

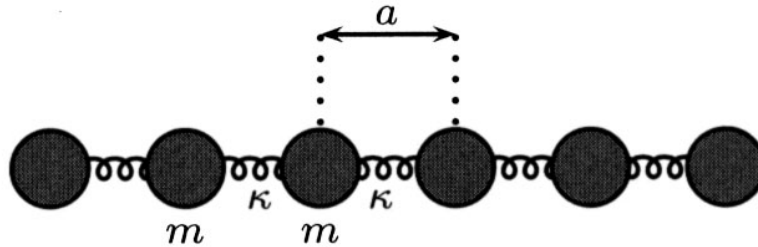
---

**Kap. 9:**

**Einatomige lineare Kette**

**(Gitterschwingungen in 1D)**

## 9. Einatomige lineare Kette (1)



**Fig. 9.1** The one-dimensional monatomic harmonic chain. Each ball has mass  $m$  and each spring has spring constant  $\kappa$ . The lattice constant, or spacing between successive masses at rest, is  $a$ .

- Rechnungen zur monoatomaren linearen Kette:**
- Kraftbilanz und Herleitung der Dispersionsrelation
  - Eigenschaften der Dispersionsrelation

(1)  $\rightarrow$

## Monoatomare lineare Kette

Kenngößen in klassischer Behandlung:

- atomare Masse  $m$
- Federkonstante  $D$  ( $\rightarrow$  harmon. Näher.)
- Gitterkonstante  $a$

Betrachte Atom Nr.  $n$ :

- Gleichgewichtsposition  $x_n^{eq} = n a$
- momentane Auslenkung:  $\delta x_n(t) := x_n(t) - x_n^{eq}$

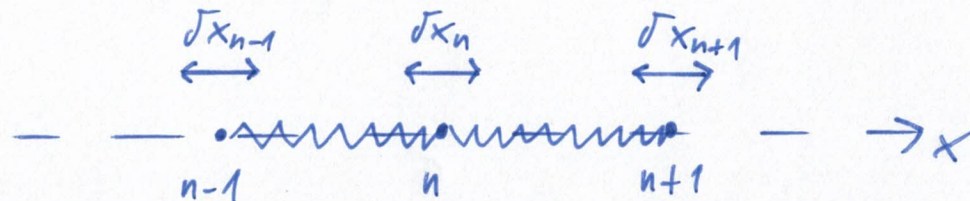
Harmonische Näherung:  $V_{ges} = \sum_i \frac{1}{2} D (\delta x_{i+1} - \delta x_i)^2$

$\uparrow$   
alle Federn

Auslenkungen  $\delta x$  können  $> 0$  oder  $< 0$  sein!

Kraft auf Atom  $n$ :  $F_n = - \frac{\partial V_{ges}}{\partial x_n} \Rightarrow -F_n = D(\delta x_n - \delta x_{n-1}) + D(\delta x_{n+1} - \delta x_n)(-1)$

$$= D(\delta x_{n+1} - \delta x_n) - D(\delta x_n - \delta x_{n-1})$$



= Kraftbilanz der Federn links u. rechts

# Dispersionsrelation monatomare lin. Kette

$$c = \lambda f$$

$$\omega = c k$$

$$F_n = D(\sqrt{x_{n+1}} - \sqrt{x_n}) - D(\sqrt{x_n} - \sqrt{x_{n-1}}) = m \ddot{x}_n = m \ddot{\sqrt{x_n}}$$

$$F_n = m \ddot{\sqrt{x_n}} = D(\sqrt{x_{n+1}} - 2\sqrt{x_n} + \sqrt{x_{n-1}}) \quad i(\omega t - k n a)$$

Lsg.: Normalmoden = kollektive Zustände  $\Rightarrow$  Ansatz  $\sqrt{x_n}(t) = A e^{i(\omega t - k n a)}$   
 Welle auf diskr. Träger mit G.-K. a

Wahl:  $\omega > 0 \Rightarrow \pm k$  erlaubt (vor- u. rückl. Welle)

$$m \ddot{\sqrt{x_n}} = m(-\omega^2) A e^{i(\omega t - k n a)} = D A e^{i\omega t} [e^{-i k (n+1) a} - 2 e^{-i k n a} + e^{-i k (n-1) a}]$$

$$-m \omega^2 = D [e^{-i k a} - 2 + e^{i k a}]$$

$$= D [\cos(k a) - i \sin(k a) - 2 + \cos(k a) + i \sin(k a)]$$

$$= 2 (\cos(k a) - 1)$$

$$= D [-2 \underbrace{(1 - \cos(k a))}_{2 \sin^2(\frac{k a}{2})}]$$

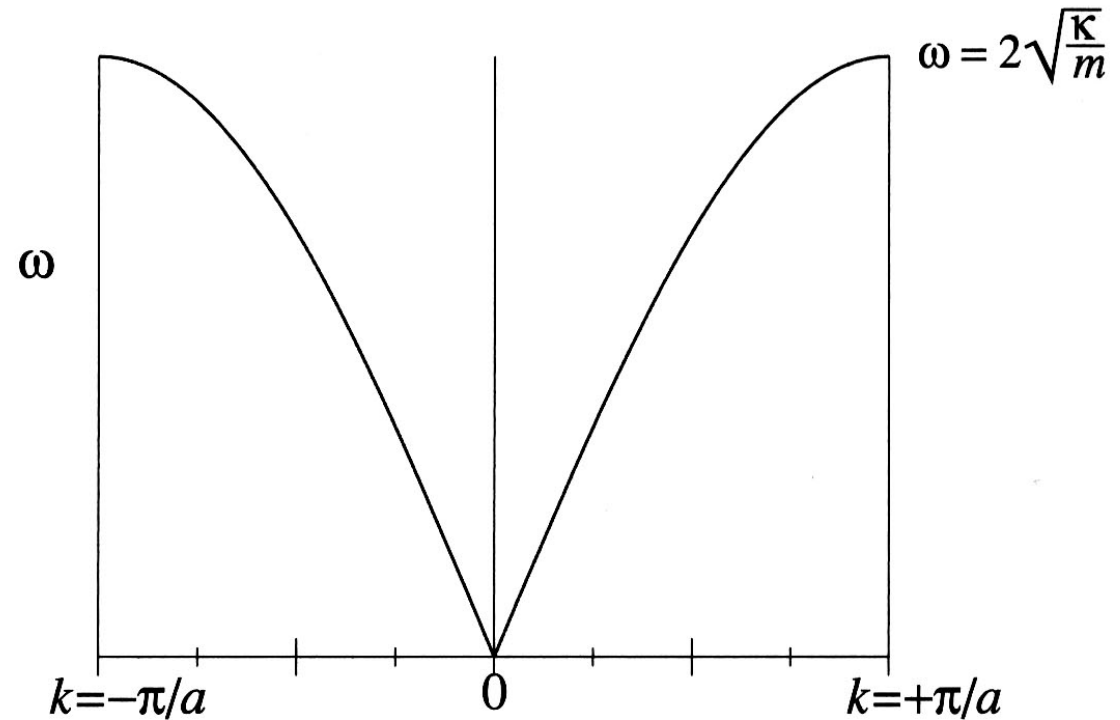
$$\omega^2 = \frac{D}{m} 4 \sin^2(\frac{k a}{2})$$

$$\boxed{\omega = 2 \sqrt{\frac{D}{m}} \left| \sin\left(\frac{k a}{2}\right) \right|}$$

Disp.-Rel. lineare Kette

## 9. Einatomige lineare Kette (2)

**Fig. 9.2** Dispersion relation for vibrations of the one-dimensional monatomic harmonic chain. The dispersion is periodic in  $k \rightarrow k + 2\pi/a$ .



Dispersionskurve der linearen Kette  
(nur 1 Sorte von Atomen)



Eigenschaften der Dispersionsrelation der linearen Kette

lineare Dispersion:

kleine  $k$      $k \rightarrow 0 \Rightarrow \lambda \rightarrow \infty$      $\omega = v_{\text{schall}} \cdot k$  (Debye)

↑  
große Wellenlänge im Vergleich zu  $a$

Näherung     $\omega = 2 \sqrt{\frac{D}{m}} \frac{ka}{2} = \underbrace{\sqrt{\frac{D}{m} a^2}}_{v_{\text{schall}}} k$

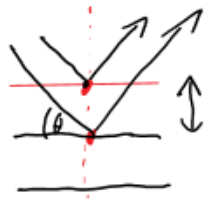
horizontale Dispersion:

f.  $k \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$

$\frac{\partial \omega}{\partial k} = 0$  f.  $k = \pm \pi/a$

↓  
stehende Welle    „Rand der Brillouinzone“

$\theta \rightarrow 90^\circ$   
 $d \rightarrow a$   
 $n = 1$



$d = a$  Bragg-Reflexion  
 $n \lambda = 2 d \sin \theta$

$\lambda = 2 a \sin 90^\circ$   
 $\frac{2\pi}{\lambda} = 2a \Rightarrow k = \frac{\pi}{a}$

periodische Dispersion:

periodisch in  $k$   
 $\omega \sim \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$

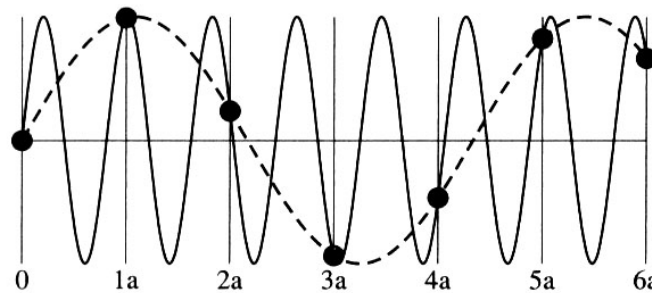
$(k + \Delta k) \cdot \frac{a}{2} \stackrel{!}{=} \frac{ka}{2} + m\pi \quad (m \text{ ganzz.})$

$\Delta k = m \frac{2\pi}{a}$

„kürzeste Periode  $\frac{2\pi}{a}$ “  
„Brillouin-Zone“

## 9. Einatomige lineare Kette (3)

Periodizität der Dispersionskurve im  $k$ -Raum spiegelt  
Periodizität der linearen Kette im Ortsraum wieder  
(Auslenkungen nur an Gitterpunkten definiert):



**Fig. 9.3** Aliasing of waves. The dashed curve has wavevector  $k$  whereas the solid curve has wavevector  $k + 2\pi/a$ . These two waves have the same value (solid dots) at the location of the lattice points  $x_n = na$ , but disagree between lattice points. If the physical wave is only defined at these lattice points the two waves are fully equivalent.

### Rechnungen:

- Periodizität der Dispersionskurve im  $k$ -Raum und reziprokes Gitter
- Anzahl der Schwingungsmoden

# Periodizität der Dispersionskurve im k-Raum: grundlegende Eigenschaft

Struktur im realen Raum periodisch (Periode:  $a$ )

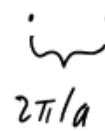
↓ Fouriertransf.

Struktur im k-Raum periodisch (Periode:  $2\pi/a$ )

Gitter:



rec. Gitter



$= 1.$  Brillouinzone

$$\psi_{x_n} = A e^{i\omega t - ikna}$$

$$k \rightarrow k' = k + p \frac{2\pi}{a}$$

$$p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\begin{aligned} \psi'_{x_n} &= A e^{i\omega t} \cdot e^{-i(k + p \frac{2\pi}{a})na} \\ &= \psi_{x_n} \underbrace{e^{-i2\pi np}}_1 \end{aligned}$$

Direktes Gitter:  $x_n = \dots, -2a, -a, 0, a, 2a, \dots$

Def. rec. Gitter:  $G_n = \dots, -2(\frac{2\pi}{a}), -\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{a}, 2(\frac{2\pi}{a}), \dots$

$$k \rightarrow k' = k + G_m$$

$$\psi'_{x_n} = \psi_{x_n} \underbrace{e^{-i G_m x_n}}_{=1}$$

Annullierung  
identisch

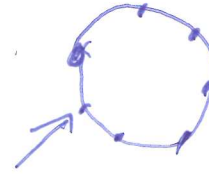
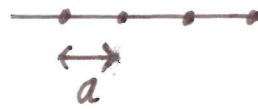
Definition des reziproken Gitters in 1D: Satz von Punkten im k-Raum, der zu  $k=0$  äquivalent ist.



(3) →

## Anzahl der Schwingungsmoden

Lineare Kette mit periodischen Randbedingungen:



$N$ : Gesamtzahl Atome

$$x_n = x_{n+N}$$

$$\sqrt{x_{n+N}} \equiv \sqrt{x_n}$$

$$A e^{i(\omega t - k(n+N)a)} \equiv A e^{i(\omega t - k n a)}$$

$$e^{-i k N a} = 1 \quad \text{Bed. f. } k$$

$$\underbrace{k N a}_{L \text{ Länge der Kette}} = m 2\pi \quad m = \pm 1, \dots$$

$$k = m \frac{2\pi}{N a} = m \frac{2\pi}{L}$$

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L}$$

$$\text{Anzahl der Moden} = \frac{\text{Ausdehnung } k\text{-Bereich insges.}}{\text{Platz pro } k\text{-Wert}} = \frac{2\pi |a|}{2\pi |N a|} = N$$

1D (lineare Kette): eine Normalmode pro Atom

3D (allg. Fall): " " pro Freiheitsgrad

## 9. Einatomige lineare Kette (4)

Die **Zustandsdichte**  $Z(k)dk$  gibt an, wie viele Schwingungsmoden in einem gegebenen Intervall von  $k$  bis  $k+dk$  existieren.

Sie ist **konstant** in  $k$ .

$$Z(k)dk = \frac{Na}{2\pi} dk$$

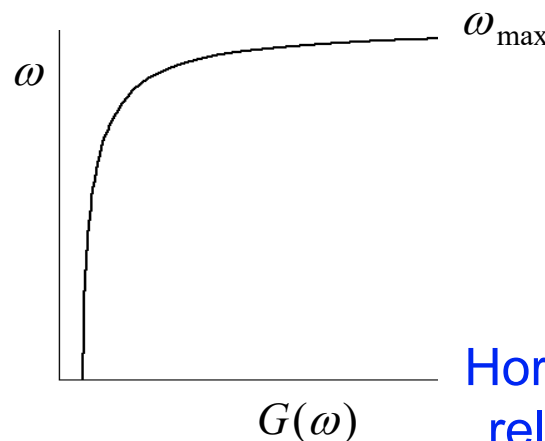
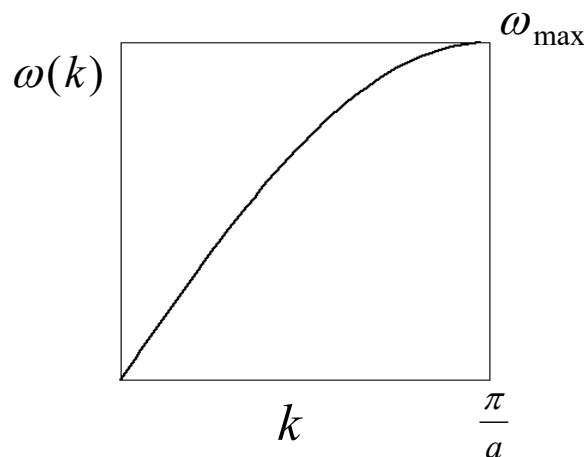
**Rechnung:  
Zustandsdichte**

Normalerweise interessiert man sich mehr für das **Frequenzspektrum**  $g(\omega)d\omega$ , also der Zahl der Eigenschwingungen im Frequenzintervall  $\omega + d\omega$ .  $g(\omega)$  selbst wird oft als **Zustandsdichte** bezeichnet (“DOS” = density of states).

Der Zusammenhang ist durch das **Steigungsmaß** bestimmt  
(der Faktor 2 kommt vom Beitrag mit  $-k$  in der Brillouinzone)

$$g(\omega) = 2Z(k) \frac{dk}{d\omega}$$

Für die Dispersionsrelation der einatomigen linearen Kette folgt damit bei der Steigung 0 ein **singuläres Verhalten** für  $\omega \rightarrow \omega_{\max}$  (“van Hove-Singularität”)



$$\begin{aligned} g(\omega) &= \frac{N}{\pi} \frac{2}{\omega_{\max} \cos(ka/2)} \\ &= \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} \end{aligned}$$

**Horizontale Tangente in Dispersionsrelation = Ursache der Singularität**

## Phononische Zustandsdichte der linearen Kette

$$\text{Anzahl} = \int du g(u) = \frac{Na}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk$$

f. kleines Intervall  $[k, k+\Delta k]$  gilt:  $\Delta \text{Anzahl} = \underbrace{\frac{Na}{2\pi} \Delta k}_{g(u)} = g(u) \cdot \Delta u$

$$g(u) = \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{\frac{\Delta u}{\Delta k}}$$

$\Delta k \rightarrow 0$ :

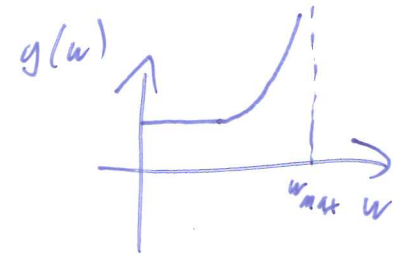
$$g(u) = 2 \cdot \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{\frac{du}{dk}}$$

$2: f. \pm k$

Anwendung: lin. Kette  $u(k) = u_{\max} \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$

$$\frac{du}{dk} = u_{\max} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \cdot \frac{a}{2}$$

$$\Rightarrow g(u) = 2 \cdot \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{u_{\max} \cdot \frac{a}{2} \sqrt{1 - \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)}} = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{u_{\max}^2 - u^2}}$$



## 9. Phononen (5)

---

“Phononen” sind die Quanten der Gitterschwingungen  
(Begriffsbildung analog zu Photon)

Eigenschaften:

- Komplementäres Teilchen- und Wellenbild
- Träger von Energie, Impuls, Drehimpuls
- Mehrfachbesetzung desselben Zustandes: Bosonen
- Anzahl der Zustände in der 1. Brillouinzone (BZ) = Anzahl der Teilchen des schwingenden Systems
- Beitrag zu thermischen Eigenschaften: s. Kap. 2
- Modifizierte Impulserhaltung in period. Systemen: *Kristallimpuls*

Übersicht  
Phononenbild

# Phononen: quantisierte Gitterschwingungen

Korrespondenz-Prinzip: Klassischer harmon. Osh.  $\longleftrightarrow$  Quantenoscillator mit  
mit Frequenz  $\omega$  Eigenzustände der  
Energie  $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$

Gilt f. — Federpendel (Einzelsoscillator)  
— Normalmoden (gekoppelte Einzelsoscillator = Kollektive Anregungen)

Ortsraum: Atom vollführt Auslenkungen aller Normalmoden (Superposition)

rel. Raum: eine Normalmode  $\hat{=}$  Auslenkungsmuster f. alle Atome



$$\text{QM: } E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$$
$$\Delta E_n = \hbar\omega$$

„Phonon“ analog zu „Photon“  
|  
Quantisierung der Gitterschr.

# Eigenschaften von Phononen

• Drehimpuls  $\rightarrow$  zirkularen Polarisation

• Bosonen  $\rightarrow$  Mehrfachbesetzung Grundzustand  $n_{\text{Phonon}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$

• Anzahl der Zustände in 1. B.Z.  

$$\text{Anzahl} = \sum_{\mathbf{k}} = \sum_{p=-N/2}^{N/2-1} \approx \frac{N}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} d\hbar = \frac{Na}{2\pi} \left( \frac{\pi}{a} - \left(-\frac{\pi}{a}\right) \right) = N$$

• Thermische Energien:  

$$U = \frac{Na}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} d\hbar \hbar \omega(\hbar) \left( n_{\text{Phonon}} + \frac{1}{2} \right) \quad C = \frac{dU}{dT}$$

Einstein:  $\omega(\hbar) = \omega_E = \text{const.}$

Debye:  $\omega(\hbar) = v \hbar \quad (\omega \leq \omega_{\text{Debye}})$

Lin. Kette:  $\omega(\hbar) = \omega_{\text{max}} \left| \sin\left(\frac{\hbar a}{2}\right) \right|$

• Kristallimpuls:

Photon:

Phonon:

Energie  $\hbar\omega$ , Impuls  $\hbar\mathbf{k}$   
 "  $\hbar\omega$ ,  $\hbar\mathbf{k}$  ?

$\updownarrow$   
 Äquivalenz von  $\hbar\omega$  u.  $\hbar\omega + G_m$   
 $G_m = m \frac{2\pi}{a}$



# Exkurs: Anharmonische Effekte

Die harmonische Näherung bei der Taylor-Entwicklung des Gitterpotentials hat folgende Konsequenzen:

- thermische Ausdehnung: nicht vorhanden
- elastische Konstanten: weder Druck- noch Temperaturabhängigkeit
- Wärmekapazitäten: stets gilt  $C_p = C_V$
- Superpositionsprinzip für Gitterschwingungen:  
störungsfreie Überlagerung aller Schwingungsmoden

Alle Aussagen sind für reale Festkörper nicht erfüllt (bestenfalls näherungsweise).

## Unterteilung anharmonischer Effekte in Festkörpern:

- **Gleichgewichtseigenschaften**
  - thermische Ausdehnung
  - Druck- u. Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten
- **Transporteigenschaften**
  - Wärmeleitfähigkeit

Rechnung:  
Anharmonische Effekte

## Anharmonische Effekte

Interatomares Potential:  $V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2} D_2 (x - x_0)^2 + \frac{1}{6} D_3 (x - x_0)^3 + \dots$

Taylor-Entwicklung um Minimum  $x_0$  (= Gleichgewichtsabstand)

Lineare Kette  $V_{\text{ges}} = \sum_i \frac{1}{2} D_2 (\sqrt{x_{i+1}} - \sqrt{x_i})^2 + \frac{1}{6} D_3 (\sqrt{x_{i+1}} - \sqrt{x_i})^3$

Kraft auf Atom  $n$ :  $F_n = - \frac{\partial V_{\text{ges}}}{\partial x_n} \Rightarrow -F_n = D_2 (\sqrt{x_n} - \sqrt{x_{n-1}}) - D_2 (\sqrt{x_{n+1}} - \sqrt{x_n}) +$   
 $\frac{\partial}{\partial x_n} \frac{1}{6} D_3 \left( (\sqrt{x_n} - \sqrt{x_{n-1}})^3 + (\sqrt{x_{n+1}} - \sqrt{x_n})^3 \right)$   
 $\frac{1}{6} D_3 \left( 3(\sqrt{x_n} - \sqrt{x_{n-1}})^2 + 3(\sqrt{x_{n+1}} - \sqrt{x_n})^2 (-1) \right)$   
 $\frac{1}{2} D_3 \left( \sqrt{x_n}^2 - 2\sqrt{x_n}\sqrt{x_{n-1}} + \sqrt{x_{n-1}}^2 - \sqrt{x_{n+1}}^2 \right.$   
 $\left. + 2\sqrt{x_{n+1}}\sqrt{x_n} - \sqrt{x_n}^2 \right)$

Anharmonischer Term führt zu Termen vom Typus

$$\sqrt{x_{n-1}}^2, \sqrt{x_{n+1}}^2, \sqrt{x_n}\sqrt{x_{n-1}}, \sqrt{x_{n+1}}\sqrt{x_n}$$

→ kein lineares Kraftgesetz mehr  $\hat{=}$  keine Superposition von Schwingungsmoden mehr

→ stattdessen: Wechselwirkung der Moden bzw. Phononen im Quantenbild

Bsp.: Betrachte zwei Phononen zunächst in harmonischer Näherung  
 erstes Phonon mit  $\omega_1, k_1$  entspr. Dispersionskurve  
 zweites " "  $\omega_2, k_2$  " "

Gesamtauslenkung am Ort  $x = na$ :  $\sigma(x, t) = A_1 e^{i(\omega_1 t - k_1 x)} + A_2 e^{i(\omega_2 t - k_2 x)}$

„Einschalten“ der anharmonischen Wechselwirkung führt zu Zusatztermen vom Typus  
 $(A_1 e^{i(\omega_1 t - k_1 x)}) \cdot (A_2 e^{i(\omega_2 t - k_2 x)}) = \underline{A_1 A_2 e^{i((\omega_1 + \omega_2)t - (k_1 + k_2)x)}}$

gemischte Terme beschreiben

Kopplung zu neuer Welle mit

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$$

$$k_3 = k_1 + k_2$$

Anharmonische Wechselwirkung beendet störungsfreie Superposition und  
 führt zu sogenannten Drei-Phonon-Prozessen (Vernichtung / Erzeugung  
 von Phononen)

Energieerhaltung:  $\hbar \omega_3 = \hbar \omega_1 + \hbar \omega_2$

Impulserhaltung:  $k_3 + G = k_1 + k_2$   $G$ : reziproker Gittervektor

$G = 0$  „Normalprozesse“

wichtig f. Wärmeleitung  $\rightarrow G \neq 0$  „Umklappprozesse“ (beinh. Richtungs-  
 änderungen)

## Grüneisen - Parameter $\gamma$

- Quantifizierung der Anharmonizität durch einfachen Parameter
- Idee: Phononenspektrum hängt in harmonischer Näherung nicht vom Volumen ab  
 $\Rightarrow$  Betrachte Änderung der Phononenfrequenzen bei Änderung des Volumens

$$\gamma := \frac{-\Delta\omega/\omega}{\Delta V/V} \geq 0$$

harmonischer Kristall:  $\gamma = 0$

realer "  $\gamma \approx 2$  (typ.)

- formale Definition

$$\left. \begin{array}{l} \text{totales Differential } d(\ln \omega) = \frac{1}{\omega} d\omega \\ d(\ln V) = \frac{1}{V} dV \end{array} \right\}$$

$$\boxed{\gamma := - \frac{\partial(\ln \omega)}{\partial(\ln V)}}$$