

## 4.3 Gitterdynamik

Erinnerung Molekül: Born - Oppenheimer Näherung

⇒ schnelle  $e^-$  verhindern Bindung im Festkörper

⇒ Atome / Ionen können um ihre Gleichgewichtspos. schwingen

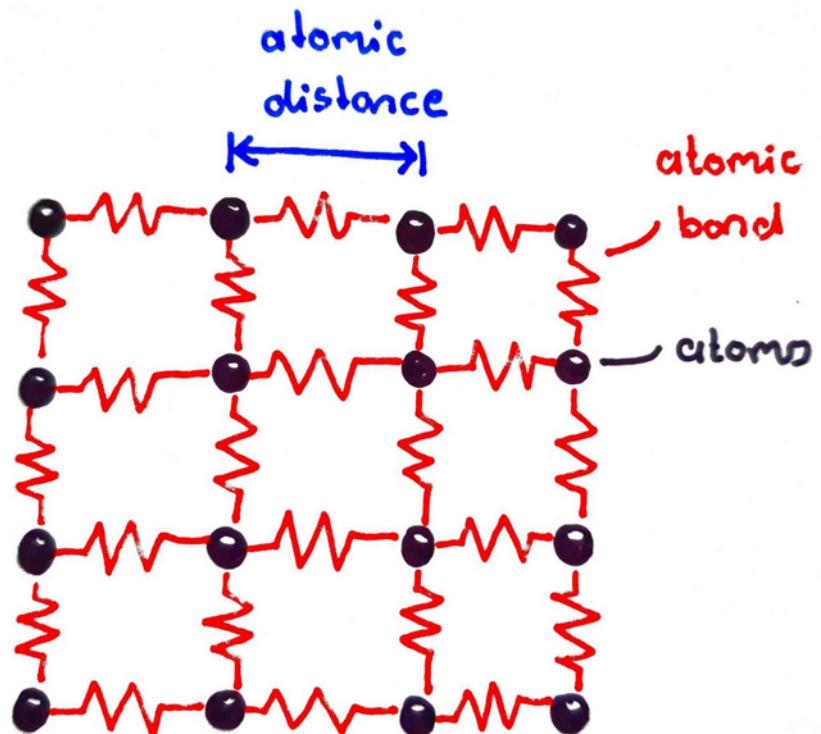
- kleine Auslenkung ⇒ harmonische Näherung

•  $N$  Atome →  $3N$  Schwingungsmoden

• (benachbarte) Atome sind gekoppelt

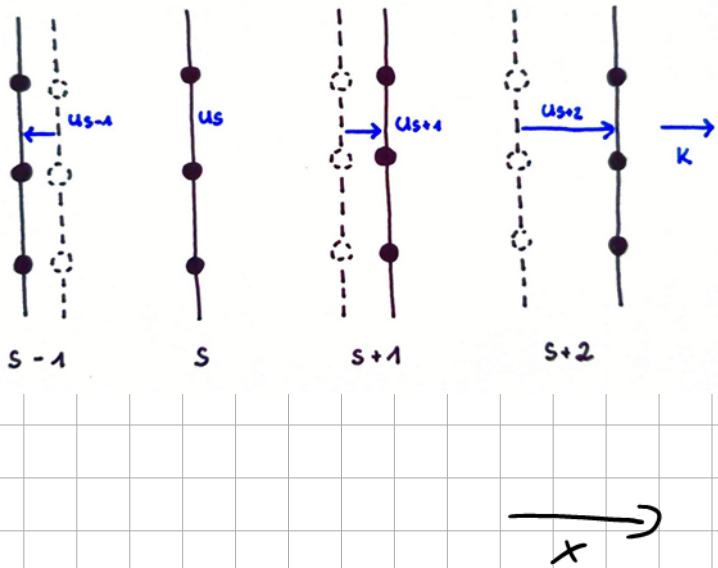
⇒ gekoppelte harm. Oszillatoren

→ kollektive Schwingungsmoden



## 4.3.1 Gitterschwingungen

① Einfachstes Beispiel: 1D - Kette als Modell



für Schwingungen  
der Gitterketten eines  
einatomigen Gitters

$\Rightarrow$  Schallwelle

Bewegungsgleichung für Element s ( $x_s^0 = s \cdot d$ )

$$M \cdot \frac{d^2 x_s}{dt^2} = c_{-1} (x_s - x_{s-1}) + c_1 (x_{s+1} - x_s)$$

einatomiges Gitter:  $c_{-1} = c_1 = c_n = c$

Ansatz: harmonische Schwingung

$$x_s(t) = x_s^0 \exp [i s \cdot d \cdot K - \Omega t]$$

Wellenzahl der Kristall-Schwingung  $\nearrow$   
Frequenz der

Gesucht: Dispersionsrelation  $\Omega(K)$

Ansatz in Bewegungsgleichung

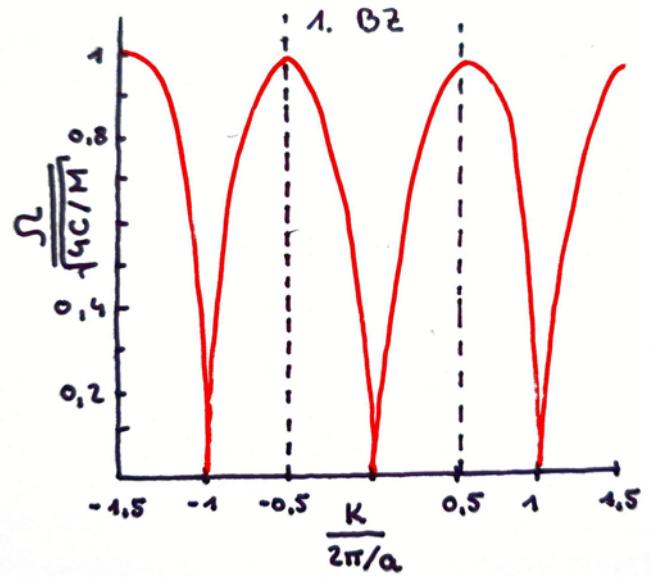
$$\Rightarrow \Omega^2 = \frac{4C}{M} \cdot \sin^2\left(\frac{K \cdot a}{2}\right)$$

$\Rightarrow$  Frequenz ist positiv

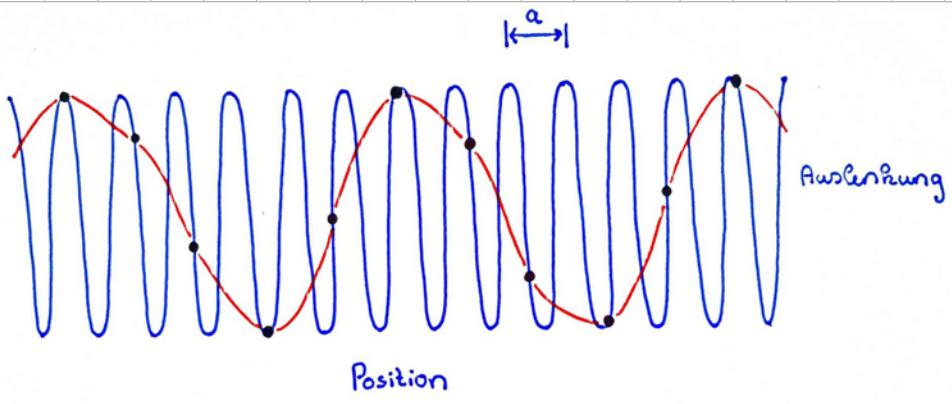
$$\Omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin\left(\frac{Ka}{2}\right) \right|$$

Physikalisch sinnvoll:

$$-\frac{\pi}{a} < K \leq \frac{\pi}{a}$$



grafisch veranschaulicht:



$$K > \frac{\pi}{a}$$

$$\Leftrightarrow \lambda < 2a$$

Es gibt gar keine Atome, die diese Schwingung ausführen  
„lonen“

Bem.: Umgedreht z. B. in der Ton - Technik:

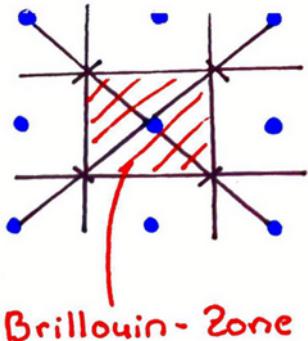
Nyquist-Limit: Um eine Frequenz  $f$  aufzunehmen, muss die Sampling-rate  $R > 2f$  sein

$\Rightarrow$  Alle relevanten K liegen in der  
(ersten) Brillouin-Zone

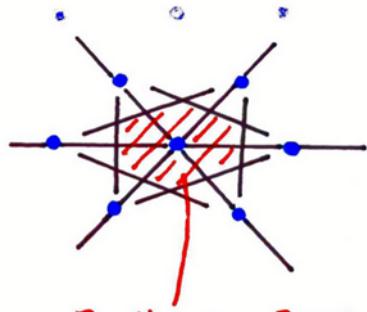
Def.: Brillouin-Zone = alle Punkte im  
reziproken Raum, die näher am Ursprung  
 $G_{000}$  als an jedem anderen Punkt  $G_{hkl}$   
des reziproken Gitters sind

BSP:

2d



Brillouin-Zone

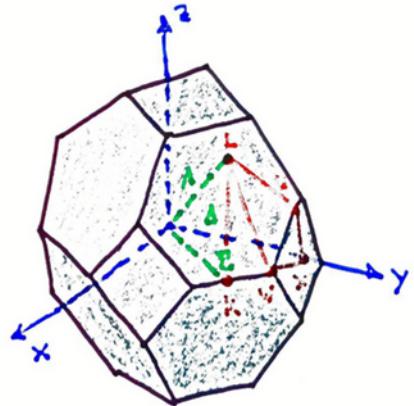
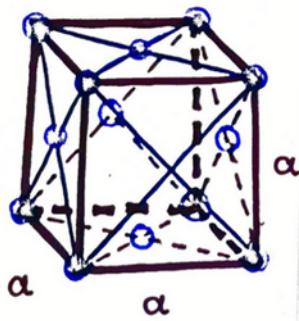


Brillouin-Zone

3d

FCC-Gitter

(face-centered  
cubic)

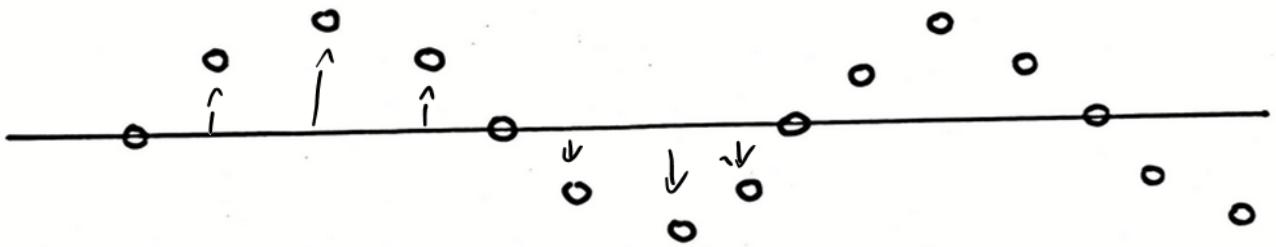


In 2d/3d: Dispersionrelation wird gezeichnet

entlang Pfad durch die Brillouin-Zone

$\Rightarrow$  Buchstabenkonvention siehe Literatur

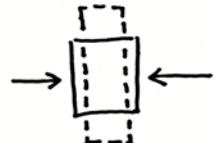
1D Ketten: auch möglich: transversale Welle



Schallgeschwindigkeit

$$c_{\text{long}}$$

$\propto$  Elastizitätsmodul:



$$c_{\text{trans}}$$

$\propto$  Schubmodul:



$$c_{\text{long}} \approx 2 \dots 5 c_{\text{trans}}$$

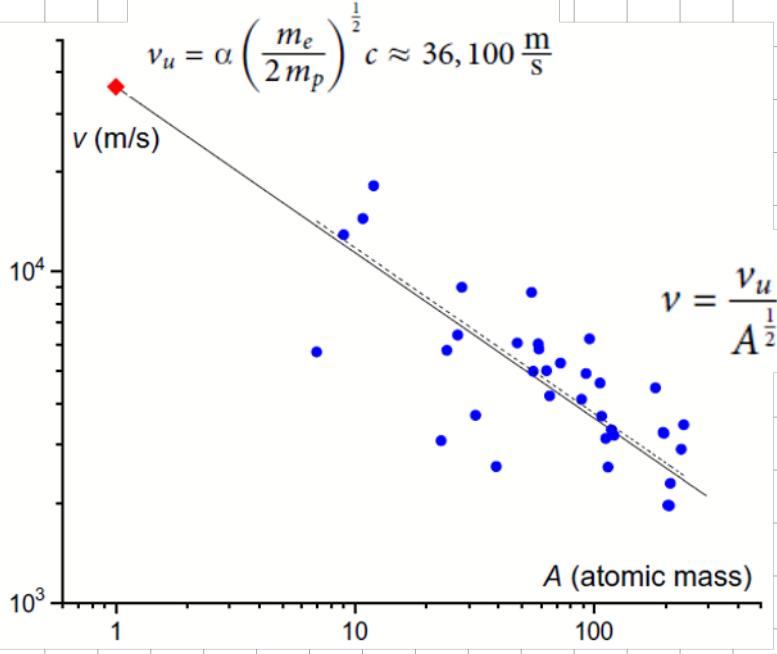
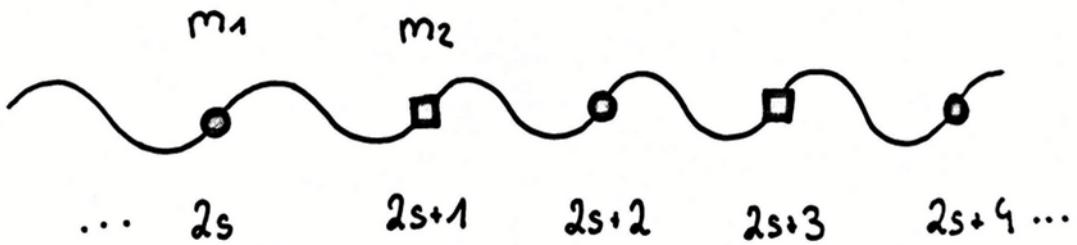


Fig. 1. Experimental longitudinal speed of sound in 36 elemental solids (blue bullets) as a function of atomic mass. The solid line is the plot of Eq. 10:  $v = \frac{v_u}{A^{1/2}}$ . The red diamond shows the upper bound of the speed of sound (Eq. 9). The dashed line is the fit to the experimental data points. In order of increasing mass, the solids are as follows: Li, Be, B, C, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ti, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Y, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ta, W, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, Th, and U.

Limit aus Bindungsenergie für H  
(leichtestes Element)

• 36 verschiedene Elemente

## ② zwei-atomige Kette



\$\Rightarrow\$ Bewegungsgleichungen

$$m_1 \frac{d^2 x_{2s+1}}{dt^2} = C \cdot (x_{2s} + x_{2s+2} - 2x_{2s+1}) \quad (*)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_{2s}}{dt^2} = C \cdot (x_{2s-1} + x_{2s+1} - 2x_{2s})$$

gekoppelte Schwingungen:

$$x_{2s+1} = A \cdot e^{i((2s+1)/2 \cdot K_a - \Omega t)} \quad (**)$$

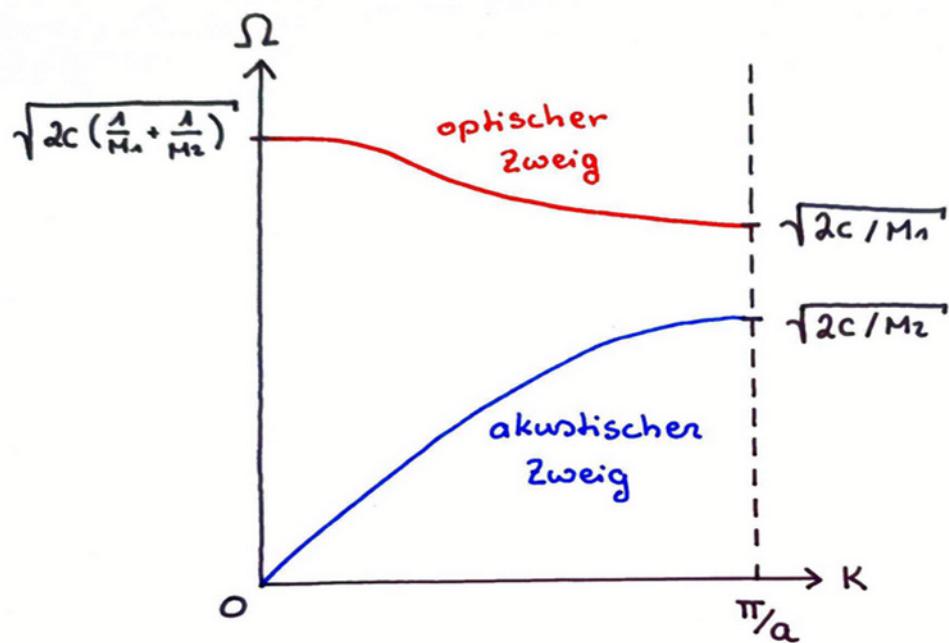
$$x_{2s} = B \cdot e^{i(sK_a - \Omega t)}$$

Einsetzen (\*\*\*) in (4) liefert

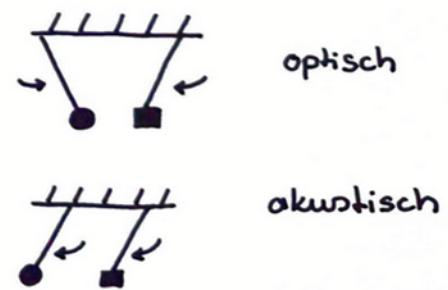
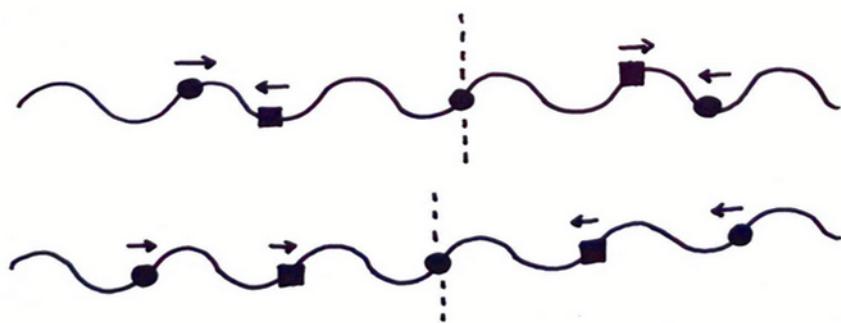
Dispersionsrelation:

$$\Omega^2(K) = C \cdot \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \left( \sqrt{\left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2 \frac{K a}{2}} \right)$$

\$\Rightarrow\$ 2 getrennte Lösungen



Analogie:  
gekoppelte Pendel



Warum "optisch"?

- und ■ Atome schwingen mit entgegengesetzter Phase.

z.B. Ionendrastall  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$

$\Rightarrow$  Dipolmoment, an welches Lichtfeld koppeln kann

Frequenzen der Gitterschwingung  $\sim 10^{11} \dots 10^{14} \text{ Hz}$

( $\Rightarrow$ ) mafos ( $\lambda \approx 1\text{nm}$ ) ... fernos ( $\lambda \approx 100\mu\text{m}$ ) Infrarot

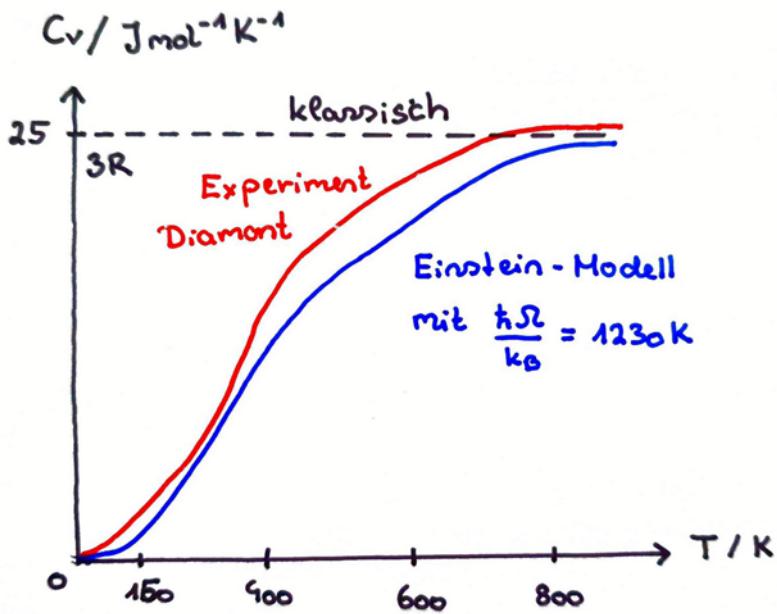
## 4.3.2 Spezifische Wärme

Thermodynamik: Dulong - Petit

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{const}} = 3Nk_B = \text{const.}$$

$V$  = Volumen

$N$  = Anzahl Atome / Moleküle



Beobachtung:

klare Abweichung  
für  $T \rightarrow 0$

Modell 1: Einstein

- $N$  Atome  $\hat{=}$   $3N$  quantisierte harm. Oszillatoren mit Frequenz  $\Omega$
- thermische Besetzung der quantisierten Schwingungszustände

$$\langle E_{\text{vis}} \rangle = \langle n \rangle \hbar \Omega + \frac{\hbar \Omega}{2} = \frac{\frac{\hbar \Omega}{k_B T}}{e^{\frac{\hbar \Omega}{k_B T}} - 1} + \frac{\hbar \Omega}{2}$$

$\Rightarrow$  innere Energie des Festkörpers

$$U = 3N \langle E_{\text{vis}} \rangle$$

$\Rightarrow$  spez. Wärme

$$c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3N}{\Omega_B T^2} \cdot \frac{(\hbar \Omega)^2}{\left( e^{\frac{\hbar \Omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \cdot \frac{k_B}{\Omega_B}$$

Bem.: Nullpunktenergie fällt bei Abschaltung raus!

Grenzfälle:  $T \rightarrow \infty : c_V = 3N \Omega_B$

$T \rightarrow 0 : c_V \rightarrow 0$

Modell 2: Debye

anstatt  $N$  unabhängige Atome,

betr. kollektive / gekoppelte

quantisierte Schwingungen: "Phononen"

$$E_{\text{vis}} = \int_0^{\Omega_{\text{max}}} p(\Omega) \hbar \Omega \ d\Omega$$

$$\rho(\Omega) = D(\Omega) \cdot \langle m(\Omega) \rangle$$

↑  
Zustandsdichte

Dobgi's Ansatz für Schwingungsmoden:

- stehende Wellen in Box  $V = L^3$   
(wie Planck für Photonen!)
- $\hookrightarrow$  diskrete  $K_x, K_y, K_z$
- Dispersionsrelation  $\Omega(K)$

$$\Rightarrow D(\Omega) = \frac{\Omega^2 \cdot V}{2\pi^2} \left[ \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right]$$

$c_{l,t}$ : Longit./trans.  
Schallgeschw.

$$\cdot K_{\max} = \frac{\pi}{a} \quad (1. BZ)$$

$\Leftrightarrow$  max. Frequenz für коллективную Schwingung / Phonone,

$$\int_0^{\Omega_0} D(\Omega) d\Omega = 3N$$

$\Leftrightarrow 1 \text{ Atom/Ebene pro Periode}$

Debye - Frequenz:

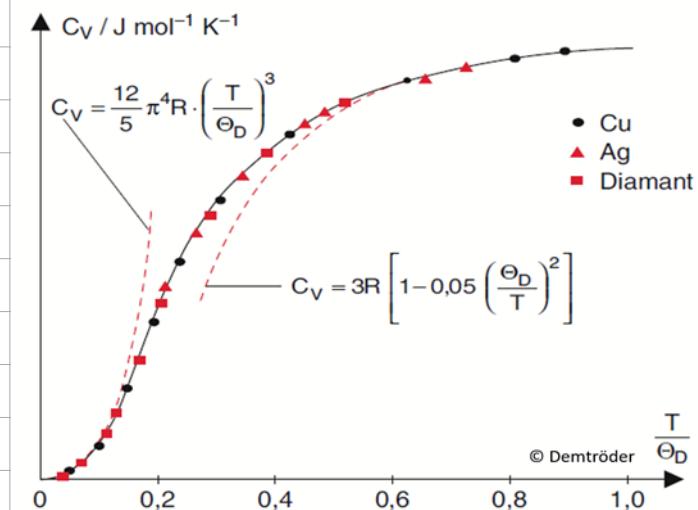
$$\Omega_D = \bar{c}_s \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}$$

$$\frac{1}{\bar{c}_s^3} = \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3} \right]$$

mittlere Schallgeschw.

$$\Leftrightarrow \text{Debye - Temperatur: } \vartheta_D = \hbar \Omega_D$$

Modell mit einem Material-Parameter



$$\vartheta_D [\text{K}]$$

$$\text{Cu} \quad 343$$

$$\text{Ag} \quad 226$$

$$\text{Diamant} \quad 2230$$

für 1-atomige Festkörper: exzellent

komplexe Festkörper:

oft gute Näherung

