

Kapitel 17

Die Dynamik des Kristallgitters

17.1 Einführende Bemerkungen

Bei allen bisher durchgeführten Untersuchungen wurde das Kristallgitter nur in Form des gitterperiodischen Kristallpotentials berücksichtigt. Die Voraussetzung dafür war, daß man annahm, daß die Gitterionen keinerlei Bewegung um ihre Gitterpositionen ausführen (*rigid lattice approximation*). Damit beschränkt sich die Gültigkeit der bisher vorgestellten Methoden auf Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt $T = 0$ K und auf die Vernachlässigung jeglicher dynamischer Wechselwirkung zwischen Gitterionen und Elektronen.

Wollen wir in der Theorie weiterkommen und dynamische Phänomene, wie elektrische oder Wärmeleitfähigkeit, behandeln, so ist es daher erforderlich, eine geeignete Beschreibung der Dynamik des Kristallgitters zu formulieren. Hierzu ist es offensichtlich notwendig, die Bewegung der einzelnen Gitterionen zu erfassen, welche ganz allgemein als Schwingung um ihre Ruhelage beschrieben werden kann. Diese Schwingung wird einerseits durch die Wechselwirkung zwischen den Gitterionen beeinflußt (Coulomb-Wechselwirkung), nicht zu vergessen ist aber auch der Einfluß der Elektronen, welche sich einerseits locker zwischen den Gitterpunkten bewegen können, andererseits aber auch an diese gebunden sind.

17.2 Die klassische Behandlung der Gitterschwingungen

17.2.1 Die harmonische Näherung

Man betrachtet hierzu das Ionengitter innerhalb eines Grundgebietes mit zyklischen Randbedingungen. Die Zahl der WSZ innerhalb dieses Gebietes sei gleich N und die Gitterionen haben Gleichgewichtslagen, welche durch die Raumvektoren

$$\mathbf{R}_{n\alpha} = \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_\alpha \quad (17.1)$$

beschrieben werden.

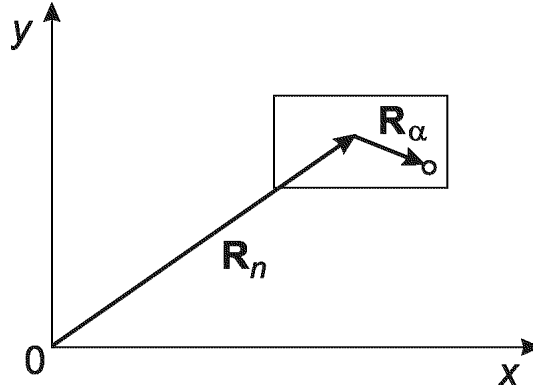


Abbildung 17.1: Räumliche Position der Gitterionen.

\mathbf{R}_n zeigt dabei von einem willkürlich gewählten Ursprung zum Zentrum der n -ten WSZ. \mathbf{R}_α zeigt von diesem Zentrum zum Gitterion α in dieser Zelle. Besteht die Basis aus r Ionen, so läuft der Index α von 1 bis r , während der Index n von 1 bis N läuft. Die momentane Auslenkung des Ions mit den Indizes n und α aus seiner Gleichgewichtslage wird durch einen Auslenkungsvektor $\mathbf{s}_{n\alpha}(t)$ beschrieben, dessen Komponenten durch den weiteren Index $i = x, y, z$ gekennzeichnet werden.

Hat das α -te Basis-Ion die Masse M_α , so erhält man die kinetische Energie des Systems als

$$T(t) = \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \left(\frac{d s_{n\alpha i}}{dt} \right)^2 ; \quad n = 1, \dots, N; \quad \alpha = 1, \dots, r; \quad i = 1, 2, 3. \quad (17.2)$$

Entwickelt man die potentielle Energie nach steigenden Potenzen der Verschiebungen $s_{n\alpha i}(t)$, so ergibt sich der Ausdruck

$$W(t) = W(\mathbf{R}_{n\alpha}) + \sum_{n\alpha i} \left(\frac{\partial W(\mathbf{x})}{\partial s_{n\alpha i}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{R}_{n\alpha}} s_{n\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \left(\frac{\partial^2 W(\mathbf{x})}{\partial s_{n\alpha i} \partial s_{n'\alpha' i'}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{R}_{n\alpha}} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'} + \dots \quad (17.3)$$

In dieser Entwicklung steht \mathbf{x} für alle aktuellen Ionenpositionen zum Zeitpunkt t , und $\mathbf{x} = \mathbf{R}_{n\alpha}$ bedeutet, daß alle Ionen ihre Gleichgewichtslagen einnehmen. Das erste Glied von (17.3) entspricht der potentiellen Energie des Gitters im Gleichgewicht und wurde bereits als Kristallpotential in den bisherigen Rechnungen berücksichtigt. Das zweite Glied enthält als Entwicklungskoeffizienten die Kräfte, welche auf die in ihren Gleichgewichtslagen befindlichen Ionen wirken. Dementsprechend muß

$$\left(\frac{\partial W(\mathbf{x})}{\partial s_{n\alpha i}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{R}_{n\alpha}} = 0$$

gelten, und dieser zweite Term ist Null. Für das dritte Glied führt man die vereinfachte Schreibweise

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \left(\frac{\partial^2 W(\mathbf{x})}{\partial s_{n\alpha i} \partial s_{n'\alpha' i'}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{R}_{n\alpha}} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'} \quad (17.4)$$

ein, wobei die Matrix Φ die Dimension $3rN$ hat. Alle Terme höherer Ordnung in der Entwicklung (17.3) werden vernachlässigt (*harmonische Näherung*).

Aus der für ein konservatives System geltenden Bedingung

$$\frac{d}{dt} [T(t) + W(t)] = 0$$

ergibt sich unter Verwendung von (17.2)–(17.4) und unter Berücksichtigung der aus (17.4) folgenden Symmetriebedingung

$$\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} = \Phi_{n'\alpha' i'}^{n\alpha i} \quad (17.5)$$

die folgende Newton'sche Bewegungsgleichung für das $n\alpha$ -te Ion in der i -Richtung:

$$M_\alpha \ddot{s}_{n\alpha i} = - \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n'\alpha' i'}. \quad (17.6)$$

Damit kann man das Matricelement $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ wie folgt interpretieren: es handelt sich dabei um die Kraft in i -Richtung auf das Ion (n, α) , welche ausgeübt wird, wenn das Ion (n', α') in die Richtung i' um eine Einheit verschoben wird.

Zeitlich periodische Lösungen der Gleichungen (17.6) findet man durch den Ansatz

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{n\alpha i} e^{-i\omega t}, \quad (17.7)$$

welcher in (17.6) eingesetzt zur Eigenwertgleichung

$$\omega^2 u_{n\alpha i} = \sum_{n'\alpha' i'} D_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} u_{n'\alpha' i'} \quad (17.8)$$

mit der Koeffizientenmatrix

$$D = \frac{\Phi}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \quad (17.9)$$

führt. Glg. (17.8) ist eine Eigenwertgleichung für die symmetrische reelle Matrix D . Zusätzlich folgt unmittelbar aus der Tatsache, daß an den Gleichgewichtsstellen $\mathbf{R}_{n\alpha}$ ein Potential*minimum* vorliegt (und nicht ein Maximum oder ein Sattelpunkt), daß die Matrix D auch *positiv definit* ist. Dementsprechend müssen die $3rN$ Eigenwerte ω_j^2 positive, reelle Zahlen sein, und damit sind auch die Eigenfrequenzen $\sqrt{\omega_j^2}$ positiv und reell¹.

¹Anmerkung: negative reelle Eigenwerte für die ω_j^2 können auch aus physikalischen Gründen ausgeschlossen werden, weil die daraus folgenden imaginären Werte für die ω_j gemäss dem Ansatz (17.7) zu asymptotisch gegen Null gehenden oder unbegrenzt steigenden Lösungen für die $s_{n\alpha i}(t)$ führen würden. In beiden Fällen würden also keine harmonischen Gitterschwingungen beschrieben.

Zu jedem Eigenwert ω_j ($j = 1, \dots, 3rN$) gehört ein Eigenvektor $\mathbf{u}^{(j)}$ mit jeweils $3rN$ Komponenten, welcher die j -te *Normalschwingung* des Ionensystems beschreibt.

Bisher wurde die Translationssymmetrie des Gitters noch nicht explizite berücksichtigt. Die Vektoren \mathbf{R}_n sind aber offensichtlich Translationsvektoren des Punktgitters, und damit dürfen die Elemente der Matrix Φ nicht von den n und n' einzeln abhängig sein, sondern nur von deren Differenz, also:

$$\Phi_{n\alpha i}^{\alpha' i'} = \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n - n'). \quad (17.10)$$

- Es kann nun für die Komponenten des Eigenvektors $u_{n\alpha i}$ ein *Bloch*-Ansatz gemacht werden, welcher dieser Translationssymmetrie Rechnung trägt:

$$u_{n\alpha i} = c_{\alpha i} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n}. \quad (17.11)$$

Einsetzen von (17.11) in (17.8) ergibt unter Berücksichtigung von (17.9)

$$\omega^2 c_{\alpha i} = \sum_{\alpha' i'} \left[\sum_{n'} \frac{\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n' - n)}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})} \right] c_{\alpha' i'}. \quad (17.12)$$

Da die Summation über n' bei festem n erfolgt, kann man die in (17.12) auftretende Summe über n' in eine über $(n' - n)$ umwandeln, und man erhält mittels der Definition der *dynamischen Matrix*

$$D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_n \frac{\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n)}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (17.13)$$

die Eigenwertgleichung

$$\omega^2 c_{\alpha i} = \sum_{\alpha' i'} D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) c_{\alpha' i'}. \quad (17.14)$$

Damit konnte das früher aufgefundene System (17.8) von $3rN$ Gleichungen ($3rN$ Oszillatoren) auf ein System von $3r$ Gleichungen reduziert werden.

Beachten Sie dabei folgendes: für jeden Blochvektor \mathbf{q} ergeben sich aus Glg. (17.14) $3r$ Eigenfrequenzen ω_j . Wie bereits bei den Bloch'schen Elektronenzuständen besprochen (s. Kap. 1 dieses Skriptums), genügt es, die Vektoren \mathbf{q} *auf die erste Brillouinzone zu beschränken*, und zusätzlich gelten auch die Born-van Karman'schen (oder periodischen) Randbedingungen, welche aus der ursprünglich *kontinuierlichen* Variablen \mathbf{q} eine *quasi-kontinuierliche* Variable machen. Weiters wurde im Kap. 1 gezeigt, daß es innerhalb einer BZ genauso viele diskrete Vektoren \mathbf{q} gibt wie Einheitszellen im Kristallvolumen (Grundgebiet) Ω , also N . Wenn man also die gesamten Eigenfrequenzen des Kristalls wissen will, muß man die Eigenwertgleichung (17.14) N mal lösen, d. h. man kommt wieder auf insgesamt $3rN$ Eigenwerte.

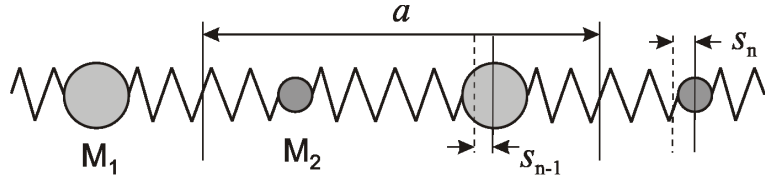


Abbildung 17.2: Geometrie der zweiatomigen linearen Kette

Zu jedem der $3r$ Eigenwerte ω_j von Glg. (17.14) gehört ein entsprechender Eigenvektor $\mathbf{c}^{(j)}$ mit $3r$ Komponenten, wobei all diese Größen als Funktionen des Vektors \mathbf{q} aufzufassen sind:

$$\omega_j = \omega_j(\mathbf{q}) \quad \text{und} \quad \mathbf{c}^{(j)} = \mathbf{c}^{(j)}(\mathbf{q}). \quad (17.15)$$

Jeder dieser $3r$ Eigenvektoren kann auf Eins normiert werden, und wegen der Symmetrie der Matrix D kann stets ein orthogonales Eigenvektorsystem

$$\sum_{\alpha i} c_{\alpha i}^{(j)} c_{\alpha i}^{(j')} = \delta_{jj'} \quad (17.16)$$

gefunden werden.

Mit den Gleichungen (17.7), (17.11) und (17.15) ergibt sich die Auslenkung des $n\alpha$ -ten Gitterions im Normalschwingungszustand $|j, \mathbf{q} \rangle$ in i -Richtung als

$$s_{n\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} e^{-i\omega_j(\mathbf{q})t}. \quad (17.17)$$

Man bezeichnet die Funktion $\omega_j(\mathbf{q})$ als die *Dispersionsrelation* der j -ten Gitterschwingung. $\hbar\omega$ ist dabei eine Energie und \mathbf{q} ein Vektor des reziproken Raumes. Damit spielt $\omega_j(\mathbf{q})$ für die Gitterschwingungen dieselbe Rolle, die $E_n(\mathbf{k})$ für die Elektronen gespielt hat.

Beachten Sie aber das folgende wichtige Faktum:

- Während bei der Bandstruktur der Elektronen bei $E_n(\mathbf{k})$ der Index n unbeschränkt viele ganzzahlige Werte annehmen kann (= ∞ viele Bänder), ist die „Bandstruktur der Gitterschwingungen“ auf $3r$ Zweige (Bänder) beschränkt.

17.2.2 Beispiel 1: die zweiatomige lineare Atomkette

Eine „Atomkette“ sei aus Atomen mit den abwechselnd verschiedenen Massen M_1 und M_2 (mit $M_1 > M_2$) zusammengesetzt, wobei die Gitterkonstante a dem zweifachen Abstand zwischen den Ruhelagen der einzelnen Massen entspricht (Abb. 17.2). Wir haben es also mit einer Folge von eindimensionalen Einheitszellen zu tun, wobei sich in jeder Zelle 2 Atome befinden ($r=2$). Dementsprechend besteht das homogene lineare Gleichungssystem (17.14)

aus 2 Gleichungen, und wir erwarten für jeden Bloch-,vektor“ q zwei Eigenfrequenzen und die entsprechenden Eigenvektoren, welche jeweils aus 2 Komponenten bestehen.

Weiters wird angenommen, daß die Kräfte zwischen den Atomen gleich sind und so schnell abnehmen, daß nur die nächsten Nachbarn betroffen sind². Bezeichnen wir mit f die Federkonstante, so gelten die Bewegungsgleichungen ($M_1 > M_2$):

$$\begin{aligned} M_1 \frac{\partial^2 s_n^{(1)}}{\partial t^2} &= -f \left(2s_n^{(1)} - s_n^{(2)} - s_{n-1}^{(2)} \right) \\ M_2 \frac{\partial^2 s_n^{(2)}}{\partial t^2} &= -f \left(2s_n^{(2)} - s_{n+1}^{(1)} - s_n^{(1)} \right) \end{aligned} \quad (17.18)$$

mit dem Lösungsansatz:

$$\begin{aligned} s_n^{(1)}(q) &= \left(\frac{c_1(q)}{\sqrt{M_1}} \right) \exp \left\{ i \left[q \left(n - \frac{1}{4} \right) a - \omega(q)t \right] \right\} \\ s_n^{(2)}(q) &= \left(\frac{c_2(q)}{\sqrt{M_2}} \right) \exp \left\{ i \left[q \left(n + \frac{1}{4} \right) a - \omega(q)t \right] \right\}, \end{aligned} \quad (17.19)$$

d. h. die erste bzw. die zweite Masse schwingen mit den Amplituden

$$A_1 = \frac{c_1(q)}{\sqrt{M_1}} \quad \text{bzw.} \quad A_2 = \frac{c_2(q)}{\sqrt{M_2}}. \quad (17.20)$$

Setzt man diesen Ansatz in (17.18) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} -\omega^2 \sqrt{M_1} c_1 &= -\frac{2f}{\sqrt{M_1}} c_1 + \frac{2f}{\sqrt{M_2}} c_2 \cos \frac{qa}{2} \\ -\omega^2 \sqrt{M_2} c_2 &= -\frac{2f}{\sqrt{M_2}} c_2 + \frac{2f}{\sqrt{M_1}} c_1 \cos \frac{qa}{2} \end{aligned} \quad (17.21)$$

mit der Lösbarkeitsbedingung

$$\begin{vmatrix} \frac{2f}{M_1} - \omega^2 & -\frac{2f}{\sqrt{M_1 M_2}} \cos \frac{qa}{2} \\ -\frac{2f}{\sqrt{M_1 M_2}} \cos \frac{qa}{2} & \frac{2f}{M_2} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (17.22)$$

Daraus ergibt sich die Dispersionsrelation

$$\omega_{\pm}^2(q) = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm f \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2}}, \quad (17.23)$$

²Wir machen eine sogenannte *nearest-neighbor approximation*.

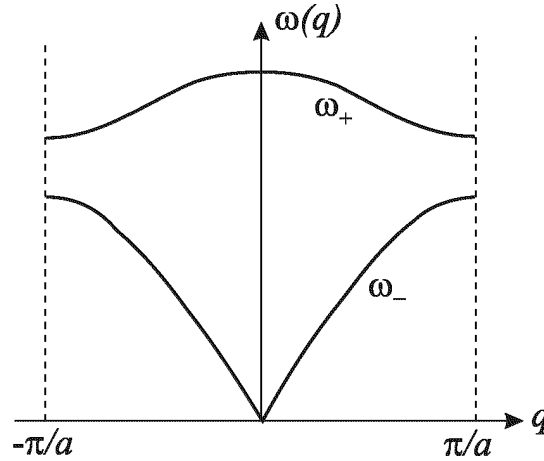


Abbildung 17.3: Dispersionsgesetz für die zweiatomige lineare Atomkette. ω_- ist der akustische und ω_+ der optische Schwingungszweig.

mit den beiden Lösungszweigen (Bändern) $\omega_-(q)$ und $\omega_+(q)$, welche die Eigenschaften

	$q = 0$	$q = \pi/a$	
ω_+^2	$\frac{2f(M_1+M_2)}{M_1M_2}$	$\frac{2f}{M_2}$	optisch
ω_-^2	0	$\frac{2f}{M_1}$	akustisch

(17.24)

haben. Wie auch aus Abb. 17.3 zu ersehen ist, beschreibt die Dispersionsrelation (17.23) zwei Energiebänder, welche durch einen ‘verbotenen’ Bereich voneinander getrennt sind. Die beiden Zweige werden der *optische* und der *akustische* Schwingungszweig genannt. Eine Erklärung für diese Bezeichnung findet man, wenn man aus (17.21) das Amplitudenverhältnis zweier benachbarter Teilchen bestimmt:

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_\pm = -\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \frac{2f \cos(qa/2)}{\omega_\pm^2 M_1 - 2f}. \quad (17.25)$$

Für den langwelligen Grenzfall $q \rightarrow 0$ erhält man

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_- = +\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_+ = -\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (17.26)$$

bzw. für die Schwingungsamplituden (17.20)

$$\left(\frac{A_1}{A_2}\right)_- = 1 \quad \text{und} \quad \left(\frac{A_1}{A_2}\right)_+ = -\frac{M_2}{M_1}. \quad (17.27)$$

In diesem Fall schwingen die Massen M_1 und M_2 im Falle des energetisch tieferen Bandes ($\omega = \omega_-$) gleichsinnig, was für Schallwellen (akustische Wellen) typisch ist. Im Gegensatz dazu kann das energetisch höhere Band leicht

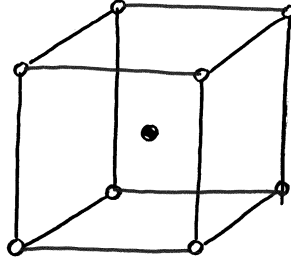


Abbildung 17.4: Die Einheitszelle eines CsCl-Kristalls: ein Cs-Atom im Zentrum ist von acht Cl-Atomen umgeben, welche an den Würfecken sitzen.

optisch angeregt werden: dies ist die Ursache für die Namensgebung „akustisch“ bzw. „optisch“ für das „untere“ bzw. „obere“ Schwingungsband.

17.2.3 Beispiel 2: Gitterschwingungen eines Kristalls mit CsCl-Struktur

In diesem Abschnitt möchte ich Ihnen ein etwas realistischeres Beispiel bieten als die eindimensionale Atomkette, nämlich die Physik der Gitterschwingungen eines dreidimensionalen Kristalls mit einer sog. *Caesiumchlorid* (CsCl)-Struktur. Die Einheitszelle (s. Abb. 17.4) ist sehr einfach, nämlich eine bcc-Zelle, wobei ein Atom der Sorte A (z.B. ein Cs-Atom) im Zentrum des Kubus sitzt und von acht Atomen der Sorte B (z.B. acht Cl-Atomen) umgeben ist, welche die Eckpunkte des Kubus besetzen.

Wie bereits ausführlich diskutiert, wird in diesem Fall die in Glg. (17.13) definierte *dynamische Matrix* $3r$ Zeilen und Spalten haben, was mit $r = 2$ eine 6×6 -Matrix ergibt:

$$D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_n \frac{\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n)}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (17.28)$$

mit $\alpha, \alpha' = 1, 2$ und $i, i' = x, y, z$. Die Summation über die realen Gittervektoren \mathbf{R}_n wird nun wieder reduziert, indem angenommen wird, daß jedes Atom nur mit seinen nächsten bzw. übernächsten Nachbarn wechselwirkt. Zusätzlich soll von der einfachen Modellvorstellung ausgegangen werden, daß die Kraftkonstanten $\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n)$ richtungsunabhängig und auch unabhängig von den wechselwirkenden Atomen sind:

$$D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) = \sum_{nN} \frac{\gamma_1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} + \sum_{nnN} \frac{\gamma_2}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n},$$

wobei „ nN “ *nearest neighbors* und „ nnN “ *next-nearest neighbors* bedeutet. Aus der Abb. 17.5 geht hervor, daß jedes Atom 8 nächste Nachbarn der anderen Atomsorte sowie 6 zweitnächste Nachbarn derselben Atomsorte hat. Die

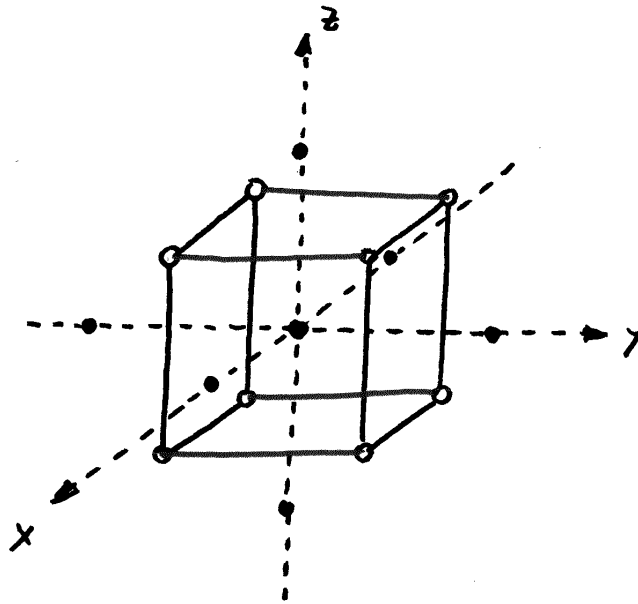


Abbildung 17.5: Die nächsten und die übernächsten Nachbarn im CsCl-Kristall.

Stärke dieser Wechselwirkungen wird im Sinne eines linearen Kraftgesetzes durch die Konstanten γ_1 und γ_2 angegeben.

Es ist klar, daß zumindest die zweite Näherung unphysikalisch ist, weil es sicherlich einen Unterschied der Wechselwirkungsstärke ausmacht, ob zwei Caesium-Atome oder zwei Chlor-Atome oder ein Cs-Atom mit einem Cl-Atom wechselwirken.

Trotz dieser beträchtlichen Vereinfachungen ist die analytische Auswertung der Elemente der dynamischen Matrix recht mühsam, und ich möchte sie deshalb hier nicht im Detail vorführen³; das Ergebnis lautet

$$D(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} r_x/M_1 & 0 & 0 & -\sigma C_x C_y C_z & \sigma S_x S_y C_z & \sigma S_x C_y S_z \\ 0 & r_y/M_1 & 0 & \sigma S_x S_y C_z & -\sigma C_x C_y C_z & \sigma C_x S_y S_z \\ 0 & 0 & r_z/M_1 & \sigma S_x C_y S_z & \sigma C_x S_y S_z & -\sigma C_x C_y C_z \\ -\sigma C_x C_y C_z & \sigma S_x S_y C_z & \sigma S_x C_y S_z & r_x/M_2 & 0 & 0 \\ \sigma S_x S_y C_z & -\sigma C_x C_y C_z & \sigma C_x S_y S_z & 0 & r_y/M_2 & 0 \\ \sigma S_x C_y S_z & \sigma C_x S_y S_z & -\sigma C_x C_y C_z & 0 & 0 & r_z/M_2 \end{pmatrix} \quad (17.29)$$

³Eine exakte Ableitung der Elemente der dynamischen Matrix finden Sie in folgendem Buch: I. Johnston, G. Keeler, R. Rollins, and S. Spicklemire, *Solid State Physics Simulations*, Wiley and Sons, New York, 1996, p. 48-52.

mit den Abkürzungen

$$c_x \equiv \cos(\pi q_x) \quad s_x \equiv \sin(\pi q_x) \quad c_{2x} \equiv \cos(2\pi q_x) \quad \text{usw.}$$

sowie

$$\sigma \equiv \frac{8}{3}\gamma_1(M_1M_2)^{-1/2} \quad \text{und} \quad r_x \equiv \frac{8}{3}\gamma_1 + 2\gamma_2(1 - c_{2x}) \quad \text{usw.}$$

Die Interpretation der Abb. 17.6 macht keine Schwierigkeiten, wenn man diese Ergebnisse mit dem Schwingungsspektrum für die lineare Atomkette (Abb. 17.3) vergleicht: in beiden Fällen hat die Einheitszelle 2 Basisatome, und es gibt in beiden Fällen eine Aufspaltung in *akustische* und in *optische* Schwingungszweige, wobei die allgemeine und streng erfüllte Regel gilt, daß alle akustischen Bänder am Gammapunkt der Brillouinzone bei der Energie Null starten, während alle optischen Bänder bei einem höheren Energiewert beginnen. Auch in einem anderen Punkt stimmen die Ergebnisse der Atomkette und des CsCl-Kristalls überein: für alle akustischen Bänder gilt, daß beide Atomsorten *gleichsinnig* schwingen, während die Atome A und B in optischen Schwingungszuständen *gegensinnig* schwingen.

Da es sich beim CsCl-Beispiel um ein schwingendes System im dreidimensionalen Raum handelt, gibt es dreimal so viele Schwingungs-Freiheitsgrade wie bei der eindimensionalen Atomkette, d.h. das Schwingungsspektrum des CsCl-Kristalls enthält 3 akustische und 3 optische Zweige. Auch diese Aussage ist in Strenge richtig, unbeschadet der Tatsache, daß - wie es bei Eigenwertproblemen häufig vorkommt - *Energieentartungen* auftreten: aus diesem Grund haben die Schwingungs-Bandstrukturen von CsCl in den hochsymmetrischen Richtungen [100] und [111] scheinbar nur 2 akustische bzw. 2 optische Bänder.

Nun fehlt nur noch eine kurze Diskussion der in der Beschreibung von Abb. 17.6 enthaltenen Begriffe *longitudinale* und *transversale* Schwingungsbänder. Diese Begriffe sind Ihnen sicherlich aus der allgemeinen Schwingungsphysik bekannt: bei einer longitudinalen Schwingung bewegen sich die Teilchen *in Richtung des Ausbreitungsvektors* der Welle (der Ausbreitungsvektor ist natürlich der jeweilige Blochvektor \mathbf{q}), während die Bewegung der Teilchen im Falle einer transversalen Schwingung rechtwinkelig zu \mathbf{q} erfolgt.

Bevor nun zur Illustration experimentell und theoretisch ermittelte Gitterschwingungs-Bandstrukturen realer Kristalle gezeigt werden, erfolgt noch eine abschließende Bemerkung zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen: wie Sie aus dem CsCl-Beispiel entnehmen können, habe ich noch nichts darüber gesagt, wie man für einen gegebenen Kristall die Kraftkonstanten $\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n)$ berechnen kann. Tatsächlich können diese Größen mittels moderner Programme für die *elektronische* Bandstruktur numerisch erhalten werden.

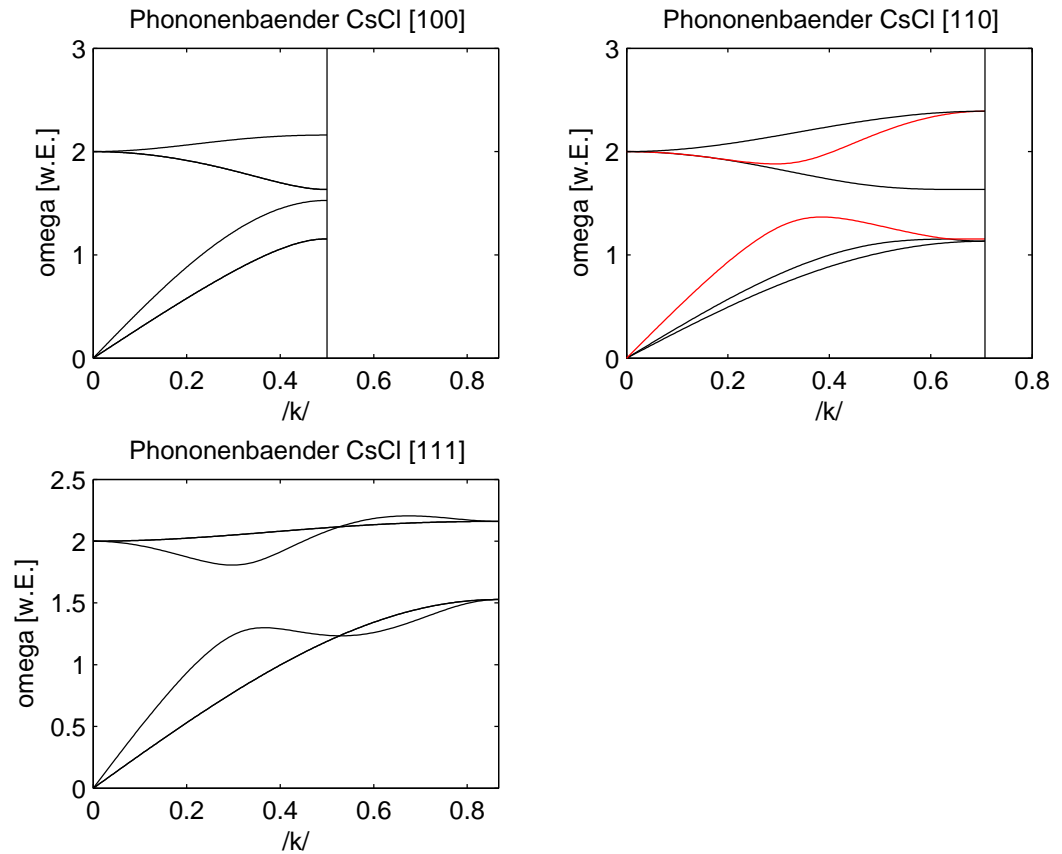


Abbildung 17.6: Die Schwingungs-Bandstrukturen im CsCl-Kristall für Blochvektoren \mathbf{q} entlang der Richtungen [100], [110] und [111] in der BZ. Parameter: Verhältnis der Atommassen $M_2:M_1 = 2$, Verhältnis der Kraftkonstanten $\gamma_2:\gamma_1 = 0.5$. Im Diagramm für [110] sind die *longitudinalen* Schwingungsbänder rot und die *transversalen* Bänder schwarz gezeichnet. Beachten Sie die 2-fache Bandentartung in den Diagrammen für [100] und [111].

17.2.4 Gitterschwingungen realer Kristalle

Aus den Ergebnissen für das CsCl-Gitter mit seiner zwei-atomigen Basis ($r=2$) ergibt sich, daß die insgesamt $3r=6$ Schwingungszweige in 3 akustische und 3 optische Zweige aufspalten. Dieser Aspekt soll nun noch etwas genauer untersucht werden, und zwar an Hand einiger Beispiele.

Die Abb. 17.7 zeigt die Gitterschwingungs-Bandstruktur von fcc Aluminium. Die Einheitszelle dieses Metalls ist eine Bravaiszelle mit nur einem Al-Atom im Zentrum. Der Parameter r ist daher Eins, und man hat dementsprechend nur 3 Schwingungsbänder zu erwarten. Tatsächlich zeigen experimentelle Ergebnisse auf Basis inelastischer Neutronenstreuung drei Bänder - vorausgesetzt, daß keine Bandentartung stattfindet -, und zwar eindeutig *akustische* Bänder.

Man kann also zusammenfassen:

Gitter mit 1 Atom pro Einheitszelle:
 $r=1 \quad 3r=3 \text{ Bänder} \rightarrow 3 \text{ akustische Bänder.}$

Gitter mit 2 Atomen pro Einheitszelle:
 $r=2 \quad 3r=6 \text{ Bänder} \rightarrow 3 \text{ akustische Bänder,}$
 $\qquad\qquad\qquad 3 \text{ optische Bänder.}$

Würden wir nun ein Material untersuchen, welches 3 Atome pro Einheitszelle hat, würden wir das folgende Resultat erhalten:

$r=3 \quad 3r=9 \text{ Bänder} \rightarrow 3 \text{ akustische Bänder,}$
 $\qquad\qquad\qquad 6 \text{ optische Bänder.}$

Eine Analyse solcher dreidimensionalen Systeme zeigt also, daß von den $3r$ Schwingungszweigen stets 3 Zweige *akustisch* sind, und die restlichen $3(r-1)$ Zweige *optisch*.

Abb. 17.8 zeigt die Gitterschwingungs-Dispersionskurven für einen Silizium-Kristall. Wegen $r = 2$ (Diamantgitter) gibt es bei Si 3 akustische und 3 optische Schwingungsmoden.

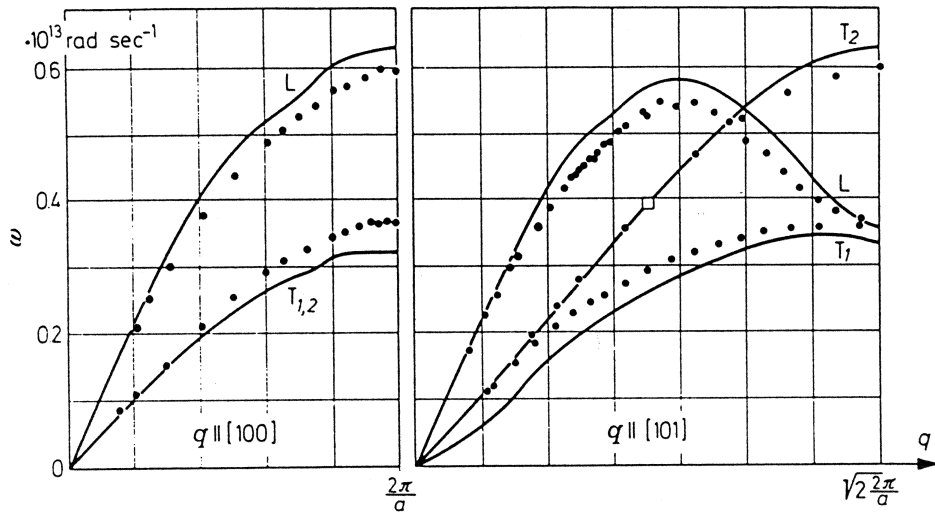


Abbildung 17.7: Dispersionsrelation der Gitterschwingungen für Aluminium. Vergleich Theorie – Experiment. Der Punkt, welcher durch ein Quadrat angezeigt ist, dient zur Skalierung der theoretischen Berechnungen.

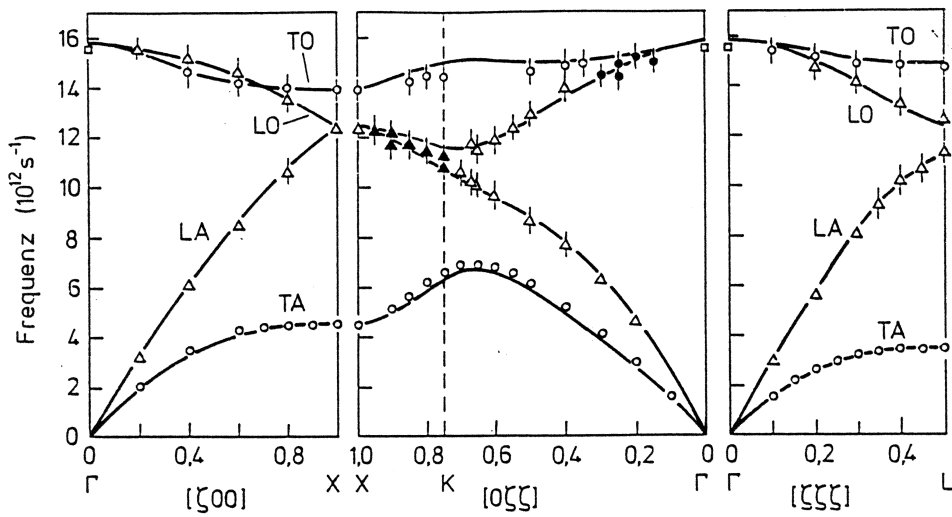


Abbildung 17.8: Dispersionsrelation der Gitterschwingungen für Silizium. Vergleich Experiment–Theorie (Dolling and Cowley). Die transversalen Zweige sind zweifach entartet.

17.3 Zweite Quantisierung der Gitterschwingungen; die Phononen

Entsprechend den Gleichungen (17.2) bis (17.4) kann die Hamiltonfunktion für das schwingende Gitter wie folgt angegeben werden:

$$H = \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \left(\frac{ds_{n\alpha i}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha'i'}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha'i'}. \quad (17.30)$$

Eine allgemeine Auslenkung $s_{n\alpha i}(t)$ kann als Linearkombinationen der speziellen Lösungen (17.17) in der Form

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \sum_{j,\mathbf{q}} \beta_{j,\mathbf{q}} c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} e^{-i\omega_j(\mathbf{q})t}$$

angeschrieben werden. Faßt man die Entwicklungskoeffizienten $\beta_{j,\mathbf{q}}$ und die harmonischen zeitlichen Exponentialfunktionen zu den allgemeinen, zeitabhängigen Koeffizienten $Q_j(\mathbf{q}, t)$ zusammen, definiert man also

$$\beta_{j,\mathbf{q}} e^{-i\omega_j(\mathbf{q})t} \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} Q_j(\mathbf{q}, t),$$

so ergibt sich

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{N M_\alpha}} \sum_{j,\mathbf{q}} Q_j(\mathbf{q}, t) c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}. \quad (17.31)$$

Die Auslenkungen sind reell, und es ist daher zu fordern, daß

$$c_{\alpha i}^{*(j)}(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}, t) = c_{\alpha i}^{(j)}(-\mathbf{q}) Q_j(-\mathbf{q}, t) \quad (17.32)$$

erfüllt ist, was wiederum zu

$$\begin{aligned} c_{\alpha i}^{*(j)}(\mathbf{q}) &= c_{\alpha i}^{(j)}(-\mathbf{q}) \\ Q_j^*(\mathbf{q}, t) &= Q_j(-\mathbf{q}, t) \end{aligned} \quad (17.33)$$

führt. Aus der Definition des reziproken Gitters folgt weiters

$$\sum_n \exp \{ i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_n \} = N \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'), \quad (17.34)$$

mit

$$\Delta(\mathbf{q}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{q} = 0; \quad \mathbf{q} = \mathbf{K}_m \\ 0 & \end{cases}.$$

Setzt man nun (17.31) in (17.30) ein und drückt die Hamiltonfunktion nur durch die Koeffizienten $Q_j(\mathbf{q}, t)$ aus, so ergibt sich für die Gesamtenergie H

nach einiger Rechnung (s. Anhang 17.5 zu diesem Kapitel) die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j, \mathbf{q}} \left[\frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t} + \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}, t) Q_j(\mathbf{q}, t) \right]. \quad (17.35)$$

Aufgrund der hier durchgeführten Transformation ist die Hamiltonfunktion in $3rN$ Einzelbeiträge zerfallen. Die gekoppelten Einzelschwingungen konnten somit in entkoppelte Kollektivschwingungen zerlegt werden. Jede dieser Schwingungen ist ein Repräsentant des Gesamtschwingungszustandes des Gitters.

Aus der zur Hamiltonfunktion (17.35) gehörenden Lagrange-Funktion kann unmittelbar der zu Q_j kanonisch adjungierte Impuls P_j bestimmt werden:

$$P_j(\mathbf{q}, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_j^*(\mathbf{q}, t)} = \dot{Q}_j(\mathbf{q}, t) \quad (17.36)$$

und es folgt weiter:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j, \mathbf{q}} [P_j^*(\mathbf{q}, t) P_j(\mathbf{q}, t) + \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}, t) Q_j(\mathbf{q}, t)], \quad (17.37)$$

und aus der Hamiltonschen Gleichung folgt

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial Q^*} \implies \frac{\partial^2 Q_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t^2} = -\omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}, t)$$

bzw.

$$\frac{\partial^2 Q_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t^2} + \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}, t) = 0. \quad (17.38)$$

Die Gleichung (17.38) ist offensichtlich identisch der Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators der Frequenz $\omega_j(\mathbf{q})$.

Nunmehr kann der Übergang zu einer quantenmechanischen Beschreibung unmittelbar vollzogen werden. Die Orts- und Impulskoordinaten Q und P sind dabei als Operatoren aufzufassen, welche den bekannten Vertauschungsrelationen

$$[\hat{Q}_j(\mathbf{q}), \hat{P}_{j'}(\mathbf{q}')] = i\hbar \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{j, j'} \quad (17.39)$$

gehorden. Man definiert nun aus diesen Operatoren neue Operatoren der Form

$$\begin{aligned} \hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{j\mathbf{q}}}} [\omega_{j\mathbf{q}} \hat{Q}_j^\dagger(\mathbf{q}) - i\hat{P}_j(\mathbf{q})] \\ \hat{b}_{j\mathbf{q}} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{j\mathbf{q}}}} [\omega_{j\mathbf{q}} \hat{Q}_j(\mathbf{q}) + i\hat{P}_j^\dagger(\mathbf{q})]. \end{aligned} \quad (17.40)$$

Schreibt man nun (17.35) unter Verwendung dieser Operatoren um, indem man zunächst deren Produkt bestimmt:

$$\begin{aligned} \hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{j\mathbf{q}} = & \\ & \frac{1}{2\hbar\omega_{j\mathbf{q}}} \left\{ \omega_{j\mathbf{q}}^2 \hat{Q}_j^\dagger(\mathbf{q}) \hat{Q}_j(\mathbf{q}) + \hat{P}_j(\mathbf{q}) \hat{P}_j^\dagger(\mathbf{q}) - \hbar\omega_{j\mathbf{q}} + \right. \\ & \left. i\omega_{j\mathbf{q}} \left[\hat{Q}_j(-\mathbf{q}) \hat{P}_j(-\mathbf{q}) - \hat{Q}_j(\mathbf{q}) \hat{P}_j(\mathbf{q}) \right] \right\} \end{aligned}$$

und

$$\hat{H} = \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar\omega_{j\mathbf{q}} \left(\hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) - \sum_{j,\mathbf{q}} i\omega_{j\mathbf{q}} \left[\hat{Q}_j(-\mathbf{q}) \hat{P}_j(-\mathbf{q}) - \hat{Q}_j(\mathbf{q}) \hat{P}_j(\mathbf{q}) \right].$$

Der zweite Term hebt sich nach der Summation über \mathbf{q} weg und es verbleibt der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar\omega_{j\mathbf{q}} \left(\hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right). \quad (17.41)$$

Entsprechend den Ergebnissen von Kapitel 6 über die zweite Quantisierung kann man das Produkt $\hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{j\mathbf{q}}$ als *Teilchenzahloperator* interpretieren:

$$\hat{n}_{j\mathbf{q}} = \hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{j\mathbf{q}}. \quad (17.42)$$

Er gibt an, wieviele Quasiteilchen, welche wir *Phononen* nennen wollen, in einem Zustand sind, welcher durch einen Wellenzahlindex \mathbf{q} und durch den Zweigindex j gekennzeichnet ist. Aus (17.39) folgen die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} \left[\hat{b}_{j'\mathbf{q}'}^\dagger, \hat{b}_{j\mathbf{q}} \right] &= \left[\hat{b}_{j'\mathbf{q}'}^\dagger, \hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \right] = 0 \\ \left[\hat{b}_{j\mathbf{q}}, \hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \right] &= \delta_{j,j'} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}, \end{aligned} \quad (17.43)$$

welche die neuen Teilchen als *Bose-Teilchen* charakterisieren.

Definiert man den Vakuumzustand $|0\rangle$ des Systems aus der Wirkung des Operators $\hat{b}_{j\mathbf{q}}$ auf diesen Zustand, d.h., gilt

$$\hat{b}_{j\mathbf{q}} |0\rangle \stackrel{!}{=} 0, \quad (17.44)$$

so ist $\hat{b}_{j\mathbf{q}}$ ein *Vernichtungsoperator* eines Phonons mit dem Impuls \mathbf{q} im Schwingungszweig j . Demnach ist der Operator mit der Wirkung

$$\hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger |0\rangle = |1_{j\mathbf{q}}\rangle,$$

ein *Erzeugungsoperator* für ein Phonon (j, \mathbf{q}) . Ein Zustand, welcher durch n Phononen (j, \mathbf{q}) charakterisiert ist, kann dann durch n -fache Anwendung des Erzeugungsoperators auf den Vakuumzustand gewonnen werden:

$$|n_{j\mathbf{q}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{j\mathbf{q}}!}} \left(\hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \right)^n |0\rangle. \quad (17.45)$$

Die Gesamtenergie des Systems folgt schließlich unmittelbar aus der Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}\hat{H}|\psi\rangle &= \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar\omega_{j\mathbf{q}} \left(\hat{n}_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) |\psi\rangle \\ &= E|\psi\rangle \\ &= \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar\omega_{j\mathbf{q}} \left(n_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) |\psi\rangle\end{aligned}$$

oder

$$E = \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar\omega_{j\mathbf{q}} \left(n_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right). \quad (17.46)$$

Der Operator der Auslenkung eines Gitterions (n, α) ist nun mit Hilfe der Operatoren \hat{b} und \hat{b}^\dagger durch Vernichtung und Erzeugung von Phononen erklärbar. Hierzu formt man zunächst um⁴:

$$\begin{aligned}\hat{b}_{-\mathbf{q}j}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{-\mathbf{q}j}}} \left[\omega_{-\mathbf{q}j} \hat{Q}_j^\dagger(-\mathbf{q}) - i\hat{P}_j(-\mathbf{q}) \right] \\ \hat{b}_{\mathbf{q}j} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}} \left[\omega_{\mathbf{q}j} \hat{Q}_j(\mathbf{q}) + i\hat{P}_j^\dagger(\mathbf{q}) \right]\end{aligned}$$

Weiters folgt

$$\begin{aligned}\hat{b}_{j\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}j}^\dagger &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{j\mathbf{q}}}} \left[\omega_{\mathbf{q}j} \hat{Q}_j(\mathbf{q}) + i\hat{P}_j^\dagger(\mathbf{q}) + \omega_{j\mathbf{q}} \hat{Q}_j(\mathbf{q}) - i\hat{P}_j^\dagger(\mathbf{q}) \right] \\ &= \sqrt{\frac{2}{\hbar}} \omega_{\mathbf{q}j} \hat{Q}_j(\mathbf{q}).\end{aligned}$$

Daraus folgt durch Einsetzen in (17.31):

$$\hat{s}_{n\alpha i}(t) = \sum_{j,\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{N M_\alpha 2\omega_{j\mathbf{q}}}} c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) \left[\hat{b}_{\mathbf{q}j} + \hat{b}_{-\mathbf{q}j}^\dagger \right] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}. \quad (17.47)$$

Daraus erkennt man, daß die Auslenkung eines bestimmten Gitterions durch eine kollektive Erzeugung und Vernichtung von Phononen beschrieben werden kann.

⁴Neben den Relationen (17.33) gilt für die Phononenfrequenzen das Kramer'sche Theorem (1.62): $\omega_{-\mathbf{q},j} = \omega_{\mathbf{q},j}$.

17.4 Energieinhalt der Gitterschwingungen

Ich denke, es ist nun an der Zeit, das unterschiedliche Verhalten von (fermionischen) Elektronen und (bosonischen) Phononen im Zusammenhang mit ihrer „Besetzungs-Physik“ zu diskutieren. Der Einfachheit halber wollen wir dabei von nicht-wechselwirkenden Teilchen ausgehen.

Die Gesamtenergie einer Zahl wechselwirkungsfreier Blochelektronen in einem Kristall kann durch die Gleichung

$$E = \sum_j \sum_{\mathbf{q}}^{BZ} \epsilon_{j,\mathbf{q}} n_{j,\mathbf{q}} \quad (17.48)$$

beschrieben werden, wobei die $\epsilon_{j,\mathbf{q}}$ die Energieniveaus angeben, welche von den Elektronen besetzt werden können. Jedes Energieniveau gehört zu einem Energieband j und einem (diskreten!) Blochvektor \mathbf{q} in der ersten Brillouinzone. Jeder Zustand $|j, \mathbf{q}\rangle$ kann gemäß dem Pauliprinzip nur *keinmal* oder *einmal* besetzt werden, d.h., jede Besetzungszahl $n_{j,\mathbf{q}}$ kann nur die Werte 0 oder 1 haben.

Als wichtige Nebenbedingung gilt für den Elektronenfall, daß die Gesamtzahl N_e der Elektronen im Kristall unveränderlich ist⁵, wenn also gilt:

$$\sum_j \sum_{\mathbf{q}} n_{j,\mathbf{q}} \stackrel{!}{=} N_e. \quad (17.49)$$

Trotz der Tatsache, daß die Zahl der „Energieträger“ im Kristall beschränkt ist, kann die Gesamtenergie des Systems (zumindest theoretisch) beliebig hoch werden, weil ja die Elektronen *beliebig viele Energiebänder* zur Verfügung haben.

Nun ist aber bekannt, daß das Besetzungsmuster der Elektronen (zumindest im zeitlichen Mittel) nicht willkürlich ist, sondern von der absoluten Temperatur des Kristalls abhängt: die *mittleren* Besetzungszahlen $\bar{n}_{j,\mathbf{q}}$ gehorchen der Fermi-Dirac'schen Verteilungsfunktion

$$\bar{n}_{j,\mathbf{q}}(T) = \{\exp[(\epsilon_{j,\mathbf{q}} - \mu(T))/k_B T] + 1\}^{-1} \quad (17.50)$$

mit $\mu(T)$ als dem chemischen Potential des Elektronengases (s. Kapitel 2 dieses Skriptums).

Die Gesamtenergie des Elektronensystems als Funktion der Temperatur ergibt sich also gemäß den Gleichungen (17.48) und (17.50) zu

$$E(T) = \sum_j \sum_{\mathbf{q}}^{BZ} \epsilon_{j\mathbf{q}} \left[\frac{1}{\exp((\epsilon_{j\mathbf{q}} - \mu(T))/k_B T) + 1} \right], \quad (17.51)$$

⁵Das gilt natürlich nur dann, wenn die Elektronen den Kristall nicht verlassen können.

woraus für den Elektronen-Grundzustand für $T = 0$ K der bekannte Ausdruck

$$E(0) = E_0 = \sum_j \sum_{\mathbf{q}}^{BZ} \epsilon_{j,\mathbf{q}} \Theta(\epsilon_F - \epsilon_{j,\mathbf{q}}). \quad (17.52)$$

folgt, nämlich der lückenlos gefüllte Fermibereich mit der *surface energy* ϵ_F .

Die Gesamtenergie einer Zahl wechselwirkungsfreier Phononen in einem Kristallgitter gehorcht hingegen der Gleichung (17.46)

$$E = \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar \omega_{j\mathbf{q}} \left(n_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right), \quad (17.53)$$

wobei die $\omega_{j,\mathbf{q}}$ die Eigenschwingungs-Frequenzen eines „Schwingungsteilchens“ (Phonons) im j -ten Phononenband für den Blochvektor \mathbf{q} bedeuten. Die beiden wichtigsten Unterschiede zur Elektronenphysik bestehen nun darin, daß

- jeder Phononenzustand $|j, \mathbf{q} \rangle$ *beliebig oft* besetzt werden kann (keine Pauli-Einschränkung), und daß
- daher nicht die Gesamtzahl der Phononen beschränkt ist, sondern die Zahl der zur Verfügung stehenden Phononen-Zustände: wie Sie aus den vorhergehenden Abschnitten bereits wissen, gilt

$$\sum_j \sum_{\mathbf{q}} 1 \stackrel{!}{=} 3rN. \quad (17.54)$$

In diesem Fall ist eine (theoretisch!) beliebig hohe Gesamtenergie dadurch möglich, daß die endlich vielen Phononenbänder von immer mehr Phononen besetzt werden.

Bei einer bestimmten absoluten Temperatur T werden die zeitlich gemittelten phononischen Besetzungszahlen $\bar{n}_{j,\mathbf{q}}$ durch die Boseverteilung bestimmt:

$$\bar{n}_{j\mathbf{q}} = [\exp \{ \hbar \omega_{j\mathbf{q}} / (k_B T) \} - 1]^{-1}, \quad (17.55)$$

und unter Verwendung dieser Gleichung lautet die Gesamtenergie des schwingenden Systems bei der Temperatur T :

$$E(T) = \sum_j \sum_{\mathbf{q}}^{BZ} \hbar \omega_{j\mathbf{q}} \left[\frac{1}{\exp(\hbar \omega_{j\mathbf{q}} / k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right]. \quad (17.56)$$

Wie sehen hier die Grenzwerte für sehr kleine und sehr große Temperaturen aus?

Für $T = 0$ K *gibt es überhaupt keine Phononen*, und die Energie des Kristallgitters ergibt sich aus den Nullpunktsenergien aller - nicht angeregten - Oszillatoren:

$$E(0) = E_0 = \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar \omega_{j\mathbf{q}}}{2}. \quad (17.57)$$

In Grenzfall für hohe Temperaturen, also im Fall $k_B T \gg \hbar \omega_{j\mathbf{q}}$,⁶ ergibt sich aus Gleichung (17.57) durch Entwicklung der Exponentialfunktion der Ausdruck

$$E(T) \approx \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{j\mathbf{q}} \left[\frac{1}{1 + (\hbar \omega_{j\mathbf{q}}/k_B T) + \dots - 1} + \frac{1}{2} \right] = E_0 + 3rN \cdot k_B T : \quad (17.58)$$

Jeder der rN Oszillatoren trägt in erster Näherung in bezug auf jede der drei Raumkoordinaten zur Gesamtenergie den Energiebeitrag $k_B T$ bei (Gesetz von Dulong und Petit).

Unter Verwendung von

$$c_v \equiv \frac{dE(T)}{dT}$$

ergibt sich mittels (17.58) für die spezifische Wärme der bekannte Ausdruck

$$c_v = 3rNk_B, \quad (17.59)$$

d.h., c_v ist material- und temperatur-unabhängig; dieses Ergebnis für hohe Temperaturen ist experimentell gut bestätigt (s. Abb. 17.9).

Für kleine Temperaturen ergeben die Experimente starke Abweichungen vom Dulong-Petit-Gesetz: c_v wird mit abnehmender Temperatur kleiner mit dem Grenzverhalten

$$c_v(T = 0) = 0.$$

Die Ursache dafür sind *Quanteneffekte*, die im folgenden genauer untersucht werden.

⁶Wegen der endlichen Anzahl von Phononenbändern existieren solche Temperaturen.

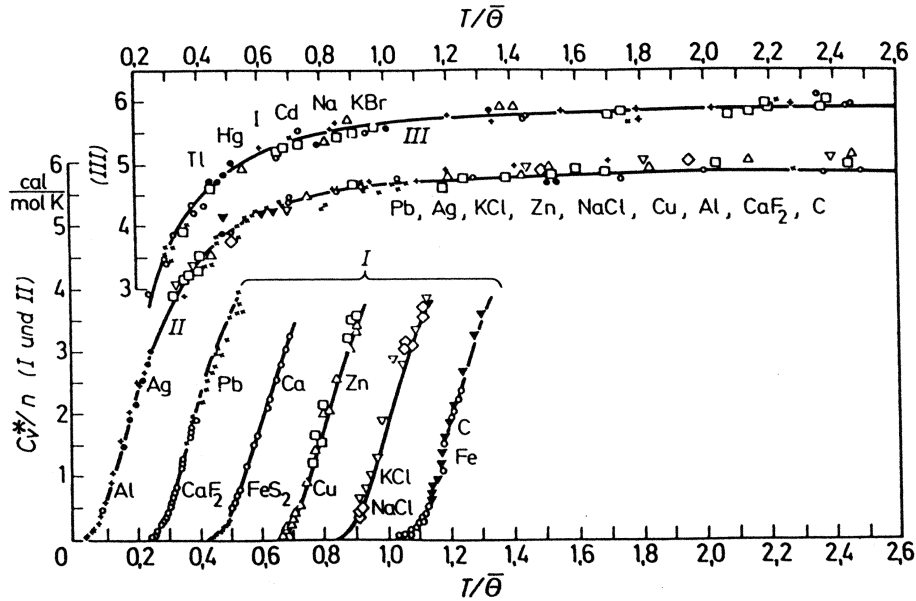


Abbildung 17.9: Verifizierung des Gesetzes von Dulong und Petit, sowie die experimentelle Prüfung der Debyeschen Theorie.

17.4.1 Die Phononen-Zustandsdichte

Ebenso wie man für die Elektronenzustände in einem kristallinen Festkörper eine *Zustandsdichte* $N(E)$ definieren kann [s. Kapitel 2 dieses Skriptums („Sommerfeld-Theorie“)], kann auch den phononischen Energiezuständen $\hbar\omega_{j\mathbf{q}}$ eine *Phononen-Zustandsdichte* $Z(\omega)$ zugeordnet werden.

Der Formelapparat ist natürlich den entsprechenden Gleichungen aus dem Kapitel 2 sehr ähnlich. Man geht wieder von einer Größe $\nu(\omega)$ aus, welche die Gesamtzahl aller (phononischen) Frequenzniveaus von Null bis zu einer Frequenz ω bedeutet:

$$\nu(\omega) = \sum_{j=1}^{3r} \sum_{\mathbf{q}}^{(BZ)} \Theta(\omega - \omega_{j\mathbf{q}}). \quad (17.60)$$

Der Zusammenhang zwischen dieser Funktion und der Zustandsdichte lautet

$$\nu(\omega) = \int_{\omega'}^{\omega} d\omega' Z(\omega') \quad (17.61)$$

bzw.

$$Z(\omega) = \frac{d}{d\omega} \nu(\omega). \quad (17.62)$$

Während meiner LV *theoretische Festkörperphysik* habe ich mittels einfacher Computer-Animationen an den zwei Beispielen Cu und Si gezeigt, wie man aus den entsprechenden Bandstrukturen mittels relativ simpler Algorithmen die Funktionen $\nu(\epsilon)$ und $N(\epsilon)$ gewinnen kann. Genau dieselben Algorithmen

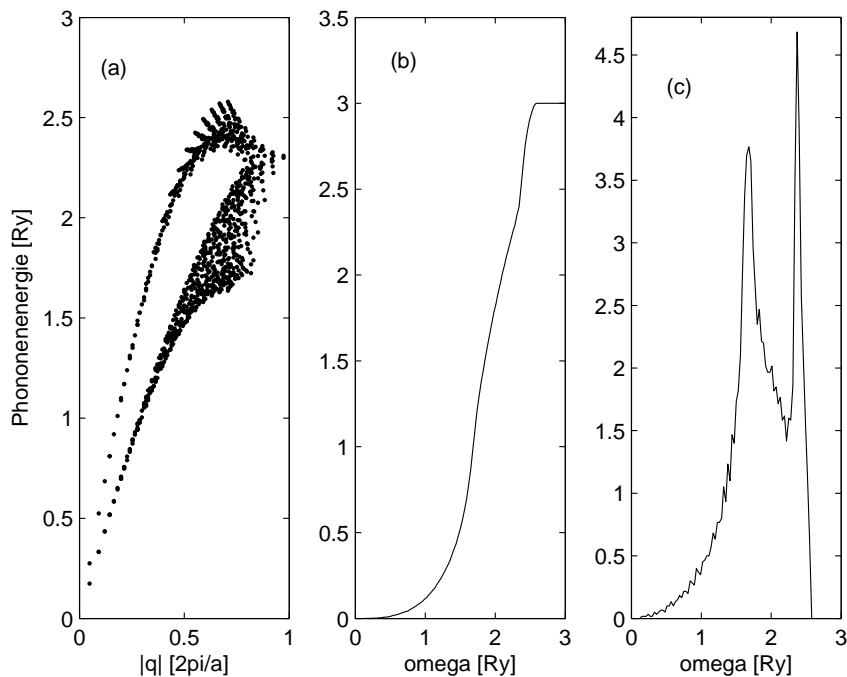


Abbildung 17.10: Numerische Berechnung der phononischen Zustandsdichte $Z(\omega)$ für einen bcc-Kristall. Parameter: Verhältnis der Kraftkonstanten zwischen übernächsten und nächsten Nachbarn $\gamma_2 : \gamma_1 = 0.5$. (a) Die „aufsummierte“ Bandstruktur, (b) die Funktion $\nu(\omega)$, (c) die Zustandsdichte $Z(\omega)$.

führen auch beim entsprechenden Phononen-Problem zum Ziel. Dies ist in den Abbildungen 17.10 a-c für das Schwingungsproblem eines bcc-Kristalls dargestellt.

Vor einer Diskussion dieser Ergebnisse soll nun die Frage erörtert werden, wie weit man derartige Rechnungen *analytisch* durchführen kann. Die folgenden Ausführungen basieren auf Arbeiten von A. Einstein und dem holländischen Physiker P. Debye⁷.

Unter der Annahme, daß die 3 akustischen und die $3(r-1)$ optischen Phononenbänder für den gesamten \mathbf{q} -Bereich klar separiert sind (also nirgends *band crossings* zwischen diesen Bandtypen stattfinden, gilt

$$\nu(\omega) = \underbrace{\sum_{j=1}^3 \sum_{\mathbf{q}}^{(BZ)} \Theta(\omega - \omega_{j\mathbf{q}})}_{\nu_{\text{akustisch}}(\omega)} + \underbrace{\sum_{j=4}^{3r} \sum_{\mathbf{q}}^{(BZ)} \Theta(\omega - \omega_{j\mathbf{q}})}_{\nu_{\text{optisch}}(\omega)}. \quad (17.63)$$

Für die entsprechenden Zustandsdichten gilt natürlich, daß ihre Integrationen über ω die Zahl der in den jeweiligen Bändern enthaltenen Phononenzustände

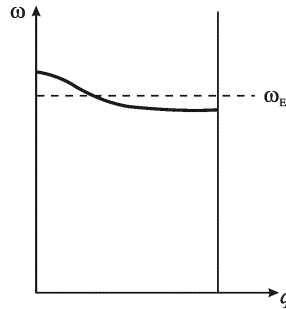
⁷Peter Debye (1884-1966), Nobelpreis für Chemie 1936 ... *for his contributions to the study of molecular structure.*

ergeben muß:

$$\int d\omega Z_{akustisch}(\omega) \stackrel{!}{=} 3N \quad \text{bzw.} \quad \int d\omega Z_{optisch}(\omega) \stackrel{!}{=} 3(r-1)N. \quad (17.64)$$

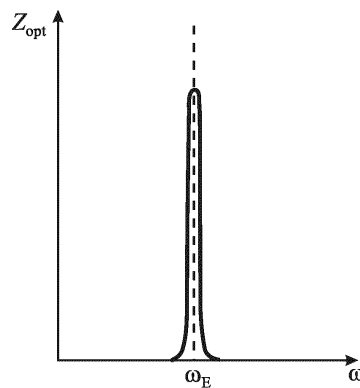
17.4.2 Einstein-Näherung für optische Phononen

Für die meist sehr flachen Bänder der optischen Phononen liegt es nahe, dem Vorschlag von A. Einstein zu folgen und diese durch eine einzige Frequenz ω_E zu repräsentieren:



D.h.: die Zustandsdichte ist Null für $\omega \neq \omega_E$ und ∞ groß für $\omega = \omega_E$. Die Erfüllung der Bedingung (17.64) ist gegeben durch

$$Z_{optisch}(\omega) \approx 3(r-1)N \cdot \delta(\omega - \omega_E), \quad (17.65)$$



wobei der 'Einstein-Frequenz' ω_E eine entsprechende 'Einstein-Temperatur' Θ_E zugeordnet werden kann:

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}. \quad (17.66)$$

17.4.3 Debye-Näherung für akustische Phononen

Wenn man sich die 3 akustischen Phononenbänder verschiedener Materialien ansieht, so fallen - wie bereits erwähnt - die beiden folgenden Aspekte auf:

- Alle akustischen Bänder starten mit der Frequenz $\omega = 0$.

- Alle akustischen Bänder zeigen für kleine $|\mathbf{q}|$ ⁸ eine lineare Dispersion, d.h.

$$\omega_{j\mathbf{q}}^{\text{akustisch}} \approx s_j |\mathbf{q}| \quad \text{für } |\mathbf{q}| < q_{BZ}. \quad (17.67)$$

Die Steigung⁹ s_j ist i.a. für die drei akustischen Bänder ($j=1,2,3$) verschieden.

P. Debye hat nun vorgeschlagen, die obigen Aussagen *approximativ* zu verallgemeinern, und zwar in folgender Weise:

1. Die lineare Dispersion gilt innerhalb der gesamten Brillouinzone, wobei für alle drei akustischen Bänder und für alle Richtungen im q -Raum nur eine (mittlere) Schallgeschwindigkeit gilt:

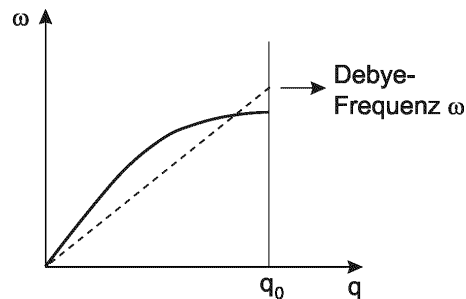
$$\omega_{j,\mathbf{q}} \approx s |\mathbf{q}|. \quad (17.68)$$

2. Die Brillouinzone mit ihrer bisweilen komplizierten Oberfläche wird durch die *volumsgleiche Kugel* mit dem Radius q_0 ersetzt:

$$V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \stackrel{!}{=} \frac{4\pi q_0^3}{3} \quad \text{mit } \Omega = N \Omega_0$$

ergibt

$$q_0 = \left(6\pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{1/3}. \quad (17.69)$$



Die im obigen Diagramm definierte „Debye-Frequenz“ ist durch den Ausdruck

$$\omega_D = s q_0 = \left(6\pi^2 s^3 \frac{N}{\Omega} \right)^{1/3} \quad (17.70)$$

gegeben, woraus die 'Debye-Temperatur' Θ_D

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \quad (17.71)$$

⁸In Vergleich mit der Größe der Brillouinzone.

⁹Wie Sie sofort erkennen, hat s die Einheit einer Geschwindigkeit, die man physikalisch als die Ausbreitungsgeschwindigkeit der jeweiligen transversalen oder longitudinalen Schallwelle interpretieren kann.

folgt.

Nach all diesen Vorarbeiten ist es nun nicht mehr schwierig, die phononische Zustandsdichte *nach der Debye'schen Näherung* $Z_D(\omega)$ zu berechnen:

Ausgehend von der entsprechenden Gleichung für die Funktion $\nu(\omega)$

$$\nu_D(\omega) = 3 \sum_{\mathbf{q}}^{BZ\text{-Kugel}} \Theta(\omega - sq) = 3 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} 4\pi \int_{q=0}^{q_0} dq q^2 \Theta(\omega - sq)$$

bzw.

$$\nu_D(\omega) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \left[\text{Min} \left(q_0, \frac{\omega}{s} \right) \right]^3 \quad (17.72)$$

führt die Ableitung dieser Gleichung nach ω unmittelbar zur „Debye'schen Zustandsdichte“

$$Z_{akustisch}(\omega) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \frac{3\omega^2}{s^3} \Theta(sq_0 - \omega). \quad (17.73)$$

Wenn man diese Zustandsdichte über alle Frequenzen ω integriert, ergibt sich

$$\int_{\omega=0}^{\infty} d\omega Z_{akustisch}(\omega) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \frac{3}{s^3} \int_0^{q_0 s} d\omega \omega^2 = 3N,$$

d.h. die Debye'sche Formel erfüllt exakt die Bedingung (17.64) für die 3 akustischen Phononenbänder.

Nutzen der Näherungen von Einstein und Debye

Wenn Sie die vorangegangenen Abschnitte über die Berechnung der phononischen Zustandsdichte $Z(\omega)$ kritisch betrachten, so werden Sie vermutlich den folgenden Einwand erheben: *Was haben die Näherungsformeln von Einstein (für die optischen Phononen) bzw. von Debye (für die akustischen Phononen) für einen Sinn, wenn es - wie in der Abb. 17.10 dokumentiert - kein großes numerisches Problem ist, die Funktion $Z(\omega)$ direkt aus den theoretisch ermittelten phononischen Bandstrukturen zu berechnen?*

Dieser Einwand wiegt umso schwerer, als es in sehr vielen Fällen praktisch unmöglich ist, z. B. die 3 akustischen Bänder mit ihrer oft beträchtlich unterschiedlichen Dispersion für die longitudinalen und transversalen Zweige sowie ihrer großen Anisotropie bzgl. der Richtung des \mathbf{q} -Vektors durch eine Schallgeschwindigkeit s zu beschreiben, wie es die Debye'sche Theorie verlangt. Darüber hinaus ist der lineare Dispersionsansatz für $|\mathbf{q}| \rightarrow BZ$ oft eine sehr schlechte Näherung.

Sehen Sie sich von diesem Gesichtspunkt aus noch einmal die Phononen-Bandstrukturen für CsCl (Abb. 17.6) oder für Al (Abb. 17.7) bzw. für Si (Abb. 17.8) an.

Die folgende Abb. 17.11 zeigt die Zustandsdichte $Z(\omega)$ für Si, wobei die volle Kurve direkt aus der Bandstruktur Abb. 17.8 ermittelt wurde. Die strichliert gezeichnete Debye-„Näherung“ wurde für eine mittlere Schallgeschwindigkeit der akustischen Phononen von $s = 1167 \text{ m/s}$ berechnet, was einer Debye-Frequenz von $13.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ entspricht.

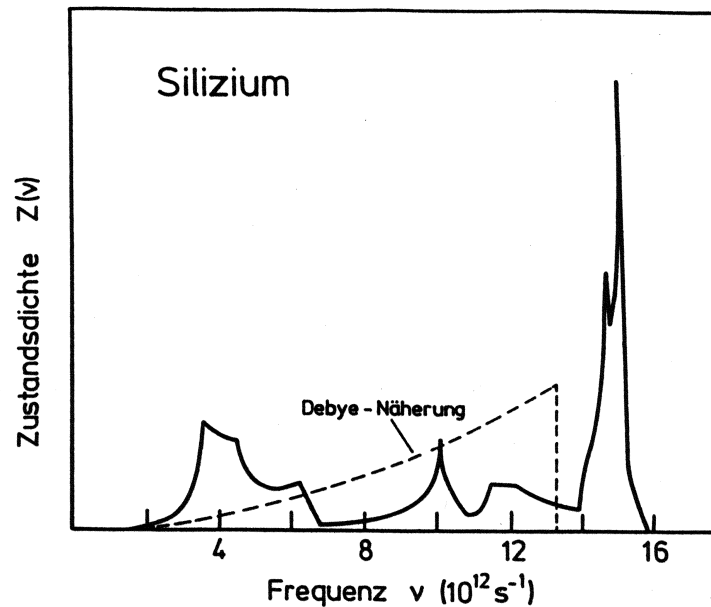


Abbildung 17.11: Phononen-Zustandsdichte in Silizium.

Es ist offensichtlich, daß die Debye-Kurve mit der Realität wenig zu tun hat.

Die analytischen Näherungen $Z_{optisch}(\omega)$ [Glg. (17.65)] und $Z_{akustisch}(\omega)$ [Glg. (17.73)] haben aber einen Vorteil, auf Grund dessen es sich lohnt, sich mit Ihnen zu beschäftigen: mit ihrer Hilfe ist es möglich, wichtige Größen wie die Gesamtenergie des oszillierenden Gitters bzw. die daraus ableitbare spezifische Wärme analytisch zu behandeln. Dies soll im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

17.4.4 Die spezifische Wärme der Phononen

Die Kenntnis der Zustandsdichte im Falle der akustischen (17.73) bzw. der optischen Phononen (17.65) ermöglicht nun eine relativ einfache Berechnung der Gesamtenergie der Gitterschwingungen bzw. der entsprechenden spezifischen Wärme.

Es ist unmittelbar einsichtig, daß es die Zustandsdichte ermöglicht, die „Gesamtenergie minus Nullpunktsenergie“ gemäß Glg. (17.56) über ein ω -Integral

auszudrücken:

$$E(T) - E_0 = \sum_j \sum_{\mathbf{q}}^{(BZ)} \frac{\hbar\omega_{j\mathbf{q}}}{\exp(\hbar\omega_{j\mathbf{q}}/k_B T) - 1} = \int_{\omega=0}^{\infty} d\omega \frac{\hbar\omega Z(\omega)}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (17.74)$$

Aus dieser Gleichung erhält man unmittelbar für die optischen Phononenbänder in der Einstein-Näherung

$$[E(T) - E_0]_{\text{optisch}} = 3(r-1)N\hbar \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega \delta(\omega - \omega_E)}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} = \frac{3(r-1)N\hbar\omega_E}{\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1}. \quad (17.75)$$

Daraus folgt die *spezifische Wärme eines Festkörpers in der Einsteinschen Näherung* als

$$c_v^E \equiv \frac{dE_E}{dT} = 3(r-1)Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (17.76)$$

mit den Grenzfällen

$$T \rightarrow \infty \quad c_v^E = 3(r-1)Nk_B,$$

(also wieder Dulong-Petit) sowie

$$T \rightarrow 0 \quad c_v^E = 3(r-1)Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\Theta_E/T}. \quad (17.77)$$

Die entsprechende Rechnung für die akustischen Phononen in der Debye-Näherung ergibt unter Verwendung der Gleichungen (17.73) und (17.74)

$$[E(T) - E_0]_{\text{akustisch}} = 3 \frac{\hbar\Omega}{2\pi^2 s^3} \int_0^{s q_0} d\omega \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (17.78)$$

Die folgenden Rechenschritte sind elementar (Transformation der Integrationsvariablen $\hbar\omega/(k_B T) \rightarrow x$) ergibt das Resultat

$$[E(T) - E_0]_{\text{akustisch}} = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_{x=0}^{\Theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (17.79)$$

Daraus folgt (wieder nach einiger Rechenarbeit) die *spezifische Wärme eines Festkörpers in der Debyeschen Näherung* als

$$c_v^D \equiv \frac{dE_D}{dT} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_{x=0}^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (17.80)$$

Als Grenzfälle dieser Gleichung für hohe Temperaturen ($T \rightarrow \infty$) ergibt sich

$$c_v^D = 3Nk_B,$$

also abermals Dulong-Petit'sche Gesetz, und für kleine Temperaturen ($T \rightarrow 0$) erhält man

$$c_v^D = \frac{12}{5}\pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \quad (17.81)$$

17.4.5 Diskussion der Ergebnisse

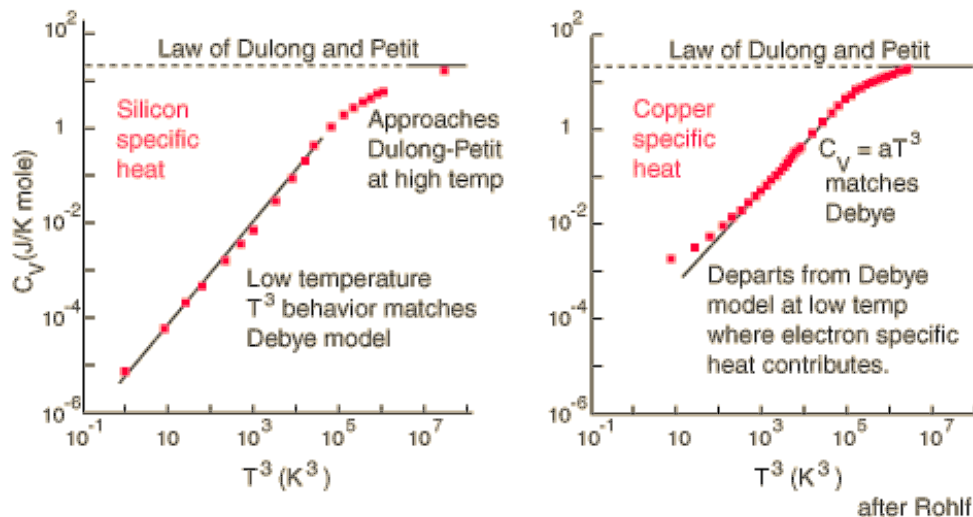
Die Näherungsformel für die spezifische Wärme akustischer Phononen nach der Theorie von Debye hält einer experimentellen Überprüfung durchaus stand: dies wird durch die Abb. 17.9 eindrucksvoll dokumentiert, und auch die folgende Abbildung, in der ein Vergleich der Kurven c_v^D mit experimentellen Werten für Silizium und Kupfer gezeigt wird.

Auch bei Festkörpern, welche mehr als 1 Atom pro Einheitszelle aufweisen (und bei denen es daher akustische und optische Phononenzweige gibt), werden für kleine Temperaturen hauptsächlich die niederenergetischen Teile der akustischen Schwingungszustände angeregt sein. Es ist daher klar, daß das Wärmeverhalten aller kristallinen Festkörper für $T \rightarrow 0K$ besser durch die Debye-Kurve ($c_v^D \propto T^3$) als durch die Einstein-Kurve beschrieben wird. Diese Interpretation wird durch das Experiment voll bestätigt.

Zum Abschluß soll hier daran erinnert werden, daß das Ionengitter eines Metalles nur einen Beitrag zur gesamten spezifischen Wärme liefert; ein weiterer Beitrag kommt von Elektronengas (lt. Skriptum *Theoretische Festkörperphysik*, Kap. 2.6.2):

$$c_v(T) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{k_B^2 \sqrt{E_F}}{6} T. \quad (17.82)$$

D.h.: für sehr kleine Temperaturen dominiert der 'Elektronenterm' ($\propto T$), für mittlere Temperaturen dominiert der Phononenterm ($\propto T^3$):



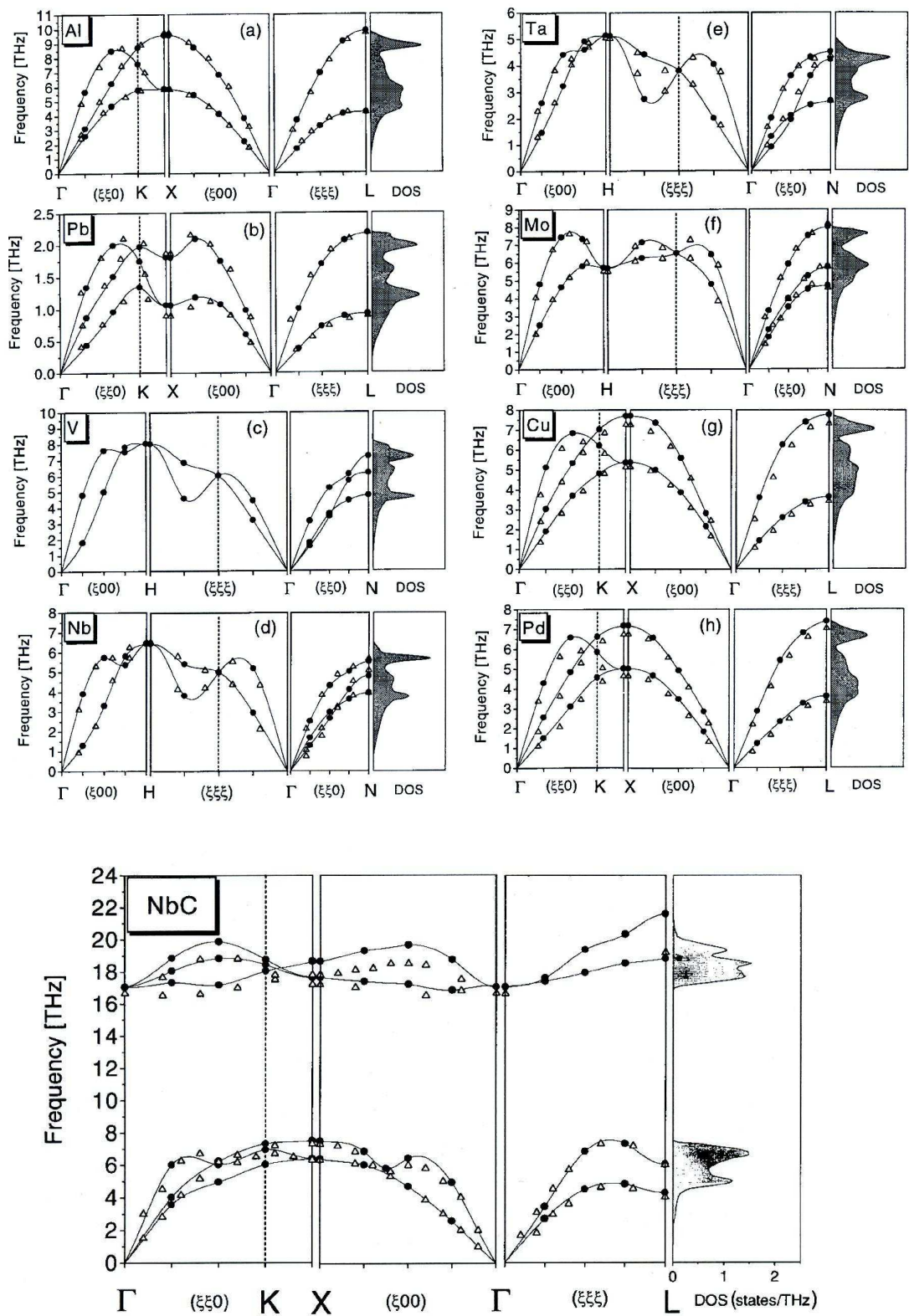


Abbildung 17.12: Berechnete und per Neutronen-Streuxperimente gemessene Phononen-Dispersion. S.Y. Savrasov (1996).

17.5 Anhang: Die Hamiltonfunktion als Funktion kollektiver Parameter

Ausgehend von den Gleichungen für die Hamiltonfunktion eines schwingenden Gitters (17.30)

$$H = T + W = \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \left(\frac{ds_{n\alpha i}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'}.$$

und dem Ausdruck (17.31) für die Auslenkung des $(n\alpha)$ -ten Ions entlang der kartesischen Koordinatenrichtung i

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{N} M_\alpha} \sum_{j, \mathbf{q}} Q_j(\mathbf{q}, t) c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n}$$

soll nun die Hamiltonfunktion als Funktion der *kollektiven* Auslenkungen $Q_j(\mathbf{q}, t)$ dargestellt werden.

Setzt man die $s_{n\alpha i}(t)$ in den Anteil T (kinetische Energie) der Hamiltonfunktion ein, so erhält man

$$\begin{aligned} T &= \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \left(\frac{ds_{n\alpha i}}{dt} \right)^2 = \\ &= \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \sum_{j, \mathbf{q}} \sum_{j', \mathbf{q}'} \frac{1}{NM_\alpha} \frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_{j'}(\mathbf{q}', t)}{\partial t} c_{\alpha i}^{*(j)}(\mathbf{q}) c_{\alpha i}^{(j')}(\mathbf{q}') e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_n} \\ &= \sum_{\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \sum_{j, \mathbf{q}} \sum_{j', \mathbf{q}'} \frac{1}{NM_\alpha} N \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_{j'}(\mathbf{q}', t)}{\partial t} c_{\alpha i}^{*(j)} c_{\alpha i}^{(j')} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{jj'} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_{j'}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \sum_{\alpha i} c_{\alpha i}^{*(j)} c_{\alpha i}^{(j')} \end{aligned}$$

bzw.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{j, \mathbf{q}} \frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t},$$

wobei der Übergang von der vorletzten zur letzten Gleichung unter Verwendung der Orthogonalitätsrelation (17.16) der Eigenvektoren \mathbf{c}^j erfolgt.

Für den Anteil W (potentielle Energie) ergibt sich

$$\begin{aligned} 2W &= \sum_{n\alpha i} \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} \frac{1}{N\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \sum_{j\mathbf{q}} \sum_{j'\mathbf{q}'} Q_j(\mathbf{q}, t) Q_{j'}(\mathbf{q}', t) \\ &\quad \times c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) c_{\alpha' i'}^{(j')} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{n'}}. \end{aligned}$$

Die beiden Exponentialterme können in der Form

$$e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{n'}} = e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{R}_{n'} - \mathbf{R}_n)}$$

geschrieben werden, was eine Umformung des potentiellen Energie-Ausdrucks in

$$2W = \sum_{\rho} \sum_{\alpha i} \sum_{\alpha' i'} \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{R}_{\rho}) \frac{1}{N\sqrt{M_{\alpha}M_{\alpha'}}} \sum_{j\mathbf{q}} \sum_{j'\mathbf{q}'} Q_j(\mathbf{q}, t) Q_{j'}(\mathbf{q}', t) \\ \times \underline{c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) c_{\alpha' i'}^{(j')}(\mathbf{q}') e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{\rho}}} \underbrace{\sum_n e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_n}}_{=N\delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}}$$

ermöglicht. Weiters erhält man

$$2W = \sum_{\alpha i} \sum_{\rho\alpha' i'} \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{R}_{\rho}) \frac{1}{N\sqrt{M_{\alpha}M_{\alpha'}}} \sum_{jj'\mathbf{q}'} Q_j(-\mathbf{q}', t) Q_{j'}(\mathbf{q}', t) \\ \times \underline{c_{\alpha i}^{(j)}(-\mathbf{q}') c_{\alpha' i'}^{(j')}(\mathbf{q}') e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{\rho}}}.$$

Die unterstrichenen Teile der obigen Gleichung entsprechen der linken Seite der Gleichung (17.12) und sind demnach äquivalent mit

$$\omega_{j'}^2(\mathbf{q}') c_{\alpha i}^{(j')}(\mathbf{q}'),$$

was zu

$$2W = \sum_{\alpha i} \sum_{jj'\mathbf{q}'} Q_j(-\mathbf{q}', t) Q_{j'}(\mathbf{q}', t) \underbrace{\sum_{\alpha i} c_{\alpha i}^{(j)}(-\mathbf{q}') c_{\alpha i}^{(j')}(\mathbf{q}')}_{=\delta_{j,j'}} \omega_{j'}^2(\mathbf{q}')$$

führt. Berücksichtigt man abschließend noch die Eigenschaft (17.33)

$$Q_j(-\mathbf{q}', t) = Q_j^*(\mathbf{q}', t),$$

so erhält man für den Anteil der potentiellen Energie an der Hamiltonfunktion das Ergebnis

$$W = \frac{1}{2} \sum_j \sum_{\mathbf{q}} Q_j^*(\mathbf{q}, t) Q_j(\mathbf{q}, t) \omega_j^2(\mathbf{q}).$$

Das Endergebnis (17.35) ergibt sich durch Addition der Anteile der kinetischen und der potentiellen Energie zu

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j,\mathbf{q}} \left[\frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t} + \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}, t) Q_j(\mathbf{q}, t) \right].$$