen Kristall ist dies z.B. die [100]-, [110]- oder die [111]-Richtung. Diese Tatsache haben wir bereits in Abschnitt 4.6 im Rahmen der Kontinuumsbeschreibung diskutiert. Im allgemeinen Fall bewegen sich die Gitteratome in der ebenen Welle weder parallel noch senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Ihre Auslenkungen haben also sowohl eine longitudinale als auch eine transversale Komponente. Eine solche Welle lässt sich mit dem allgemeinen Ansatz (5.2.2) beschreiben.

5.2.3 Kristallgitter mit zweiatomiger Basis

Wir wollen nun die Dispersionrelation eines Kristallgitters mit einer zweiatomigen Basis herleiten. Die Massen der beiden Atome seien M_1 und M_2 . Dabei untersuchen wir wiederum den einfachen Fall, dass sich die Netzebenen des Kristalls in Richtung ihrer Normalen zueinander verschieben (longitudinale Schwingung, siehe Abb. 5.6) und diese Netzebenen jeweils nur eine Atomsorte enthalten. Dies träfe z.B. auf einen NaCl-Kristall für eine Schwingung in [111]-Richtung zu. Der Abstand der Netzebenen mit gleichen Atome sei a und die Auslenkung der durch den Index n gekennzeichneten Gitterebene ist wiederum u_n . Die Indizes i, j können wir weglassen, da wir es mit einem eindimensionalen Problem zu tun haben. Wir werden ferner der Einfachheit nur Wechselwirkungen unmittelbar benachbarter Ebenen berücksichtigen und annehmen, dass die Kopplungskonstante zwischen benachbarten Ebenen gleich ist.⁹ Das heißt, der Index m in der Summe (5.2.1) kann nur die Werte $n + 1, n, n - 1$ annehmen. Wir erhalten deshalb folgende Bewegungsgleichungen:

⁹Ein sehr ähnliches Problem erhalten wir, wenn wir annehmen, dass die Masse der beiden Atome gleich ist, die Kopplungskonstanten zwischen den Atomen dafür aber abwechselnd zwei unterschiedliche Werte annehmen, siehe hierzu *Solid State Physics*, N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, CBS Publishing Asia Ltd. (1976).

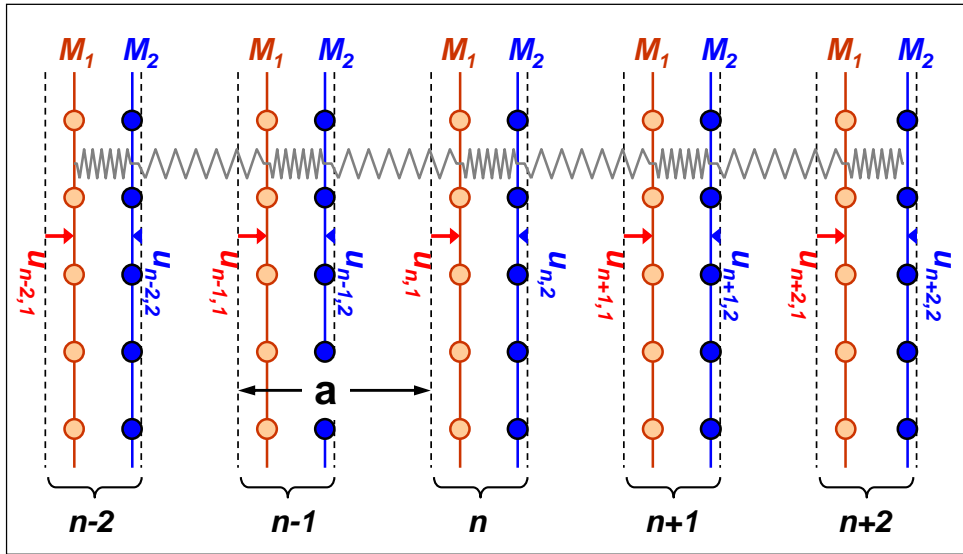


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Auslenkung der Netzebenen bei einer longitudinalen Gitterschwingung in einem Kristallgitter mit zweiatomiger Basis. Die gestrichelten Linien geben die Position der unausgelenkten Netzebenen an.

$$M_1 \frac{\partial^2 u_{n1}}{\partial t^2} = C_{n1}^{n-1,2} u_{n-1,2} - C_{n1}^{n1} u_{n1} + C_{n1}^{n2} u_{n2} \quad (5.2.22)$$

$$M_2 \frac{\partial^2 u_{n2}}{\partial t^2} = C_{n2}^{n1} u_{n1} - C_{n2}^{n2} u_{n2} + C_{n2}^{n+1,1} u_{n+1,1} \quad (5.2.23)$$

Da wir annehmen wollen, dass die Kopplungskonstante zwischen benachbarten Netzebenen identisch sind, erhalten wir die Werte der Kopplungskonstanten zu

$$C_{n1}^{n-1,2} = C_{n1}^{n2} = C_{n2}^{n1} = C_{n2}^{n+1,1} = f \quad (5.2.24)$$

$$C_{n1}^{n1} = C_{n2}^{n2} = 2f \quad (5.2.25)$$

Damit lauten die Bewegungsgleichungen

$$M_1 \frac{\partial^2 u_{n1}}{\partial t^2} + f(2u_{n1} - u_{n2} - u_{n-1,2}) = 0 \quad (5.2.26)$$

$$M_2 \frac{\partial^2 u_{n2}}{\partial t^2} + f(2u_{n2} - u_{n1} - u_{n+1,1}) = 0 \quad (5.2.27)$$

Als Lösungsansatz verwenden wir entsprechend (5.2.2)

$$u_{n\alpha}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} A_\alpha(q) e^{i(qan - \omega t)} \quad (5.2.28)$$

Setzen wir diesen Lösungsansatz in (5.2.26) und (5.2.27) ein, so ergibt sich

$$\left(\frac{2f}{M_1} - \omega^2 \right) A_1 - f \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{-iqa}) A_2 = 0 \quad (5.2.29)$$

$$-f \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{+iqa}) A_1 + \left(\frac{2f}{M_2} - \omega^2 \right) A_2 = 0 \quad (5.2.30)$$

Die dynamische Matrix $D_{\alpha i}^{\beta j}(q)$ ist folglich durch

$$\begin{pmatrix} \frac{2f}{M_1} & -\frac{f}{\sqrt{M_1 M_2}}(1 + e^{-iqa}) \\ -\frac{f}{\sqrt{M_1 M_2}}(1 + e^{+iqa}) & \frac{2f}{M_2} \end{pmatrix}. \quad (5.2.31)$$

gegeben. Setzen wir die Determinante dieser Matrix gleich Null, erhalten wir die Dispersionsrelation¹⁰

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm f \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2} \right]^{1/2}. \quad (5.2.32)$$

Diese Dispersionsrelation ist in Abb. 5.7 gezeigt. Wir erhalten also für unser System mit einer zweiatomigen Basis zwei Dispersionszweige $\omega_+(q)$ und $\omega_-(q)$, wie wir es nach unserer allgemeinen Diskussion in Abschnitt 5.2.1 erwarten.¹¹

Grenzfälle:

1. $q \rightarrow 0$ bzw. $\lambda \rightarrow \infty$:

Für den Grenzfall $q \rightarrow 0$, was dem Grenzfall großer Wellenlängen $\lambda = 2\pi/q$ entspricht, folgt aus (5.2.32)

$$\omega_+(0) = \sqrt{2f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (5.2.33)$$

$$\omega_-(0) = 0. \quad (5.2.34)$$

Für das Verhältnis der Schwingungsamplituden erhalten wir für den Grenzfall $q = 0$ aus (5.2.29) und (5.2.30) unter Benutzung von (5.2.28) das einfache Ergebnis

$$\frac{A_1(0)}{A_2(0)} = -\frac{M_2}{M_1} \quad \text{für } \omega_+ \quad (5.2.35)$$

$$\frac{A_1(0)}{A_2(0)} = 1 \quad \text{für } \omega_- . \quad (5.2.36)$$

¹⁰Wir erhalten:

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{2f}{M_1} - \omega^2 \right) \left(\frac{2f}{M_2} - \omega^2 \right) - \frac{f^2}{M_1 M_2} (1 + e^{+iqa}) (1 + e^{-iqa}) \\ &= \frac{4f^2}{M_1 M_2} - \frac{\omega^2 2f}{M_1} - \frac{\omega^2 2f}{M_2} + \omega^4 - \frac{f^2}{M_1 M_2} (2 + e^{+iqa} e^{-iqa}) \\ &= M_1 M_2 \omega^4 - 2f(M_1 + M_2) \omega^2 + 2f^2(1 - \cos qa). \end{aligned}$$

Daraus erhalten wir

$$\omega^2 = \frac{f(M_1 + M_2) \pm \sqrt{f^2(M_1 + M_2)^2 - 2M_1 M_2 f^2(1 - \cos qa)}}{M_1 M_2}.$$

¹¹Im dreidimensionalen Fall erwarten wir $3r$ Dispersionszweige, im eindimensionalen Fall dagegen nur $1r$.

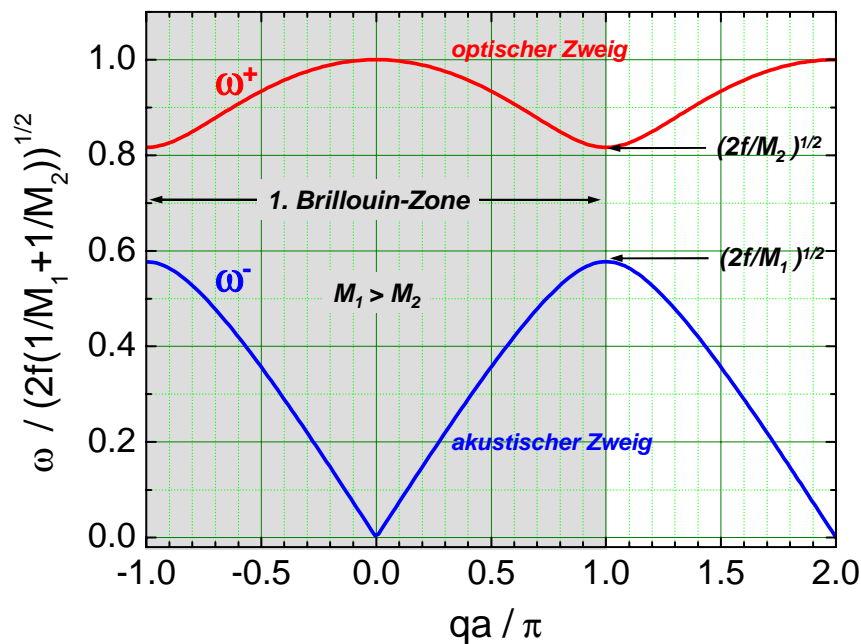


Abbildung 5.7: Dispersionsrelation für ein Kristallgitter mit zweiatomiger Basis berechnet für $M_1 = 2M_2$.

Wir sehen also, dass die Atome für den ω_- -Zweig mit gleicher Amplitude in Phase schwingen, während sie für den ω_+ -Zweig gegenphasig mit einem zum den Massenverhältnis inversen Amplitudenverhältnis schwingen. Dadurch bleibt der Schwerpunkt in Ruhe.

2. $q \rightarrow \pi/a$ bzw. $\lambda \rightarrow 2a$:

Für $M_1 > M_2$ erhalten wir

$$\omega_+(\pi/a) = \sqrt{\frac{2f}{M_2}} \quad (5.2.37)$$

$$\omega_-(\pi/a) = \sqrt{\frac{2f}{M_1}} \quad (5.2.38)$$

Zwischen den beiden Frequenzen $\omega_+(\pi/a)$ und $\omega_-(\pi/a)$ existiert eine Frequenzlücke, die umso größer ist, je größer das Massenverhältnis M_1/M_2 ist. In dieser Frequenzlücke wird der Wellenvektor \mathbf{q} imaginär, woraus eine gedämpfte Welle resultiert. Wir sehen ferner, dass das Frequenzband ω_+ umso schmaler wird, je größer M_1/M_2 ist.

Wir wollen weiterhin die Grenzfälle $M_1 \gg M_2$ und $M_1 = M_2$ betrachten:

1. $M_1 \gg M_2$:

Für $M_1 \gg M_2$ erhalten wir aus (5.2.32)

$$\omega^2 = \frac{f}{M_2} \pm \frac{f}{M_2} \left(1 - 4 \frac{M_2}{M_1} \sin^2 \frac{qa}{2}\right)^{1/2} \simeq \frac{f}{M_2} \pm \frac{f}{M_2} \left(1 - 2 \frac{M_2}{M_1} \sin^2 \frac{qa}{2}\right) \quad (5.2.39)$$

Hierbei haben wir den Wurzelausdruck entwickelt, da $M_2/M_1 \ll 1$ ist.¹² Wir erhalten somit

$$\omega_+^2 \simeq \frac{2f}{M_2} - \frac{2f}{M_1} \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (5.2.40)$$

$$\omega_-^2 \simeq \frac{2f}{M_1} \sin^2 \frac{qa}{2} . \quad (5.2.41)$$

Wir sehen, dass wir für den ω_- -Zweig in etwa die Dispersionsrelation eines Gitters mit nur einer Masse M_1 bekommen, was anschaulich wegen $M_1 \gg M_2$ zu erwarten war. Für den ω_+ -Zweig erhalten wir dagegen eine vom Wellenvektor fast unabhängige Schwingungsfrequenz, die durch die leichte Masse bestimmt wird.

2. $M_1 = M_2$:

Für $M_1 = M_2 = M$ erhalten wir aus (5.2.32)

$$\omega^2 = \frac{2f}{M} \pm \frac{2f}{M} \left(1 - \sin^2 \frac{qa}{2}\right)^{1/2} \simeq \frac{2f}{M} \left(1 \pm \cos \frac{qa}{2}\right) . \quad (5.2.42)$$

Wir erhalten somit

$$\omega_+^2 \simeq \frac{2f}{M} \left(1 + \cos \frac{qa}{2}\right) \quad (5.2.43)$$

$$\omega_-^2 \simeq \frac{2f}{M} \left(1 - \cos \frac{qa}{2}\right) = \frac{4f}{M} \sin^2 \frac{qa}{4} . \quad (5.2.44)$$

Wir erhalten also für den ω_- -Zweig die gleiche Dispersionsrelation wie für eine einatomige Basis, allerdings mit halbem Gitterabstand. Dies ist einsichtig, da für $M_1 = M_2 = M$ das resultierende Gitter tatsächlich ein einatomiges Gitter mit Gitterkonstante $a/2$ darstellt. Der Verlauf des den ω_+ -Zweiges ist genau spiegelbildlich zu dem des ω_- -Zweiges. Hierbei müssen wir allerdings beachten, dass der ω_+ -Zweig eigentlich für $M_1 = M_2$ gar nicht existieren kann und die Schwingungsmode mit Wellenvektor q einer Schwingungsmode mit Wellenvektor $\pi/a - q$ des ω_- -Zweiges entspricht.

Akustische und optische Gitterschwingungen

Im Frequenzband ω_- schwingen nach (5.2.36) die benachbarten Massen M_1 und M_2 in Phase, genauso wie es bei akustischen Wellen der Fall ist. Wir bezeichnen deshalb dieses Frequenzband als den *akustischen Zweig* des Frequenzspektrums. Je nachdem, ob die Atome parallel oder senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle schwingen, unterscheiden wir zwischen *longitudinal akustischen* und *transversal akustischen* Schwingungen (siehe Abb. 5.8). Für diesen Zweig wird ferner für $q \rightarrow 0$ die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen konstant. Der akustische Zweig beschreibt hier die dispersionslose Ausbreitung von Schallwellen.

Im Frequenzband ω_+ schwingen die Atome nach (5.2.35) gegenphasig. Wenn die Gitteratome wie z.B. bei Ionenkristallen entgegengesetzte Ladung haben, so treten bei dieser Schwingungsform starke elektrische Dipolmomente auf, die sich im optischen Verhalten des Kristalls bemerkbar machen. Wir bezeichnen deshalb dieses Frequenzband als den *optischen Zweig* des Frequenzspektrums. Je nachdem, ob die Atome parallel oder senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle schwingen, unterscheiden wir wiederum zwischen *longitudinal*

¹²Es gilt: $\sqrt{1-x} \simeq 1 - \frac{1}{2}x$.

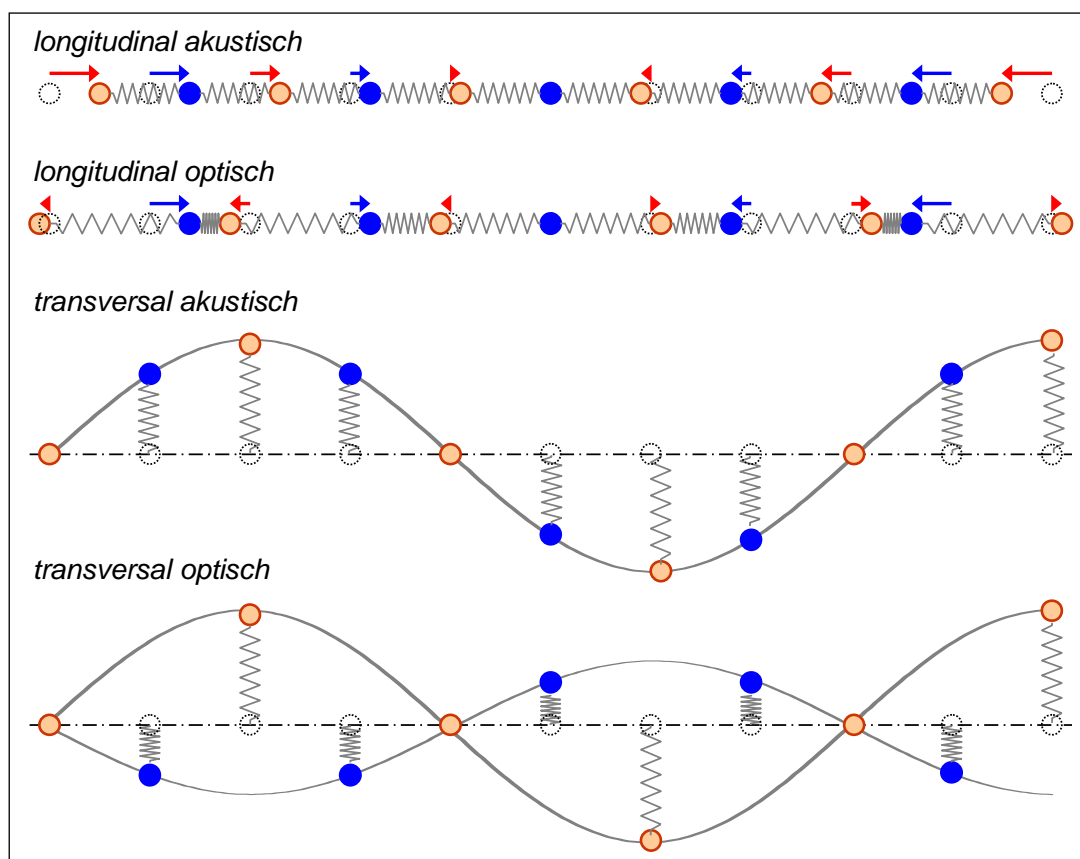


Abbildung 5.8: Longitudinal und transversal akustische und optische Gitterschwingungen. Die gepunkteten Kreise geben die Ruheposition der Atome an.

optischen und *transversal optischen* Schwingungen. Wir werden auf diese Schwingungen im Zusammenhang mit der Diskussion der dielektrischen Eigenschaften von Festkörpern später zurückkommen. Wir können jetzt auch das Ergebnis (5.2.33) einfach interpretieren. Für $q = 0$ sind die Auslenkungen der Atome in jeder Gitterzelle identisch. Die Untergitter der schweren und leichten Atome schwingen bei der optischen Schwingung gegeneinander. In diesem Fall können wir das Problem auf ein System von zwei Massen mit Kraftkonstante $2f$ und reduzierter Masse $1/\mu = 1/M_1 + 1/M_2$ reduzieren. Daraus ergibt sich sofort die Beziehung (5.2.33).

5.2.4 Gitterschwingungen – dreidimensionaler Fall

Bisher haben wir eindimensionale Fälle diskutiert, indem wir angenommen haben, dass immer ganze Netzebenen ausgelenkt werden. Wir müssen jetzt auch kurz auf den allgemeinen dreidimensionalen Fall zu sprechen kommen.

Einatomige Basis

Für eine Welle mit Wellenvektor \mathbf{q} können im Dreidimensionalen 3 unabhängige Schwingungsformen auftreten, die sich hinsichtlich der Auslenkung der Atome bezüglich \mathbf{q} , d.h. bezüglich ihrer Polarisation unterscheiden. Diese drei Schwingungsformen haben im Allgemeinen unterschiedliche Energie und wir finden für sie 3 Dispersionszweige: einen longitudinal akustischen Zweig und zwei transversal akustische Zweige. Für den longitudinalen Zweig ist $\mathbf{q} \parallel \mathbf{u}$ und für

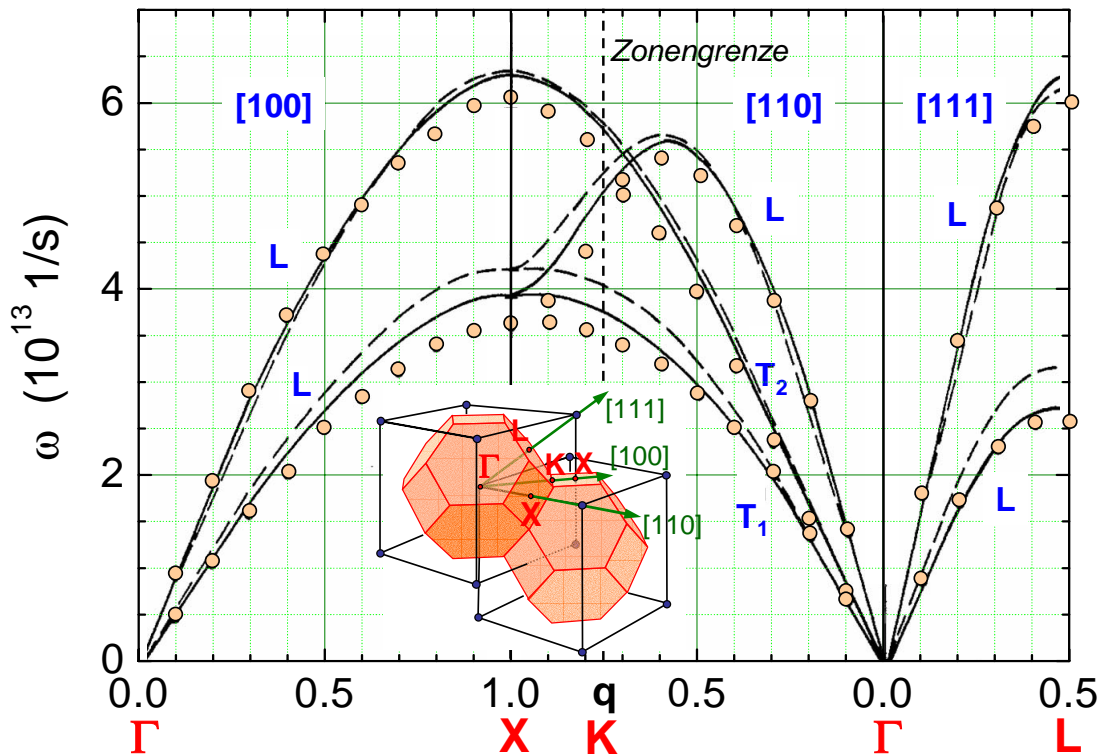


Abbildung 5.9: Phononen-Dispersionsrelationen von Al. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien stellen mit unterschiedlichen Methoden berechnete Kurven, die Symbole experimentelle Daten dar. Der Wellenvektor q ist in Einheiten von $\frac{2\pi}{a}$, $\sqrt{2}\frac{2\pi}{a}$ und $\sqrt{3}\frac{2\pi}{a}$ in [100], [110] und [111] Richtung aufgetragen (nach M. A. Coulthard, J. Phys. C: Solid State Phys. 3, 820-834 (1970)).

die beiden transversalen Zweige ist $\mathbf{q} \perp \mathbf{u}$. Im Allgemeinen ist die Frequenz des longitudinalen Zweiges größer, d.h. $\omega^L > \omega^T$. Die verschiedenen Moden können aber auch energetisch entartet sein. So sind z.B. für einen kubischen Kristall die transversalen Moden für die [100] und [111] Richtung entartet (siehe Tabelle 4.2).

Wie wir bereits bei der Diskussion elastischer Wellen in Abschnitt 4.6 diskutiert haben, sind die drei Polarisationen im Allgemeinen nicht exakt parallel oder senkrecht zu \mathbf{q} . Dies trifft nur für bestimmte Ausbreitungsrichtungen zu (z.B. für die [100], [110] und [111] Richtung in einem kubischen Kristall).

Die Dispersionskurven sind nach wie vor periodisch. Es gilt

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \quad (5.2.45)$$

und ferner aufgrund der Zeitumkehrsymmetrie

$$\omega(-\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q}) . \quad (5.2.46)$$

Es genügt deshalb, die Dispersionskurve in einem Oktanten der 1. Brillouin-Zone anzugeben.

Als Beispiel ist in Abb. 5.9 die Dispersionskurve von Al gezeigt. Aluminium hat ein monoatomares fcc-Gitter. In der Praxis werden die Dispersionskurven immer entlang von bestimmten Richtungen im q -Raum gezeigt. Diese Richtungen werden durch Symbole Γ , X, W, K, etc. angegeben, die bestimmte Punkte der Brillouin-Zone markieren. Zum Beispiel markiert Γ das Zentrum der Brillouin-Zone. Im gezeigten Beispiel sehen wir die Dispersionskurve von Al entlang der ΓX -Richtung (entspricht [100]), der ΓK -Richtung (entspricht [110]) und der ΓL -Richtung (entspricht [111]).

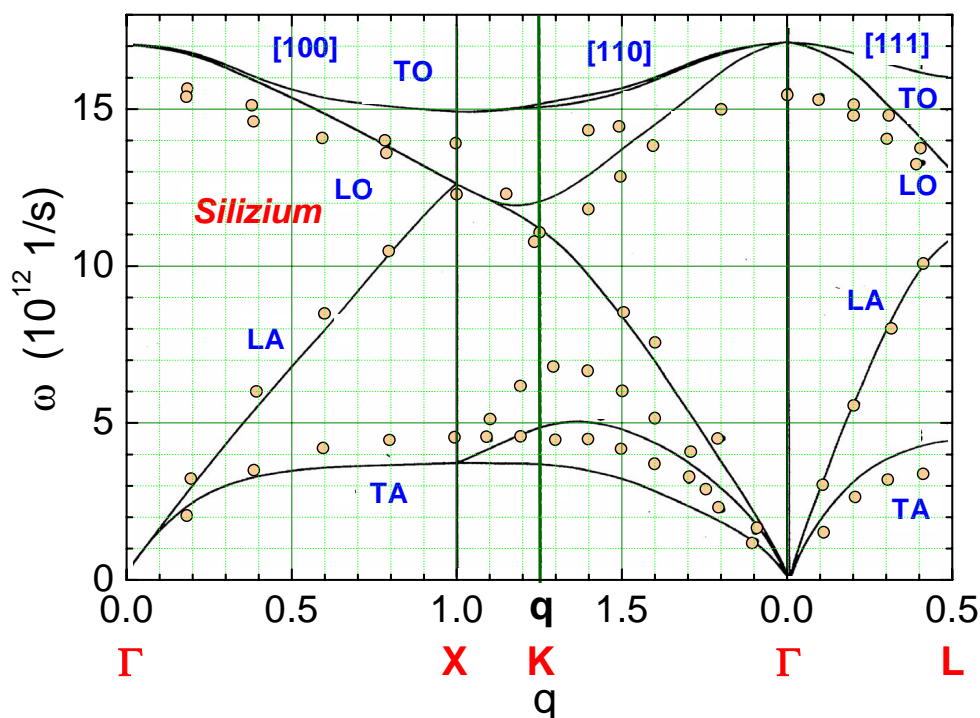


Abbildung 5.10: Phononen-Dispersionsrelationen von Si. Die Linien stellen berechnete Dispersionsrelationen, die Symbole experimentelle Daten dar. Der Wellenvektor q ist in Einheiten von $\frac{2\pi}{a}$, $\sqrt{2}\frac{2\pi}{a}$ und $\sqrt{3}\frac{2\pi}{a}$ in [100], [110] und [111] Richtung aufgetragen (Daten aus P.E. Van Camp *et al.*, Phys. Rev. B 31, 4089 (1985)).

Mehratomige Basis

Wir haben bereits in Abschnitt 5.2.1 gesehen, dass wir für den allgemeinen Fall einer Basis mit r Atomen ein homogenes Gleichungssystem erhalten, das nur dann Lösungen besitzt, wenn die Determinante

$$\det \left\{ D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) - \omega^2 \mathbf{1} \right\}$$

verschwindet. Diese Gleichung hat genau $D \cdot r$ Lösungen $\omega(\mathbf{q})$ für jeden Wellenvektor \mathbf{q} , die wir als Dispersionszweige bezeichnen. Hierbei ist D die Dimensionalität unseres betrachteten Kristallsystems. Für die Zahl der akustischen und optischen Zweige erhalten wir für ein dreidimensionales System mit r Atomen pro Gitterzelle:

3	akustische Zweige	(5.2.46)
$3r - 3$	optische Zweige	

Als Beispiel betrachten wir Silizium. Si besitzt eine Diamantstruktur mit einer zweiatomigen Basis. Wir erwarten also insgesamt 6 (drei akustische und drei optische) Dispersionszweige. Ein experimentelles Ergebnis ist in Abb. 5.10 zusammen mit Berechnungen der Dispersionsrelationen gezeigt. Entlang der [100] und der [111] Richtung sehen wir aufgrund der Entartung der transversalen Zweige nicht 6 sondern nur 4 verschiedene Dispersionszweige. Entlang der [110] Richtung haben wir 6 Dispersionszweige vorliegen. Die Übereinstimmung von Theorie und

Experiment ist in dem gezeigten Beispiel dürftig. Durch das von **Werner Weber** vorgeschlagene "adiabatische bond-charge Modell" wurde eine erhebliche Verbesserung der theoretischen Modellierung erreicht.¹³

¹³W. Weber, Phys. Rev. **B 15**, 4789 (1977).

5.3 Zustandsdichte im Phononenspektrum

Wir haben bisher immer unendlich ausgedehnte Festkörper betrachtet. Diese liegen allerdings in der Realität nie vor. Alle realen Festkörper sind endlich groß und besitzen eine Oberfläche. Eine wichtige Folge davon ist, dass nicht alle Wellenvektoren im Bereich $-\frac{\pi}{a} \leq q \leq +\frac{\pi}{a}$ zulässig sind. Die mit den endlichen Abmessungen des Kristalls verbundenen **Randbedingungen** bewirken, dass nur eine bestimmte Anzahl von Wellenvektoren möglich ist. Wir wollen hier die Frage beantworten, wie viele Wellenvektoren pro Volumen im Impulsraum erlaubt sind. Die Beantwortung dieser Frage führt uns auf den Begriff der **Zustandsdichte**.

Die Tatsache, dass wir in einem endlichen System nur eine endliche Zahl von Schwingungsfrequenzen haben, kennen wir bereits aus der klassischen Mechanik, wo wir gelernt haben, dass in einem System aus N schwingenden Massen nur $3N$ Eigenfrequenzen existieren. Wir erwarten also, dass die Zahl der Atome im Festkörper die Zahl der Schwingungsfrequenzen bestimmt. Andererseits sollte die genaue Form der Randbedingung, mit der wir der Endlichkeit des Systems Rechnung tragen, für einen makroskopischen Festkörper (N ist sehr groß) keine Rolle spielen. Daraus können wir folgern, dass wir die Randbedingungen so wählen können, dass die mathematische Beschreibung möglichst bequem wird. Dies führt uns zu den **periodischen** oder **zyklischen Born – von Karman Randbedingungen**.

5.3.1 Randbedingungen

Eindimensionaler Fall: feste Oberfläche

Wir beginnen unsere Betrachtung mit der Diskussion einer eindimensionalen Kette von Atomen mit Abstand a , die durch Federn verbunden sind. Das erste und das letzte Atom soll dabei, wie in Abb. 5.11 gezeigt ist, fixiert sein. Wir verwenden folgende Bezeichnungen:

$$\begin{array}{ll} \text{Atomposition im Gleichgewicht:} & x_n = na \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, N \\ \text{Auslenkungen:} & u_n \\ \text{Länge der Kette:} & L = Na \\ \text{Anzahl der Atome:} & N + 1 \end{array}$$

Als Lösungsansatz der Bewegungsgleichung setzen wir eine Linearkombination von nach links und rechts laufenden ebenen Wellen an:

$$u_n = A_1 e^{i(qna - \omega t)} + A_2 e^{-i(qna + \omega t)} . \quad (5.3.1)$$

Die Randbedingungen lauten

$$u_n(0) = u_n(Na) = 0 . \quad (5.3.2)$$

Die erste Randbedingung $u_0 = u_n(0) = 0$ liefert uns $A_1 = -A_2$. Damit erhalten wir

$$u_n = 2iA_1 \sin(qna) e^{-i\omega t} . \quad (5.3.3)$$

Die zweite Randbedingung $u_N = 0$ liefert

$$\sin(qNa) = 0 \quad \text{oder} \quad qNa = p\pi \quad (p \text{ ganzzahlig}) . \quad (5.3.4)$$

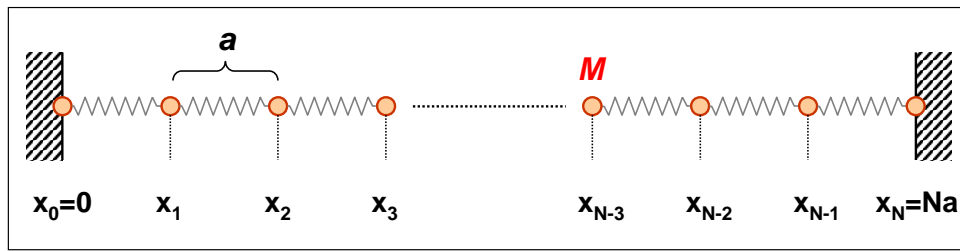


Abbildung 5.11: Endliche, eindimensionale Atomkette, bestehend aus $N + 1$ Atomen mit Abstand a und N Federn. Das 0. und N . Atom sind fixiert, so dass nur $N - 1$ Atome übrigbleiben, die schwingen können.

Wenn wir den Wellenvektor q wie bisher auf die 1. Brillouin-Zone beschränken, finden wir wegen $q \leq \frac{\pi}{a}$ folgenden Satz von erlaubten Wellenvektoren:¹⁴

$$q = \frac{\pi}{a} \frac{p}{N} \quad p = 0, 1, 2, 3, \dots, N . \quad (5.3.5)$$

Mit diesem Satz von Wellenvektoren ergibt sich nur eine beschränkte Zahl von möglichen Schwingungsfrequenzen bzw. Schwingungszuständen, die wir auch als Schwingungsmoden bezeichnen. Wir müssen nun die Anzahl der möglichen Schwingungsmoden bestimmen. Dazu betrachten wir (5.3.3)

$$\begin{aligned} p = 0 &\rightarrow q = 0 \Rightarrow u_n = 0 \\ p = N &\rightarrow q = \frac{\pi}{a} \Rightarrow u_n = \sin \pi n = 0 \text{ für alle } n . \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

Wir sehen also, dass wir für $p = 0$ und $p = N$ keinen Schwingungszustand erhalten. Damit ist die Anzahl der Schwingungsmoden gleich $N - 1$, also gleich der Zahl der schwingenden Atome (das 0. und N . Atom sind ja fixiert). In Abb. 5.12 sind als Beispiel die möglichen Schwingungsmoden für ein System mit $N = 3$, also $N - 1 = 2$ schwingenden und zwei fixierten Atomen gezeigt.

Eindimensionaler Fall: periodische Randbedingungen

Wir können statt der Randbedingungen (5.3.2) auch periodische Randbedingungen fordern:

$$u_n = u_{n+N} . \quad (5.3.7)$$

Diese Randbedingung können wir uns am einfachsten anhand einer eindimensionalen Kette plausibel machen. Für genügend große N ändert sich physikalisch nichts, wenn wir die Kette zu einem Kreis biegen und an den Enden zusammenfügen. Da sich in diesem Fall alle N Atome bewegen können, erwarten wir N Schwingungsmoden. Mit dem Lösungsansatz

$$u_n = A e^{i(qpa - \omega t)} = A e^{i(qR_n - \omega t)} , \quad (5.3.8)$$

¹⁴Hinweis: $-q$ taucht nicht auf, da wir es mit stehenden Wellen zu tun haben.

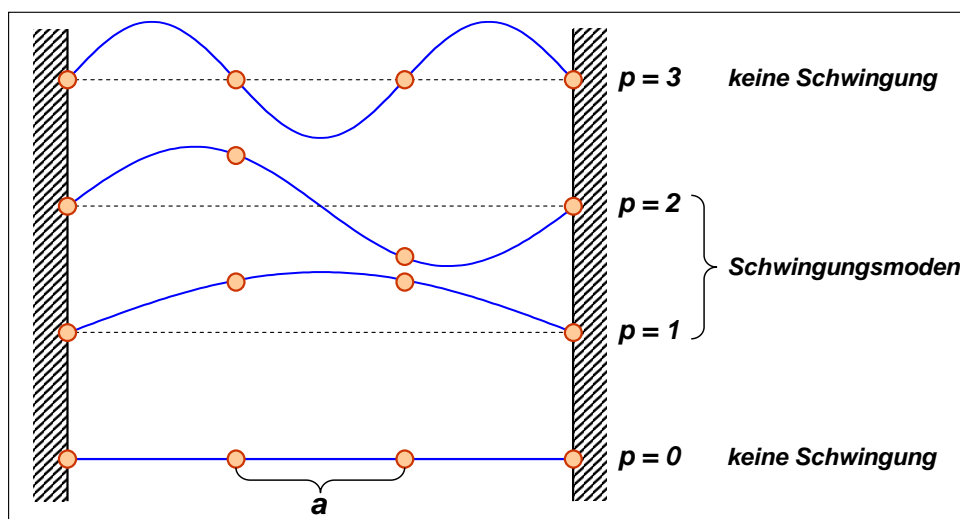


Abbildung 5.12: Schwingungsmoden für eine Atomkette aus $N + 1 = 4$ Atomen. Das 0. und 3. Atom sind fixiert, so dass nur $N - 1 = 2$ Atome schwingen können.

wobei $R_n = na$ ein Bravais-Gittervektor ist, erhalten wir aus der Randbedingung

$$e^{iqNa} = 1 \Rightarrow qNa = p2\pi \quad \text{mit } p = \text{ganzzahlig} . \tag{5.3.9}$$

Beschränken wir wiederum q auf die 1. Brillouin-Zone, so finden wir

$$q = \frac{2\pi}{a} \frac{p}{N} \quad \text{mit} \quad -\frac{N}{2} < p \leq +\frac{N}{2} . \tag{5.3.10}$$

Dies sind, wie erwartet, N mögliche Wellenvektoren.¹⁵ Falls wir statt einer einatomigen Basis eine Basis mit r Atomen vorliegen haben, so ergibt sich das obige Ergebnis für jeden einzelnen Dispersionszweig. Wir erhalten somit insgesamt $r \cdot N$ Schwingungsmoden, wobei N nun die Zahl der Bravaisgitterpunkte ist.

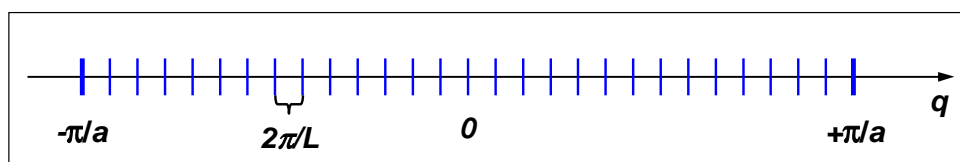


Abbildung 5.13: Zustände im eindimensionalen Impulsraum.

Wir wollen nun noch die Frage beantworten, wie viele Wellenvektoren pro Volumen des Impulsraums erlaubt sind. Im Impulsraum erhalten wir nach (5.3.10) eine Folge von äquidistanten erlaubten Wellenvektoren (siehe Abb. 5.13). Im Intervall $\Delta q = \frac{\pi}{a} - \frac{-\pi}{a} = \frac{2\pi}{a}$ liegen offenbar N

¹⁵Hinweis: Das $<$ Zeichen taucht auf, da wir am Zonenrand für $q = \pi/a$ stehende Wellen erhalten, so dass die Lösungen für $q = \pm\frac{\pi}{a}$ identisch sind. Für alle anderen Werte von q sind $\pm q$ anhand der Ausbreitungsrichtung unterscheidbar.

Zustände. Da diese äquidistant sind, erhalten wir die so genannte *Zustandsdichte* $Z(q)$ im q -Raum zu

$$Z(q) = \frac{\text{Anzahl der Zustände}}{\text{zugehöriges } q\text{-Raum Volumen}} = \frac{N}{2\pi/a} = \frac{Na}{2\pi} = \frac{L}{2\pi} . \quad (5.3.11)$$

Wir sehen also, dass im eindimensionalen q -Raum jeder Zustand das Volumen $2\pi/L$ einnimmt.

Dreidimensionaler Fall: periodische Randbedingungen

Wir betrachten jetzt einen Kristall mit den primitiven Gittervektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 und den Seitenlängen $N_1|\mathbf{a}_1|$, $N_2|\mathbf{a}_2|$ und $N_3|\mathbf{a}_3|$. Die Zahl der Gitterpunkte ist dann $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$. Betrachten wir ein Gitter mit einer einatomigen Basis, so können wir die Positionen der Atome mit den Bravais-Gittervektoren \mathbf{R} angeben. Ist die Auslenkung des Atoms an der Position \mathbf{R} durch $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ gegeben, so können wir die periodischen Randbedingungen schreiben als

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i\mathbf{a}_i) \quad i = 1, 2, 3 . \quad (5.3.12)$$

Mit dem Lösungsansatz

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \mathbf{A}e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} - \omega t)} \quad (5.3.13)$$

erhalten wir dann

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i\mathbf{a}_i) &= \mathbf{A}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i N_i} e^{-i\omega t} \\ &= \mathbf{u}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i N_i} . \end{aligned} \quad (5.3.14)$$

Es muss also gelten

$$N_i \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{q} = 2\pi p_i \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{und } p_i = \text{ganzzahlig} . \quad (5.3.15)$$

Da $N_i\mathbf{a}_i$ ein Bravais-Gittervektor ist, folgt aus dieser Beziehung sofort, dass \mathbf{q} ein reziproker Gittervektor sein muss (vergleiche hierzu (2.1.14)). Wir können dann \mathbf{q} durch die primitiven reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 und \mathbf{b}_3 ausdrücken:

$$\mathbf{q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3 . \quad (5.3.16)$$

Da

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (5.3.17)$$

gilt, folgt aus (5.3.15)

$$h = \frac{p_1}{N_1} \quad k = \frac{p_2}{N_2} \quad \ell = \frac{p_3}{N_3} \quad (5.3.18)$$

und damit für die erlaubten Wellenvektoren

$$\mathbf{q} = \frac{p_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{p_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{p_3}{N_3} \mathbf{b}_3 . \quad (5.3.19)$$

Beschränken wir uns wiederum auf die 1. Brillouin-Zone, so ergibt sich (für ungerades N_i)

$$p_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N_i - 1}{2} . \quad (5.3.20)$$

Dies ergibt $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 = N$ Schwingungsmoden.

Dehnen wir die obige Betrachtung auf ein dreidimensionales Gitter mit einer aus r Atomen bestehenden Basis aus, so erhalten wir das allgemeine Ergebnis:

In einem dreidimensionalen Gitter mit einer aus r Atomen bestehenden Basis sind $3r \cdot N$ Schwingungsmoden möglich. Dies entspricht genau N Schwingungsmoden pro Dispersionszweig.

5.3.2 Zustandsdichte im Impulsraum

Um die Zustandsdichte für ein dreidimensionales System abzuleiten, benutzen wir, dass das Volumen der 1. Brillouin-Zone durch

$$\Omega_{\text{BZ}} = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{WS}}} \quad (5.3.21)$$

gegeben ist, wobei $V_{\text{WS}} = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle ist. Nach (5.3.20) liegen in Ω_{BZ} genau $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ Zustände, die wiederum äquidistant sind (pro Richtungen b_i). Das \mathbf{q} -Raum Volumen eines einzelnen Zustands ist damit

$$\frac{\Omega_{\text{BZ}}}{N} = \frac{(2\pi)^3}{N \cdot V_{\text{WS}}} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (5.3.22)$$

und wir erhalten die Zustandsdichte im \mathbf{q} -Raum zu

$$Z(\mathbf{q}) = \frac{V}{(2\pi)^3} . \quad (5.3.23)$$

5.3.3 Zustandsdichte im Frequenzraum

Wir werden später sehen, dass wir häufig Summen der Form

$$\sum_{\mathbf{q}, r} F(\omega_r(\mathbf{q})) = \sum_r \int_{1.\text{BZ}} d^3q Z(\mathbf{q}) F(\omega_r(\mathbf{q})) \quad (5.3.24)$$

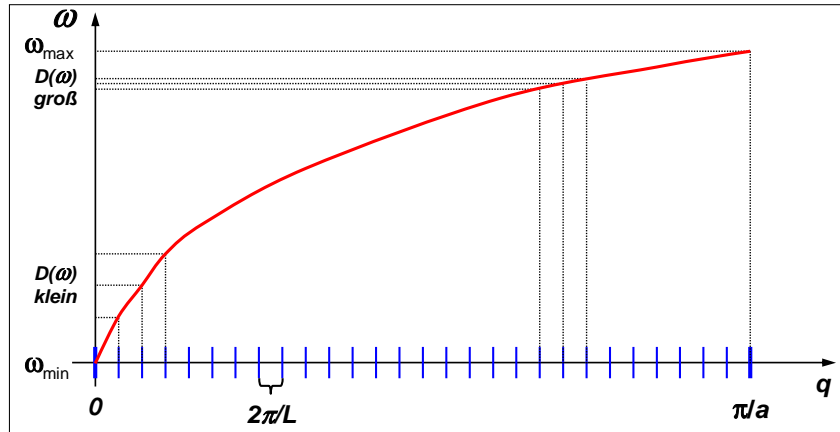


Abbildung 5.14: Zur Veranschaulichung der Ableitung der Zustandsdichte im Frequenzintervall.

ausrechnen müssen. Dabei haben wir die Summation über \mathbf{q} bereits in eine Integration über die 1. Brillouin-Zone ersetzt. Dies ist immer dann möglich, wenn wir es mit großen Festkörpern (also großen N) zu tun haben, so dass die Zustände in \mathbf{q} -Raum sehr dicht liegen ($\propto 2\pi/L_i$). Häufig möchte man die Summation über alle \mathbf{q} -Zustände in eine Summation bzw. Integration über Frequenzen überführen. Dazu schreiben wir, was wir immer tun können, formal

$$\sum_r \int_{1.BZ} d^3q Z(\mathbf{q}) F(\omega_r(\mathbf{q})) = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} d\omega F(\omega) D(\omega) \quad (5.3.25)$$

Dabei gilt, wie wir leicht durch Einsetzen überprüfen können

$$D(\omega) = \sum_r \int_{1.BZ} d^3q Z(\mathbf{q}) \delta(\omega - \omega_r(\mathbf{q})) \quad (5.3.26)$$

Wir wollen uns zunächst die Bedeutung der Zustandsdichte im Frequenzraum anhand einer eindimensionalen Dispersion $\omega(q)$ klarmachen (siehe hierzu Abb. 5.14). Die konstante Zustandsdichte im q -Raum übersetzt sich über eine nichtlineare Dispersionskurve $\omega(q)$ in eine Zustandsdichte $D(\omega)$, wobei

$$Z(\mathbf{q}) d^3q = D(\omega) d\omega \quad (5.3.27)$$

gilt. Offenbar ist $D(\omega)$ nicht konstant. Wir sehen, dass $D(\omega)$ groß ist, wo $\omega(q)$ flach verläuft und umgekehrt. Wir wollen ferner darauf hinweisen, dass immer

$$N = \int_{1.BZ} d^3q Z(\mathbf{q})(\mathbf{q}) = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} d\omega D(\omega) \quad (5.3.28)$$

gelten muss.

Wir wollen nun einen allgemeinen Ausdruck für die Zustandsdichte $D(\omega)$ ableiten. Hierzu betrachten wir nur einen Dispersionszweig $\omega(\mathbf{q})$. Wir bestimmen zuerst die Anzahl der Schwingungszustände im Frequenzintervall zwischen ω und $\omega + \Delta\omega$ für einen einzelnen Dispersionszweig. Für genügend große N sind die Zustände im q -Raum dicht gepackt, so dass wir

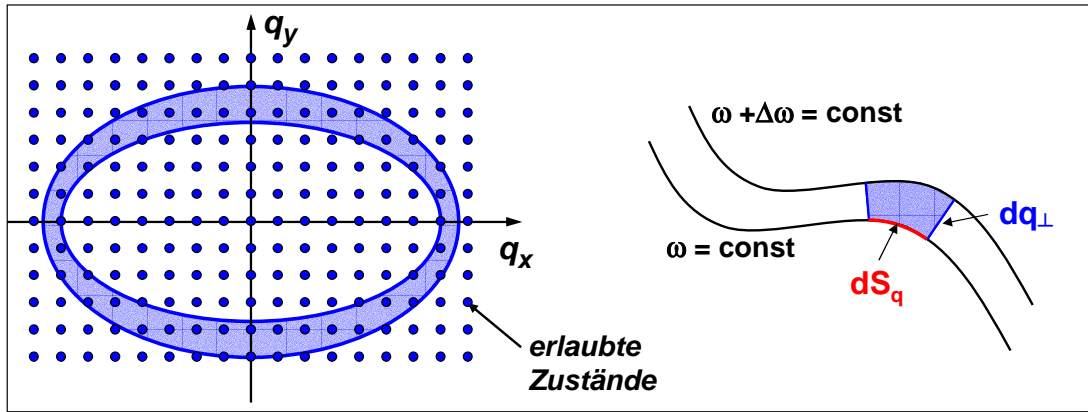


Abbildung 5.15: Links: Erlaubte Zustände im zweidimensionalen q -Raum sowie q -Raumvolumen (schattiert) zwischen zwei Flächen konstanter Frequenz. Rechts: Zur Herleitung der Zustandsdichte der Schwingungsmoden im Frequenzintervall zwischen $\omega(\mathbf{q})$ und $\omega(\mathbf{q}) + \Delta\omega\mathbf{q}$.

von einer quasi-kontinuierlichen Verteilung ausgehen können. Wir können dann die Zahl der Zustände in einem Frequenzintervall $d\omega$ dadurch bestimmen, indem wir über das Volumen des \mathbf{q} -Raumes, das von den beiden Flächen $\omega(\mathbf{q})$ und $\omega(\mathbf{q}) + \Delta\omega\mathbf{q}$ begrenzt wird (in Abb. 5.15 würde dies der schattierten Fläche entsprechen), integrieren und mit der Zustandsdichte $Z(\mathbf{q})$ des q -Raumes multiplizieren. Wir erhalten

$$\int_{\omega(\mathbf{q})}^{\omega(\mathbf{q})+\Delta\omega(\mathbf{q})} D(\omega)d\omega \simeq D(\omega)\Delta\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega(\mathbf{q})}^{\omega(\mathbf{q})+\Delta\omega(\mathbf{q})} d^3q . \quad (5.3.29)$$

Die genaue Form der Fläche $\omega(\mathbf{q}) = \text{const}$ wird dabei durch die Dispersion $\omega(\mathbf{q})$ bestimmt. Im einfachsten Fall einer linearen Dispersion $\omega(\mathbf{q}) = v_s|\mathbf{q}|$ erhalten wir eine Kugeloberfläche.

Zur Ausführung der Integration in (5.3.29) setzen wir $d^3q = dS_q dq_\perp$, wobei dS_q ein Flächenelement der Fläche $\omega(\mathbf{q}) = \text{const}$ und dq_\perp der jeweilige Abstand der Fläche $\omega(\mathbf{q}) + \Delta\omega\mathbf{q} = \text{const}$ von der Fläche $\omega(\mathbf{q}) = \text{const}$ ist (siehe hierzu Abb. 5.15). Mit $\Delta\omega = |\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})|dq_\perp$ können wir d^3q schreiben als¹⁶

$$d^3q = dS_q dq_\perp = \frac{dS_q}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})|} \Delta\omega \quad (5.3.30)$$

und erhalten damit

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{const}} \frac{dS_q}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})|} . \quad (5.3.31)$$

Dies ist der gewünschte allgemeine Ausdruck für die Zustandsdichte. Das Integral erstreckt sich hierbei im \mathbf{q} -Raum über die Fläche $\omega(\mathbf{q}) = \text{const}$. Wir können die Zustandsdichte $Z(\omega)$ berechnen, falls wir die Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{q})$ kennen. Wir sehen, dass die Zustandsdichte für diejenigen Frequenzwerte besonders hoch ist, für die die Gruppengeschwindigkeit $\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})$ klein ist. Für $\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q}) = 0$ tritt im Integrand von (5.3.31) eine Singularität auf. Diese wird als *van Hove Singularität* bezeichnet.

¹⁶Man beachte, dass $|\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})|$ die Änderung von ω senkrecht zur Fläche $\omega = \text{const}$ darstellt.

Zustandsdichte eines isotropen Mediums: Als Beispiel berechnen wir die Zustandsdichte eines isotropen Mediums mit einer einatomigen Basis (nur akustische Zweige) mit Schallgeschwindigkeit v_L für die longitudinalen und v_T für die beiden transversalen Moden. Da wir $\omega_L = v_L q$ bzw. $\omega_T = v_T q$ vorliegen haben, ist für jeden Dispersionszweig die Fläche $\omega(\mathbf{q}) = \text{const}$ eine Kugel mit Radius q und es gilt $|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_i(q)| = v_i$ für die drei Dispersionszweige. Das Oberflächenintegral in (5.3.31) ist deshalb gerade $4\pi q^2$ und wir erhalten für jeden Dispersionszweig

$$D_i(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{v_i} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_i^3} . \quad (5.3.32)$$

Für die gesamte Zustandsdichte der 3 Zweige ergibt sich

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \omega^2 . \quad (5.3.33)$$

Wir sehen, dass die Zustandsdichte proportional zu ω^2 zunimmt. Dieses Ergebnis gilt auch für nicht-isotrope Festkörper im Bereich kleiner q , wo die Dispersionsrelation gut durch eine lineare Beziehung angenähert werden kann.

5.4 Quantisierung der Gitterschwingungen

Bisher haben wir die Dynamik des Kristallgitters rein klassisch behandelt. Wir haben als wesentliches Ergebnis erhalten, dass es Eigenfrequenzen $\omega_r(\mathbf{q})$ gibt, wobei \mathbf{q} die erlaubten Wellenvektoren und r die Polarisationsrichtungen sowie die anderweitigen optischen Dispersionszweige durchnummerieren. Wir können deshalb den Kristall als Summe von harmonischen Oszillatoren mit Eigenfrequenzen $\omega_r(\mathbf{q})$ auffassen. Wir wollen in diesem Abschnitt nun zu einer quantenmechanischen Beschreibung übergehen.

5.4.1 Das Quantenkonzept

Max Planck stellte im Jahr 1901 fest, dass das Frequenzspektrum eines schwarzen Strahlers nur dann erklärbar ist, wenn man annimmt, dass Strahlungsenergie der Frequenz ω nur in Portionen $\hbar\omega$ emittiert oder absorbiert wird.¹⁷ Hierbei ist $\hbar = 1.054\,571\,596(82) \times 10^{-34}$ Js das *Plancksche Wirkungsquantum*. Mit Hilfe dieser Quantenhypothese konnte Max Planck das nach ihm benannte *Plancksche Strahlungsgesetz*

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{c^3 \pi^2} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (5.4.1)$$

ableiten, das die Strahlungsenergie $u(\omega)$ pro Volumen eines Hohlraumes bei der Temperatur T beschreibt.

Ein völlig analoges Quantenkonzept kann für das Frequenzspektrum von Gitterschwingungen eingeführt werden. Die Ausdehnung des Quantenkonzepts auf die atomare Kinetik erfolgte sehr bald durch **Albert Einstein** (1907) und **Peter Debye**. Historisch wurde das Quantenkonzept im Zusammenhang mit elektromagnetischer Strahlung eingeführt. Dies lag sicherlich daran, dass der experimentelle Stand bei der Untersuchung des Spektrums elektromagnetischer Strahlung zu dieser Zeit bereits auf einem hohen Niveau war und deshalb sehr genaue experimentelle Ergebnisse vorlagen.

5.4.2 Phononen

Quantentheorie für harmonische Kristalle

Wir wollen nun kurz aufzeigen, wie in harmonischer Näherung Gitterschwingungen mit Hilfe der Quantentheorie beschrieben werden können. Bei der mathematischen Behandlung der Schwingungen eines Systems miteinander gekoppelter Oszillatoren führt man gewöhnlich durch eine lineare Transformation so genannte Normalkoordinaten ein (siehe Anhang D). Diese erlauben dann innerhalb der harmonischen Näherung die Aufstellung von Bewegungsgleichungen völlig entkoppelter Oszillatoren. Das Frequenzspektrum der Normalschwingungen der ungekoppelten harmonischen Oszillatoren entspricht dabei demjenigen der Eigen-schwingungen des Systems der miteinander gekoppelten Oszillatoren. Die Normalkoordinaten können natürlich nicht mehr wie die Auslenkungen \mathbf{u} den einzelnen Gitteratomen zugeordnet werden.

¹⁷Es war am 14. Dezember 1900, als Max Planck in einem Vortrag vor der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin seine Formel zur Beschreibung des Spektrums eines schwarzen Strahlers präsentierte. Bei der Ableitung dieser Formel musste Planck, wie er damals selbst sagte, "in einem Akt der Verzweiflung" die *Quantisierung der Strahlungsmoden* annehmen. Diese Quantenhypothese Plancks bedeutete gleichzeitig die Geburtsstunde der modernen Quantentheorie und damit einen der größten Fortschritte der Physik.

Die Eigenenergien bzw. Eigenfrequenzen der Normalschwingungen sind durch die Eigenwerte des harmonischen Hamilton-Operators

$$\mathcal{H}^{\text{harm}} = \mathcal{T} + U_{\text{el}}^{\text{harm}} = \sum_{n,\alpha} \frac{1}{2M_\alpha} P^2(\mathbf{r}_{n\alpha}) + U_{\text{el}}^{\text{harm}}. \quad (5.4.2)$$

Hierbei ist \mathcal{T} die kinetische Energie der Gitteratome und $U_{\text{el}}^{\text{harm}}$ die harmonische Näherung (5.1.13) des in adiabatischer Näherung erhaltenen Potentials der elektronischen Wechselwirkungen. Die Methode, wie diese Eigenwerte bestimmt werden können, ist in Anhang D beschrieben. Das dort erhaltene Ergebnis ist sehr plausibel. Um die Energieniveaus eines aus N Atomen bestehenden Kristalls zu spezifizieren, betrachten wir ihn als System von $3N$ unabhängigen Oszillatoren, deren Frequenzen denjenigen der $3N$ klassischen Schwingungsmoden entsprechen, die wir in Abschnitt 5.3 diskutiert haben. Ein bestimmter Schwingungszustand der Frequenz $\omega_r(\mathbf{q})$ kann nun nur die diskreten Energiewerte

$$(n_{\mathbf{q}r} + \frac{1}{2})\hbar\omega_r(\mathbf{q}) \quad n_{\mathbf{q}r} = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.4.3)$$

annehmen. Hierbei ist $n_{\mathbf{q}r}$ die Besetzungszahl der Normalschwingung mit Wellenvektor \mathbf{q} im Dispersionszweig r . Ein Zustand des gesamten Kristalls ist dann dadurch spezifiziert, indem wir die Besetzungszahlen für alle der $3N$ Normalschwingungen angeben. Die Gesamtenergie ergibt sich dann aus der Summe der Energien der individuellen Moden zu

$$E = \sum_{\mathbf{q}r} (n_{\mathbf{q}r} + \frac{1}{2})\hbar\omega_r(\mathbf{q}) \quad (5.4.4)$$

Normalschwingungen vs. Phononen

Das Ergebnis (5.4.4) kann im Rahmen einer Besetzungszahl $n_{\mathbf{q}r}$ einer Normalschwingung mit Wellenvektor \mathbf{q} im Dispersionszweig r interpretiert werden. Diese Nomenklatur ist allerdings oft ungeschickt, insbesondere wenn wir Prozesse beschreiben wollen, bei denen Energie zwischen den Normalmoden oder zwischen Normalmoden und anderen Systemen ausgetauscht wird. Es ist deshalb üblich, die Bezeichnungsform Normalschwingung durch eine äquivalente, aus dem Teilchenbild abgeleitete Bezeichnung zu ersetzen. Einer Schwingung mit Frequenz ω und Wellenvektor \mathbf{q} können wir ja im Sinne des Teilchen-Welle-Dualismus ein Teilchen zuordnen. Dieses Teilchen nennen wir *Phonon*:

Phononen sind die Quanten des Auslenkungsfeldes in einem Kristall. Sie können als Teilchen mit Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ und Energie $E = \hbar\omega$ aufgefasst werden.

Der Term "Phonon" betont die Analogie zu Photonen. Letztere sind die Quanten des elektromagnetischen Strahlungsfeldes, welche im geeigneten Frequenzbereich Lichtwellen beschreiben. Erstere sind die Quanten des Auslenkungsfeldes in einem Kristall, die im geeigneten Frequenzbereich Schallwellen beschreiben. Gitterschwingungen im Teilchenbild zu betrachten ist in der Festkörperphysik üblich. Auch anderen Wellen, wie z.B. Spinwellen, werden Teilchen, z.B. Magnonen, zugeordnet.

Eine offensichtliche Frage, die sich aufwirft, betrifft die Übersetzung der Tatsache, dass eine Schwingung in verschieden angeregten Zuständen (entspricht unterschiedlichen Amplituden) $n_{\mathbf{q}r}$ vorliegen kann, in das Teilchenbild. Die einfache Antwort ist, dass wir einfach sagen, dass

wir $n_{\mathbf{q}r}$ Phononen des Typs r mit Wellenvektor \mathbf{q} im Kristall vorliegen haben. Man sagt auch, dass der Oszillator mit Frequenz $\omega_{\mathbf{q}r}$ von $n_{\mathbf{q}r}$ Phononen besetzt ist. Je höher also eine Schwingung angeregt ist, desto mehr dieser Schwingung entsprechende Phononen sind vorhanden. Es sei hier auch darauf hingewiesen, dass in völliger Analogie mit Photonen die Anzahl der Phononen nicht erhalten ist. Wir erwarten zum Beispiel, dass bei hohen Temperaturen die Zahl der Phononen größer ist als bei tiefen.

5.4.3 Der Impuls von Phononen

Wir haben dem Phonon formal einen Impuls $\hbar q$ zugeordnet. Dies ist sehr praktisch, wenn wir die Wechselwirkung eines Phonons mit anderen Teilchen wie Photonen, Neutronen, Elektronen, etc. betrachten. Wir müssen uns allerdings die Frage stellen, ob dieser Impuls wirklich existiert bzw. ob er eine physikalische Bedeutung besitzt.

Durch eine sehr einfache Überlegung können wir folgern, dass Phononen keinen wirklichen Impuls haben können. Die Phonon-Koordinate enthält nämlich (außer für $q = 0$) nur relative Atomkoordinaten. Vergleichen wir die Situation mit der eines H_2 -Moleküls. Hier ist die Koordinate $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ der Relativschwingung auch eine relative Koordinate, die keinen linearen Impuls trägt. Die Schwerpunktskoordinate $\frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ entspricht dagegen der uniformen Mode $q = 0$ und kann einen linearen Impuls haben.

Wir können unsere Überlegung vertiefen und den Impuls eines eindimensionalen Kristalls aus N Atomen mit Abstand a berechnen, in dem ein Phonon mit Impuls q angeregt ist. Es gilt

$$P = M \frac{d}{dt} \sum_{p=0}^{N-1} u_p . \quad (5.4.5)$$

Mit $u_p = Ae^{iqpa - \omega t}$ erhalten wir

$$\begin{aligned} P &= -i\omega MAe^{-i\omega t} \sum_{p=0}^{N-1} e^{iqpa} \\ &= -i\omega MAe^{-i\omega t} \frac{[1 - e^{iqNa}]}{[1 - e^{iqa}]} . \end{aligned} \quad (5.4.6)$$

Hierbei haben wir die Identität $\sum_{p=0}^{N-1} x^p = (1 - x^N)/(1 - x)$ ausgenutzt.

Wir haben in Abschnitt 5.3.1 gezeigt, dass q nur ganz bestimmte Werte annehmen kann, und zwar $q = \pm 2\pi n/Na$, wobei n eine ganze Zahl ist. Wir erhalten deshalb $e^{iqNa} = e^{\pm i2\pi n} = 1$. Damit folgt aus (5.4.6) sofort

$$P = -i\omega MAe^{-i\omega t} \sum_{p=0}^{N-1} e^{iqpa} = 0 . \quad (5.4.7)$$

Die einzige Ausnahme bildet die uniforme Mode $q = 0$, für die alle Auslenkungen $u_p = u$ gleich sind, so dass $P = NMdu/dt$. Diese Mode entspricht einer gleichförmigen Translation des gesamten Kristalls, die natürlich einen endlichen Impuls besitzt.

Wir können auch anders argumentieren, wenn wir die Symmetrieeigenschaften des Hamilton-Operators in Betracht ziehen. Es gilt ganz allgemein, dass aus jeder Symmetrieeigenschaft des Hamilton-Operators eine Erhaltungsgröße folgt. So folgt aus der Translationsinvarianz die Impulserhaltung, aus der Drehinvarianz die Drehimpulserhaltung etc. Das von uns betrachtete Kristallgitter besitzt nun keine Translationsinvarianz, sondern nur eine *diskrete Translationsinvarianz* bei Verschiebung um einen Bravais-Gittervektor. Wir erwarten also, dass eine Impulserhaltung gelten sollte, allerdings in einer gegenüber Systemen mit allgemeiner Translationsinvarianz abgeschwächter Form. Dies ist in der Tat der Fall. Wir erinnern uns, dass \mathbf{q} und $\mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{G}$ identische Zustände sind, wenn \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor ist. Daher ist zu vermuten, dass in einem Kristall mit diskreter Translationsinvarianz statt \mathbf{q} nur der so genannte *Kristallimpuls* $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ erhalten bleibt. Dieser ist nur bis auf die Addition eines reziproken Gittervektors definiert.

Betrachten wir also Streuprozesse im Festkörper, an denen Phononen beteiligt sind, so gilt die Impulserhaltung nur bis auf einen reziproken Gittervektor. Wir können also schreiben

$$\sum_i \hbar \mathbf{k}_i^{\text{vor}} = \sum_i \hbar \mathbf{k}_i^{\text{nach}} + \hbar \mathbf{G} . \quad (5.4.8)$$

5.5 Experimentelle Methoden

Wir wollen zum Abschluss experimentelle Methoden diskutieren, mit denen die Dispersionsrelation von Phononen bestimmt werden kann. Im Allgemeinen werden hierzu inelastische Streuprozesse eingesetzt (siehe Abb. 5.16). Dabei wird eine Sonde mit Energie E_k und Impuls \mathbf{k} inelastisch an einem Kristall gestreut, wodurch ein Phonon mit der Energie $E_q = \hbar\omega_q$ und Wellenvektor \mathbf{q} erzeugt oder vernichtet wird. Bei diesem Prozess betrachten wir das Phonon als Teilchen und wir können die Energie und Impulserhaltung schreiben als

$$\begin{aligned} E_{k'} - E_k &= \pm \hbar\omega_q \\ \mathbf{k}' - \mathbf{k} &= \pm \mathbf{q} + \mathbf{G} . \end{aligned} \quad (5.5.1)$$

Hierbei sind $E_{k'}$ und \mathbf{k}' Energie und Impuls der Sonde nach dem Streuprozess. Gleichung (5.5.1) gilt auch für elastische Streuprozesse. Hier gilt $E_{k'} = E_k$ oder $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$ und $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$. Die Impulserhaltung stellt dann gerade die von Laue Bedingung dar.

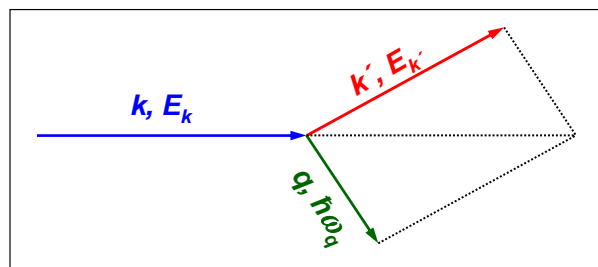


Abbildung 5.16: Vektordiagramm zum inelastischen Streuprozess.

Aus (5.5.1) wird klar, was in einem Experiment gemessen werden muss. Es muss sowohl die Energie als auch der Impuls der Sonde vor und nach dem inelastischen Streuprozess gemessen werden. Dann kann mit Hilfe von (5.5.1) die Energie bzw. Frequenz und der Wellenvektor des Phonons bestimmt werden und daraus die Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{q})$ abgeleitet werden.

Für die Messsonde können verschiedenen Teilchensorten verwendet werden. Allerdings ist dabei zu beachten, dass unterschiedliche Teilchen unterschiedliche $E(k)$ Beziehungen besitzen. Dies ist anhand von Abb. 5.17 für Neutronen und Photonen gezeigt. Für diese gilt:

$$\begin{aligned} E(k) &= \frac{p^2}{2M_N} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M_N} && \text{Neutronen} \\ E(k) &= pc = \hbar kc && \text{Photonen} . \end{aligned} \quad (5.5.2)$$

Hierbei ist $c = 2.997 \times 10^8 \text{ m/s}$ die Lichtgeschwindigkeit und $M_N = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ die Masse des Neutrons.

Abb. 5.17 zeigt, dass die inelastische Streuung von Photonen zur Aufnahmen der Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{q})$ der Phononen nicht gut geeignet ist. Zwar liegt der Wellenvektor bzw. die Wellenlänge von Photonen (z.B. Röntgenquanten) im richtigen Bereich. Wollen wir den Bereich der 1. Brillouin-Zone abdecken, so brauchen wir Wellenvektoren bis etwa $\pi/a \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Da aber die Lichtgeschwindigkeit in einem Festkörper etwa 10^5 mal so groß ist wie die Schallgeschwindigkeit, unterscheiden sich die Kreisfrequenzen von Röntgenstrahlen und Gitterschwingungen bei gleicher Wellenzahl ebenfalls um etwa den Faktor 10^5 . Die relative Frequenzänderung von

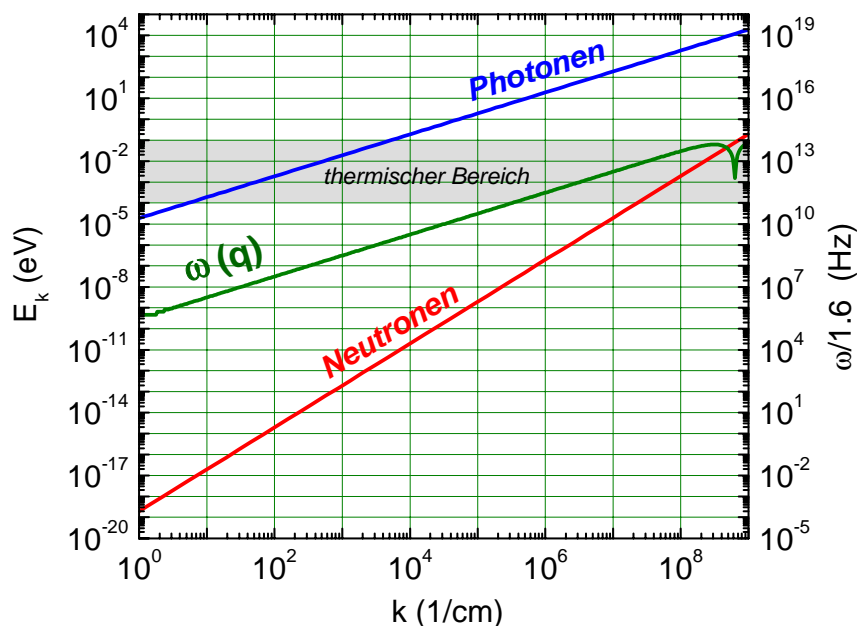


Abbildung 5.17: $E(k)$ Beziehung für Neutronen und Photonen. Der Bereich thermischer Energien ist grau hinterlegt. Die rechte Skala zeigt die zur Energie äquivalente Frequenz. Eingezeichnet ist auch der akustische Zweig einer Phononendispersionsrelation für ein Material mit einer Schallgeschwindigkeit von etwa 5000 m/s und einer Gitterkonstante von 1 Å. Der Rand der 1. Brillouin-Zone liegt typischerweise bei einer Wellenzahl im Bereich zwischen 10^8 und 10^9 1/cm.

Röntgenquanten bei einer Streuung am Kristallgitter ist deshalb nur sehr gering. Abb. 5.17 zeigt, dass für einen Impulsübertrag von $1 \text{ \AA}^{-1} = 10^8 \text{ cm}^{-1}$ eine Photonenenergie von etwa 1 keV notwendig ist. Um nun die typischen Phononenenergien im meV-Bereich auflösen zu können, müssen relative Energieänderungen der Lichtquanten im Bereich von $\Delta E/E \simeq 10^{-6}$ aufgelöst werden. Der Nachweis solch kleiner relativer Energieänderungen ist experimentell schwierig. Durch eine stetige Verbesserung der Photonenquellen (Synchrotronstrahlung, siehe Anhang C) wurden aber hier in den letzten Jahren beträchtliche Fortschritte gemacht. Es wurden insbesondere spezielle Systeme entwickelt, die eine Energieauflösung $\Delta E/E$ im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-13} für Röntgenenergien im Energiebereich zwischen 6 und 30 keV besitzen. Mit solchen Systemen können die Phononendispersionsrelationen von Festkörpern auch mit Hilfe von inelastischer Röntgenstreuung bestimmt werden (siehe Abb. 5.18).

Für Elektronen besteht das gleiche Problem wie für Photonen. Elektronen haben bei einer de Broglie Wellenlänge von etwa 1 Å (d.h. $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$) eine Energie von etwa 150 eV (siehe Abb. 2.17). Deshalb müssen auch hier kleine relative Energieänderungen gemessen werden. Hinzu kommt noch die geringe Eindringtiefe von Elektronen. Neutronen sind dagegen für die Analyse der Phononen-Dispersion sehr gut geeignet. Bei einer de Broglie Wellenlänge von etwa 1 Å ist die Neutronenenergie in der gleichen Größenordnung wie die Phononenenergie, so dass die relative Energieänderung groß ist und deshalb einfach gemessen werden kann.

5.5.1 Inelastische Neutronenstreuung

Wir haben bereits in Abschnitt 2.3 gesehen, dass elastische Streuung von Neutronen zur Strukturanalyse von Festkörpern herangezogen werden kann, da thermische Neutronen eine Wellenlänge besitzen, die in der Größenordnung des Gitterabstandes liegt. Aus Abb. 5.17 folgt ferner, dass inelastische Neutronenbeugung auch zur Bestimmung der Phononen-

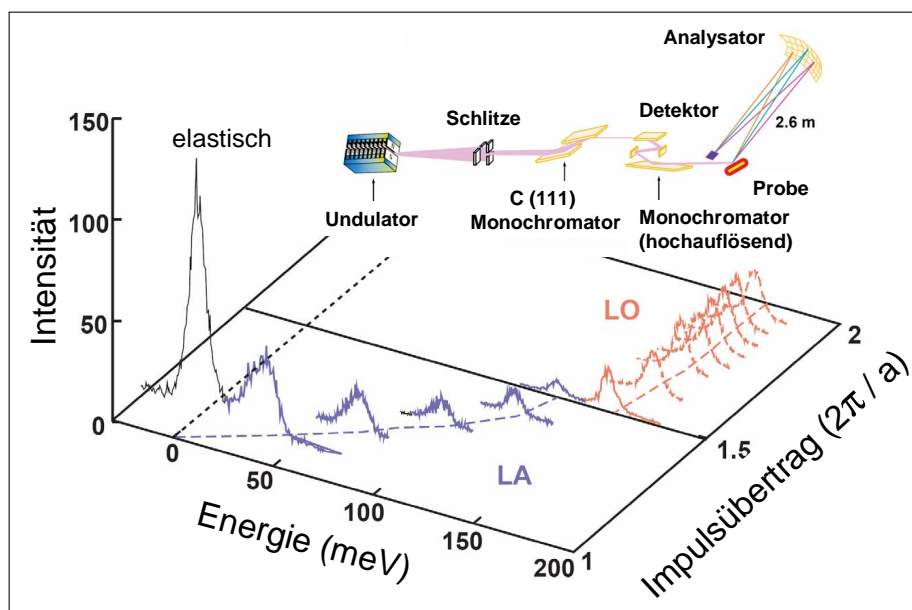


Abbildung 5.18: (a) Phononenspektren von Diamant aufgenommen mit inelastischer Röntgenstreuung für unterschiedliche Impulsüberträge entlang der $\Gamma - L$ Richtung. Die Energieauflösung des Analysators betrug etwa 7.5 meV bei einer Röntgenenergie von 14 keV (Quelle: Argonne National Laboratory).

Dispersionsrelationen sehr gut geeignet ist, da gleichzeitig auch die Energie bzw. Frequenz der Neutronen im Frequenzbereich der Gitterschwingungen liegt. Das bedeutet, dass bei einem inelastischen Streuprozess eine für die Messung genügend große Änderung der Neutronenenergie entsteht.

Der typische experimentelle Aufbau für die inelastische Neutronenbeugung ist in Abb. 5.19 gezeigt. Zunächst werden die aus einem Reaktor kommenden thermischen Neutronen durch Bragg-Reflexion an einem Einkristall monochromatisiert. Der monochromatische Neutronenstrahl mit dem Wellenvektor \mathbf{k} trifft dann auf die Probe und wird an dieser inelastisch gestreut. Die unter dem Winkel θ an der Probe gestreuten Neutronen werden anschließend mit Hilfe von Bragg-Reflexion hinsichtlich ihrer Wellenzahl und damit ihrer Energie analysiert. Durch den Winkel α wird also \mathbf{k} und damit $E_{\mathbf{k}}$ bestimmt. Durch den Winkel θ wird die Richtung von \mathbf{k}' und schließlich durch den Winkel β die Länge $|\mathbf{k}'|$ des Wellenvektors, also die Energie $E_{\mathbf{k}'}$ der in \mathbf{k}' -Richtung gestreuten Neutronen selektiert. Gemäß (5.5.1) gilt

$$\hbar\omega_{\mathbf{q}} = E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k'^2 - k^2}{2M_N} \quad \text{Energieübertrag} \quad (5.5.3)$$

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad \text{Impulsübertrag} \quad (5.5.4)$$

Wir können also bei vorgegebenem \mathbf{k} durch Messung von \mathbf{k}' und $|\mathbf{k}'|$ den Wellenvektor \mathbf{q} und die Energie $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ der Phononen bestimmen.

Die in Abb. 5.19 gezeigte Anordnung nennt man ein *Dreiachsenspektrometer*. Für die Entwicklung der Neutronenspektroskopie und -streuung und der damit verbundenen experimentellen Techniken erhielten **Bertram N. Brockhouse**¹⁸ und **Clifford G. Shull**¹⁹ im Jahr 1994 den No-

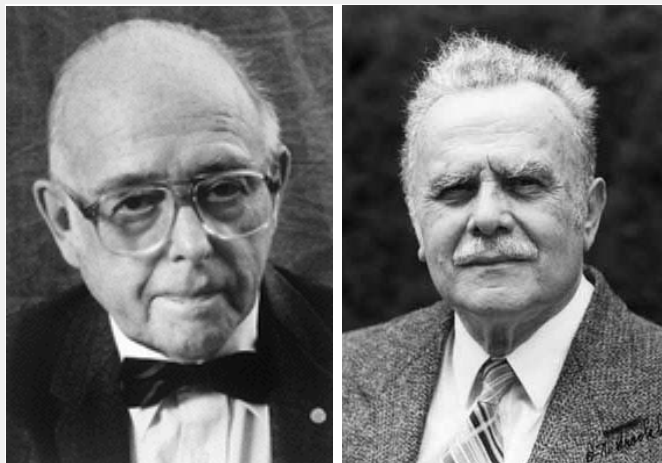
¹⁸**Bertram Neville Brockhouse**, kanadischer Physiker, geboren am 15. Juli 1918 in Lethbridge, gestorben am 13. Oktober 2003

¹⁹**Clifford Glenwood Shull**, amerikanischer Physiker, geboren am 23. September 1915 in Pittsburgh, gestorben am 31. März 2001 in Lexington, Massachusetts.

Bertram N. Brockhouse (1918-2003) und Clifford G. Shull (1915-2001), Nobelpreis für Physik 1994:

Bertram N. Brockhouse und **Clifford G. Shull** (1915-2001) erhielten im Jahr 1994 den Nobelpreis für Physik für ihre Beiträge zur Entwicklung der Neutronenstreuung und -spektroskopie und deren Anwendung in der Festkörperphysik.

Bertram N. Brockhouse, geboren am 15. Juli 1918 in Lethbridge, studierte an der University of British Columbia und der University of Toronto (Ph.D., 1950). Er war dann "Research Officer (1950-59) und Leiter der Neutronenphysikabteilung (1960-62) am Chalk River Laboratory. Er lehrte an der McMaster University (1962-84). Am Chalk River Lab. studierte er die Streuung von langsamen Neutronen an stark absorbierenden Elementen wie Cadmium. Er führte ferner die ersten Experimente zur inelastischen Neutronenstreuung an Festkörpern durch. Seine bahnbrechenden Arbeiten zur Beugung und Spektroskopie mit langsamen Neutronen hatten einen starken Einfluss auf die Theorie und das Verständnis der Physik von Festkörpern und Flüssigkeiten. Bertram N. Brockhouse starb am 13. Oktober 2003.



Clifford G. Shull

Bertram N. Brockhouse

Clifford G. Shull, geboren am 23. September 1915 in Pittsburgh, studierte am Carnegie Institute of Technology (jetzt Carnegie Mellon University) und der New York University (Ph.D. 1941). Shull gehörte zu den Mitarbeitern der Texas Company (1941-46) und der Clinton Laboratories (1946-55; Oak Ridge National Laboratory after 1948) bevor er Mitglied der Fakultät am Massachusetts Institute of Technology (1955-86) wurde. In Oak Ridge zeigte er, dass ein Strahl von Neutronen, der auf einen Festkörper trifft, durch dessen Atome gestreut wird und dass ein Beugungsmuster erhalten werden kann, aus dem die Position der Atome bestimmt werden kann. Clifford G. Shull starb am 31. März 2001 in Lexington, Massachusetts.

belpreis für Physik. Abb. 5.20 zeigt ein Bild des Dreiachsenspektrometers 2 T1 am Laboratoire Léon Brillouin (LBB) in Saclay.

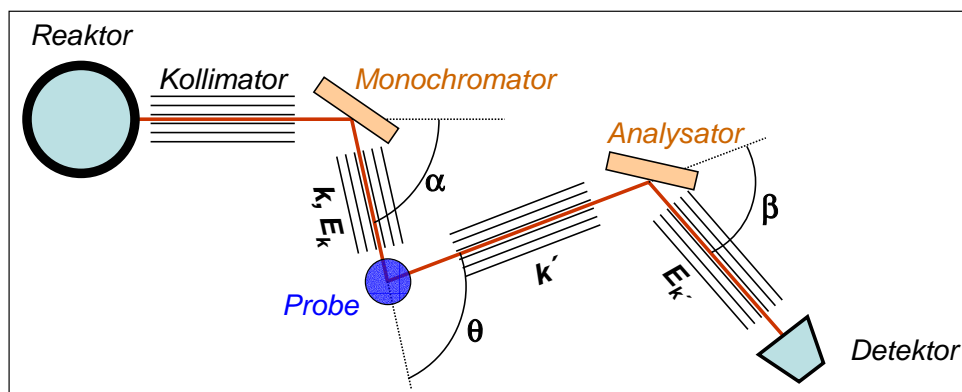


Abbildung 5.19: Schematischer Aufbau eines Dreiachsenspektrometers zur inelastischen Neutronenstreuung.

Der Nachteil der in Abb. 5.19 gezeigten Methode ist die Tatsache, dass aufgrund des für die Messung notwendigen Monochromators nur ein kleiner Bruchteil des Spektrums der aus dem

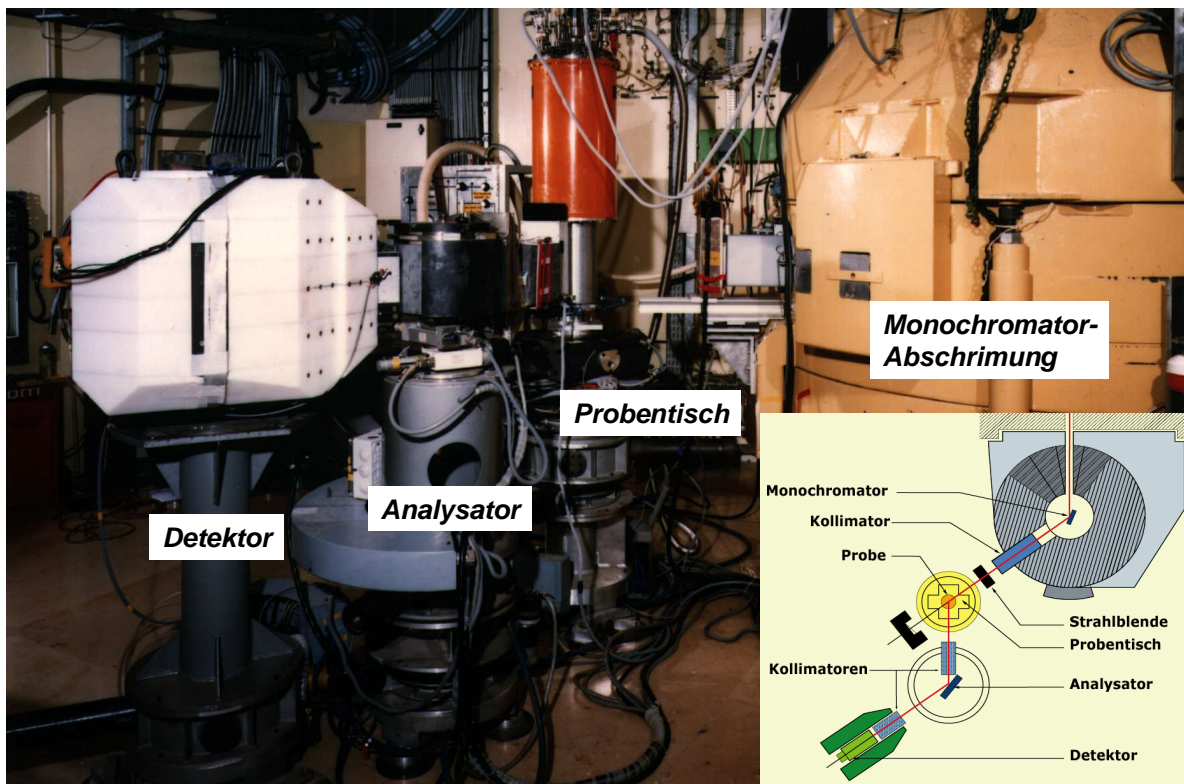


Abbildung 5.20: Bild des Dreiachsen-Spektrometers 2 T1 am Laboratoire Léon Brillouin (LBB) in Grenoble. Das Spektrometer arbeitet mit einfallenden Neutronen mit Energien zwischen 8 und 140 meV. Der mögliche Impulsübertrag liegt zwischen 0 und 8 \AA^{-1} , der Energieübertrag zwischen 0 und 100 meV. Die typische Energieauflösung liegt bei $\delta\omega = 0.8 \text{ meV}$ bei $k' = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ ($E_{k'} = 14.7 \text{ meV}$) bzw. $\delta\omega = 3.5 \text{ meV}$ bei $k' = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$ ($E_{k'} = 35 \text{ meV}$). Quelle: LBB Grenoble.

Reaktor kommenden Neutronen genutzt werden kann. Dieser Nachteil kann mit Hilfe einer gepulsten Neutronenquelle beseitigt werden. Hier kann der Monochromator weggelassen werden und es kann deshalb ein Großteil des Neutronenspektrums der Quelle genutzt werden. Die Bestimmung der Energie der einfallenden Neutronen erfolgt dann dadurch, dass man das Signal am Detektor zeitaufgelöst aufnimmt. Da Neutronen unterschiedlicher Energie wegen $E = \frac{1}{2}M_n v^2$ ja unterschiedliche Geschwindigkeiten haben, kommen sie am Detektor zeitlich versetzt an (Flugzeitspektrometer). Die Energie der Neutronen nach der Streuung wird nach wie vor mit einem Analysatorkristall bestimmt.

5.5.2 Inelastische Lichtstreuung

Wir haben im vorangegangenen Abschnitt bereits darauf hingewiesen, dass mit Röntgenlicht zwar prinzipiell genügend große Impulsüberträge erreicht werden können, dass aber die relative Energieänderung eines Röntgenphotons bei einer inelastischen Streuung an einem Phonon sehr klein ist. Benutzen wir Licht im sichtbaren Bereich, so liegt die Frequenz Ω der Photonen im Bereich zwischen etwa 10^{15} und 10^{16} Hz . Dies bedeutet, dass bei einem inelastischen Streuprozess eines Photons (Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons mit einer maximalen Frequenz ω_{max} im Bereich von 10^{14} Hz) eine relative Frequenzverschiebung des Photons im Bereich von 1 bis 10% resultiert. Diese kann natürlich mit Spektrometern gut gemessen werden. Allerdings ändert sich auch der Wellenvektor des Photons nur um den gleichen Prozentsatz, so dass die maximal erreichbaren Impulsüberträge für den sichtbaren Spektralbereich

Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888 – 1970), Nobelpreis für Physik 1930:

Sir Chandrasekhara Venkata Raman wurde am 07. 11. 1888 in Trichinopoli, Indien geboren. Sein Vater war Dozent für Mathematik und Physik, so dass er sehr früh mit naturwissenschaftlichen Fragestellungen in Berührung kam. Er besuchte das Presidency College, Madras (1902–1907), wo er seinen Bachelor- und Master-Abschluss machte.

Raman wurde zunächst Beamter am Indian Finance Department, da damals eine wissenschaftliche Karriere ein großes Risiko darstellte. Er experimentierte aber in seiner Freizeit in den Labors der Indian Association for the Cultivation of Science in Kalkutta.

Im Jahr 1917 wurde ihm der neue "Palit Chair of Physics" an der Kalkutta University angeboten, den er auch akzeptiert. Nach 15 Jahren in Kalkutta wurde er dann Professor am Indian Institute of Science in Bangalore (1933–1948) und schließlich nach 1948 Direktor des Raman Institute of Research in Bangalore, das nach ihm benannt wurde. Er gründete im Jahr 1926 das Indian Journal of Physics und unterstützte die Gründung der Indian Academy of Sciences, deren Gründungspräsident er wurde.

Raman beschäftigte sich anfangs mit der Theorie von Musikinstrumenten (hauptsächlich Streichinstrumenten), wozu er 1928 einen Artikel in 8. Band des Handbuchs der Physik publizierte. Im Jahr 1922 publizierte er die Arbeit "Molecular Diffraction of Light", den ersten Artikel zu einer Serie von Untersuchungen, die schließlich am 28. Februar 1928 zur Entdeckung des nach ihm benannten Raman-Effekts führte ("A new radiation", Indian J. Phys. 2, 387 (1928)). Für seine Arbeiten zur Streuung von Licht und Röntgenstrahlung an Festkörpern erhielt er 1930 den Nobelpreis für Physik.

Raman erhielt zahlreiche Auszeichnungen. Er wurde u.a. im Jahr 1924 zum Fellow der Royal Society gewählt und wurde 1929 zum Ritter geschlagen. Chandrasekhara Raman starb am 21. 11. 1970 in Bangalore, Indien.



nur $\Delta k = k' - k \sim 0.01 - 0.1 \times \omega/c$ sind, also im Bereich von $10^{-3} - 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ liegen. Da die Ausdehnung der 1. Brillouin-Zone im Bereich von 1 \AA^{-1} liegt, können wir also mit elastischer Lichtstreuung nur einen sehr kleinen Teil der Brillouin-Zone abdecken (siehe Abb. 5.21). Wir sind also bei der inelastischen Lichtstreuung auf den Bereich um $q = 0$ der 1. Brillouin-Zone beschränkt. Es ist üblich, dabei folgende Unterscheidung zu machen:^{20,21}

- **Raman-Streuung:**²²

Inelastische Lichtstreuung an optischen Phononen. Da die optischen Phononen für $q \simeq 0$ hohe Frequenzen haben, ist bei der Raman-Streuung die erforderliche Energieauflösung moderat.

- **Brillouin-Streuung:**²³

Inelastische Lichtstreuung an akustischen Phononen. Da die akustischen Phononen für $q \simeq 0$ sehr kleine Frequenzen haben, ist hier eine hohe Energieauflösung erforderlich.

Als Lichtquellen werden heute meist Laser verwendet. Da die Streuintensität proportional zu Ω^4 ist, werden möglichst kurzwellige Laser verwendet. Diese Abhängigkeit gilt allerdings nur für $\Omega \gg \omega_q$. Für die Raman-Streuung kann aber auch $\Omega \simeq \omega_q$ realisiert werden. Für diesen

²⁰D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1977).

²¹A. Mooradian, *Light Scattering Spectra of Solids*, G.B. Wright, ed., Springer, Berlin (1969).

²²Sir Chandrasekhara Venkata Raman, geboren am 07. 11. 1888 in Trichinopoli, Indien, gestorben am 21. 11. 1970 in Bangalore, Indien. Nobelpreis für Physik 1930.

²³Léon Brillouin, geboren 1889 in Sèvres, gestorben 1969 in New York.

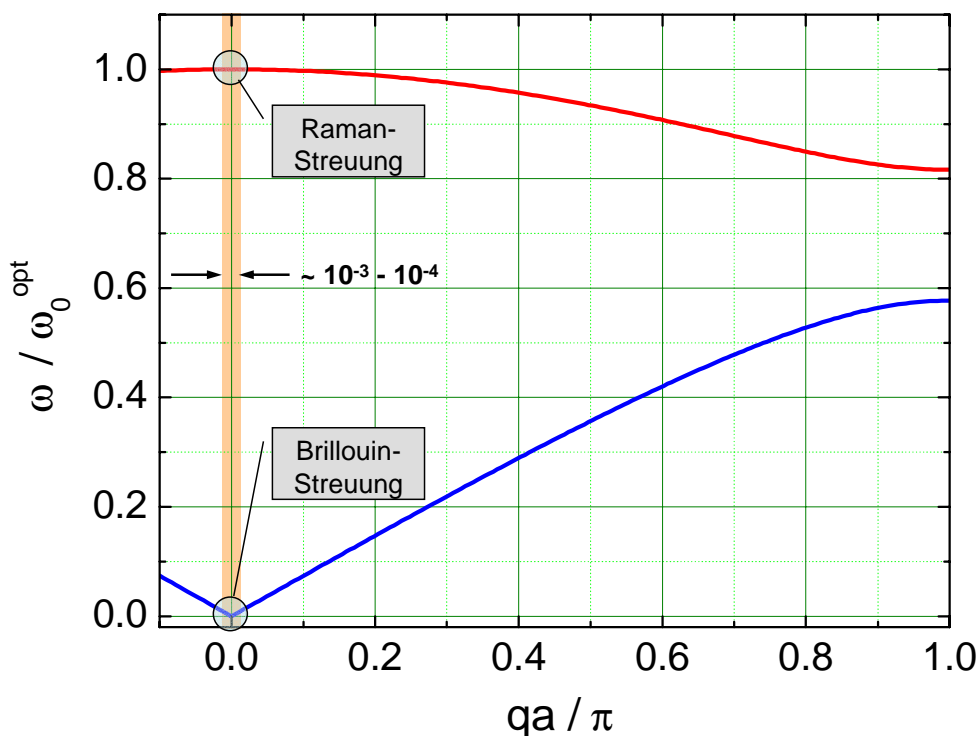


Abbildung 5.21: Zur Veranschaulichung des bei der Raman- und Brillouin-Streuung zugänglichen Bereichs der 1. Brillouin-Zone.

Fall ist die Streuintensität stark erhöht, man spricht man von *resonanter Raman-Streuung*. Für die resonante Raman-Streuung sind durchstimmbare Laser notwendig (z.B. Dye-Laser). Die Verwendung von extrem monochromatischem Laserlicht in Verbindung mit hochauflösenden optischen Spektrometern (z.B. Fabry-Pérot-Interferometern) ist vor allem für die Brillouin-Streuung erforderlich, die eine hohe Energieauflösung von bis zu $\Delta\Omega/\Omega \sim 10^{-8}$ benötigt.

Da wir bei der inelastischen Lichtstreuung auf das Zentrum der 1. Brillouin-Zone beschränkt sind, kommt im Erhaltungssatz für den Impuls der reziproke Gittervektor \mathbf{G} nicht vor und wir können für die Energie- und Impulserhaltung schreiben:

$$\hbar\omega_q = \hbar(\Omega' - \Omega) \quad \text{Energieübertrag} \quad (5.5.5)$$

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} \quad \text{Impulsübertrag} \quad (5.5.6)$$

Hierbei sind Ω und Ω' die Kreisfrequenzen des Lichts vor und nach dem Streuprozess.

Nach Gleichung (5.5.6) ist jede Lichtstreuung, bei der der Streuwinkel von Null verschieden ist, mit der Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons und damit mit einer Änderung der Lichtfrequenz verknüpft. Im Experiment sollten wir deshalb im gestreuten Licht nur die Frequenzen $\Omega + \omega_q$ und $\Omega - \omega_q$ beobachten. In Wirklichkeit beobachtet man aber im abgelenkten Strahl auch die Frequenz Ω . Dies resultiert aus der elastischen Lichtstreuung an Fehlordnungen im untersuchten Kristall, die wir als *Rayleigh-Streuung*²⁴ bezeichnen. Ein typisches Frequenzspektrum ist in Abb. 5.22 gezeigt. Die Spektrallinie mit $\Omega - \omega_q$ wird gewöhnlich als *Stokes-Linie*, die Spektrallinie mit $\Omega + \omega_q$ als *Anti-Stokes-Linie* bezeichnet. Ein äquivalentes Spektrum erhält man auch bei der inelastischen Neutronenstreuung. Hier bezeichnet man den Peak ohne Energieübertrag als den quasielastischen Streupeak.

²⁴John William Rayleigh, geboren 1842 in Langford, Großbritannien, gestorben 1919 in Terling Place, Großbritannien. Nobelpreis für Physik 1904.

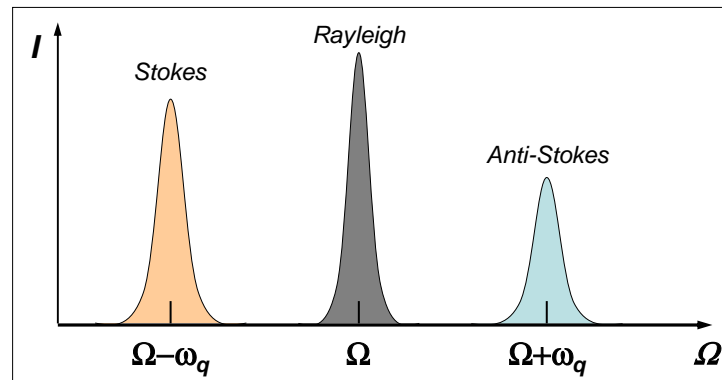


Abbildung 5.22: Typisches Frequenzspektrum bei der Raman-Streuung. Neben der Stokes- und Anti-Stokes-Linie durch Erzeugung und Vernichtung eines Phonons tritt auch die Rayleigh-Linie durch elastische Lichtstreuung auf.

Das Intensitätsverhältnis der Stokes- und Anti-Stokes-Linie hängt von der Kristalltemperatur ab. Falls die Besetzungszahl $\langle n_q \rangle$ der Phononen anfänglich im thermischen Gleichgewicht war, ist das Intensitätsverhältnis durch einen Boltzmann-Faktor gegeben:²⁵

$$\frac{I(\Omega + \omega_q)}{I(\Omega - \omega_q)} = \frac{\langle n_q \rangle}{\langle n_q \rangle + 1} = e^{-\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}}. \quad (5.5.7)$$

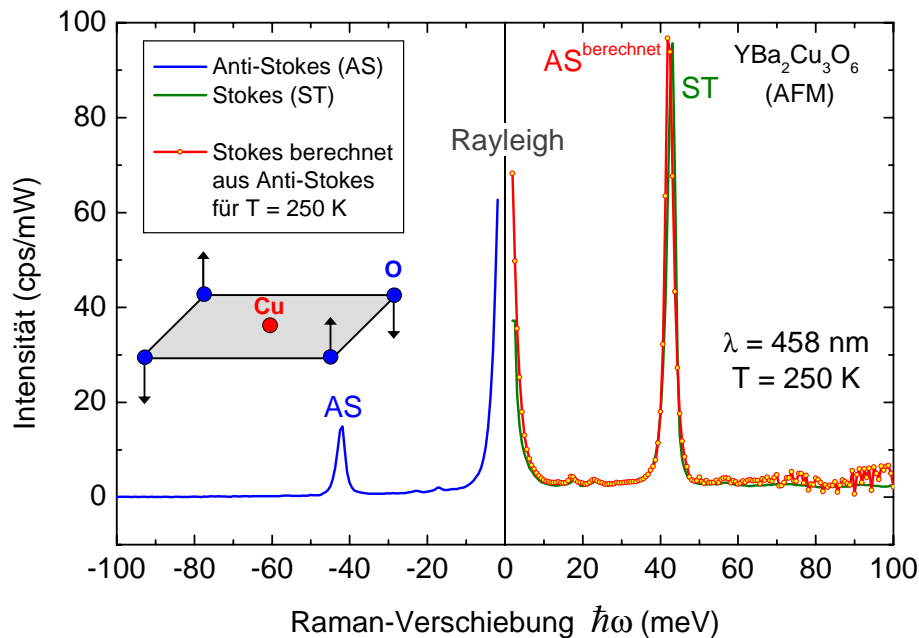


Abbildung 5.23: Stokes- und Anti-Stokes-Linie von antiferromagnetischem, isolierendem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ aufgenommen in B_{1g} -Symmetrie (gekreuzte Lichtpolarisation). Die Phonon-Linie kann einer gegenphasigen Schwingung der Sauerstoffatome in den CuO_2 -Ebenen des Kuprats zugeordnet werden (siehe Inset). Neben der Stokes- und Anti-Stokes-Linie ist auch die aus der Stokes-Linie berechnete Anti-Stokes-Linie gezeigt, die sehr gut mit der gemessenen übereinstimmt (Quelle: WMI Garching).

²⁵Dieses Ergebnis erhalten wir, wenn wir die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion (6.1.26) für die mittlere Besetzungszahl der Phononen einsetzen. Eine ausführliche Diskussion der Besetzungswahrscheinlichkeit der Phononenzustände folgt später in Abschnitt 6.1.3.

Abb. 5.23 zeigt das Raman-Spektrum des Kuprat-Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Bei dem angegebenen Sauerstoffgehalt ist das Kuprat nicht supraleitend, sondern isolierend und antiferromagnetisch. Im Raman-Spektrum (B_{1g} -Symmetrie) fällt deshalb der elektronische Untergrund weg und man sieht deutlich die Stokes- und Anti-Stokes-Linie einer Phonon-Mode bei etwa 340 cm^{-1} oder 40 meV , die einer gegenphasigen Schwingung der Sauerstoffatome in den CuO_2 -Ebenen des Kuprats zugeordnet werden kann. In Abb. 5.23 ist ferner gezeigt, dass das Intensitätsverhältnis von Stokes- und Anti-Stokes-Linie gut durch Gleichung (5.5.7) beschrieben werden kann. Die aus der Stokes-Linie und der Proben temperatur berechnete Anti-Stokes-Linie stimmt gut mit der gemessenen überein.