3.4. Phononen

<u>Ziel</u>: Quantisierung der Gitterschwingung

allg. Lösung der klass. Schwingungsgln. mit Normalkoord. Q_j:

$$X_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{NM_\alpha}} \sum_{j=1}^{3s} \sum_{\underline{q}} \underbrace{Q_j(q,t)}_{u_j(q)\,e^{-i\omega_j(q)t}} \underbrace{c_{\alpha i}^{(j)}(q)}_{\text{normierte Eigenvektoren}} e^{i\underline{q}\underline{R}_n}$$

Umformung der Hamiltonfkt mit Hilfe von

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')\underline{R}_n} = \delta_{\underline{q}q'}$$

und $c_{\alpha i}^{*(j)}(\underline{q})\, Q_j^*(q,t) = c_{\alpha i}^{(j)}(-q)\, Q_j(-q,t)$ (da $X_{n\alpha}$: reell)

(erfüllt durch $c^*_{\alpha i}(q) = c_{\alpha i}(-\underline{q})$

$Q_j^*(q,t) = Q_j(-\underline{q},t)$ komplex zugelassen)

sowie

$$\sum_{\alpha i} c_{\alpha i}^{*(j)}(q)\, c_{\alpha i}^{(j')}(q) = \delta_{jj'}$$ (Orthogonalität der Eigenmoden)

ergibt mit $P_j(q,t) = \dot{Q}_j(q,t) = \dfrac{\partial L}{\partial \dot{Q}_j^*(q,t)}$

$$\boxed{H = \frac{1}{2} \sum_{jq} \left[P_j^*(q,t) P_j(q,t) + \omega_j^2(q) Q_j^*(q,t) Q_j(q,t) \right]}$$

entkoppelt in 3sN harm. Oszillatoren

$$\left(\ddot{Q}_j + \omega_j^2 Q_j = 0 \right)$$

Quantisierung:

$P_j, Q_j \longrightarrow$ Operatoren mit $\left[P_j(q), Q_{j'}(q') \right] = \frac{\hbar}{i} \delta_{qq'} \delta_{jj'}$

$H \longrightarrow$ Hamiltonoperator

Energieeigenwerte: $$E = \sum_{j=1}^{3s} \sum_{q} \hbar \omega_j(q) \left(n_j(q) + \frac{1}{2} \right)$$

$n_j(q) = 0, 1, 2 \dots$

Besetzungszahldarstellung

$$b^+_{jq} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{jq}}} \left(\omega_{jq} Q^+_{jq} - i P_{jq} \right)$$

$$b_{jq} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{jq}}} \left(\omega_{jq} Q_{jq} + i P^+_{jq} \right)$$

$$\Rightarrow \quad H = \sum_{jq} \hbar\omega_{jq} \left(\underbrace{b^+_{jq}\, b_{jq}}_{\hat{n}_{jq}} + \frac{1}{2} \right)$$

Vertauschungsrelationen

$$[b_{jq}, b^+_{j'q'}] = \delta_{jj'}\, \delta_{qq'}$$

$$[b_{jq}, b_{j'q'}] = 0$$

$$[b^+_{jq}, b^+_{j'q'}] = 0$$

Besetzungszahloperator $\hat{n}_{jq} = b^+_{jq}\, b_{jq}$

b^+_{jq} : Erzeugungsoperator eines Phonons der Energie $\hbar\omega_{jq}$

b_{jq} : Vernichtungsoperator " " "

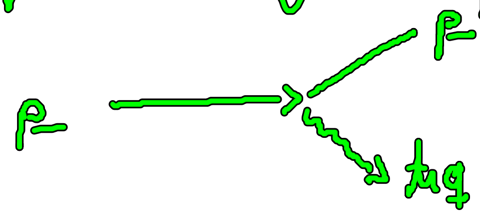
$\hat{n}_{jq}$: Teilchenzahloperator

Quantisierten Kollektivschwingungen : Phononen
("Quasiteilchen" als elementare Anregungen des Festkörpers)

- $\hat{H}$ beschreibt ein wechselwirkungsfreies Phononengas.
- Phononen sind Bosonen : jeder Einteilchen Zustand (j, q) kann mit beliebig vielen (ununterscheidbaren) Phononen besetzt sein.

Quasiimpuls der Phononen: $\hbar q$ (ist nur bis auf $\underline{G}$ definiert, da $\hbar\omega_{jq}$ periodisch in $\underline{q}$)

• Quasiimpulserhaltung bei Streuprozessen



$$\boxed{\underline{p}' - \underline{p} \pm \hbar q + \hbar \underline{G} = 0}$$

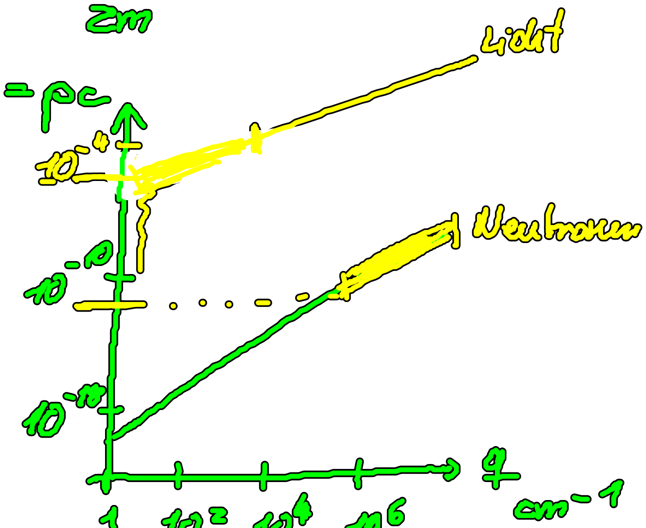
folgt aus Translationssymm.

• Phononenspektroskopie

– Bestimmung der Dispersionsrelation durch inelast. Streuung von Phononen mit Licht- oder Materiewellen:

– Neutronenstreuung $E = \frac{p^2}{2m}$

– Lichtstreuung $E = pc$



$$\boxed{\begin{aligned} E' &= E + \hbar\omega_j(q) \\ \underline{p}' &= \underline{p} + \hbar q + \hbar \underline{G} \end{aligned}}$$

1-Phonon-Streuung

Lichtstreuung:
- Rayleigh-Streuung (elast.)
- Raman-Streuung (inelast: opt. Phononen)
- Brillouin-Streuung (inelast: akt. Phononen)

3.5. Thermische Eigenschaften des Gitters

- Die <u>Besetzung</u> der einzelnen Moden der Dispersionsrelation mit Phononen hängt im thermodynamischen GG von der Temperatur T ab

z.B. Wärmebad der Temp. T kann der Kristall selbst

<u>kanonische Verteilung</u>

<u>klassisch</u>: Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(q,p) = Z^{-1} e^{-\beta H(q,p)}$

$\xi = (q,p)$ Mikrozustände $\in$ Phasenraum Γ (6N-dim)

$H(q,p)$ Hamiltonfkt.

$\beta = \frac{1}{kT}$ zur Energie konjug. intensive Parameter

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int_\Gamma e^{-\beta H(q,p)} \underbrace{d^{3N}p \, d^{3N}q}_{d\xi}$$ Zustandssumme (aus Normierung $\int \varrho \, d\xi = 1$)

$$U = \langle H \rangle \equiv \int_\Gamma \varrho(p,q) H(p,q) \, d\xi$$ Innere Energie (makroskop. Observable)

= therm. Mittelwert der mikroskop. Energie

<u>quantenmechanisch</u>: statistischer Operator eines Gemenges

$$\hat{\varrho} = Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}}$$ (kan. Verteilung)

gemischter Zustand ist inkohärente Überlagerung reiner Zustand: $\hat{\varrho} = \sum_\alpha p_\alpha |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha|$

Wahrsch. für Zustand $|\psi_\alpha\rangle$

$\hat{H}$ Hamiltonoperator

$$Z = \mathrm{Sp}\left(e^{-\beta \hat{H}}\right) = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle$$
$$= \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$$U = \langle H \rangle = \mathrm{Sp}(\hat{\varrho}\hat{H}) = \sum_n \langle n | \hat{\varrho}\hat{H} | n \rangle$$
$$= \sum_n p_n E_n$$

$$\sum_n p_n = 1 = \mathrm{Sp}\,\hat{\varrho}$$

$p_n = \langle n | \hat{\varrho} | n \rangle$
Wahrscheinlichkeit für Energiemesswert E_n

Anwendung auf Phononen

kanon. Verteilung für eine Mode ω:

Wahrscheinlichkeit für $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$:

$$p_n = \langle n | \hat{\varrho} | n \rangle = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega \cdot n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega \cdot n}}$$

Mit $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ folgt $p_n = e^{-\beta\hbar\omega n}\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)$

Mittlere Energie eines Oszillators:

$$U = \langle H \rangle = \sum_n p_n E_n = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n}\, \hbar\omega n \left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right) + \underbrace{\sum_n p_n}_{1} \frac{\hbar\omega}{2}$$

Mit $\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = x \frac{d}{dx}\left(\sum_n x^n\right)$

$$= \frac{x}{(1-x)^2} \qquad \text{wobei } x = e^{-\beta\hbar\omega}$$

$$U = \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} + \frac{\hbar\omega}{2} = \underbrace{\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}}_{\xrightarrow{T\to 0}\ 0,\ \beta\to\infty} + \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2}}_{\text{Nullpunktsenergie}}$$

Mittlere Zahl von Phononen in der Mode ω:

$$\langle \hat{n} \rangle = \mathrm{Sp}(\hat{\varrho}\hat{n}) = \sum_n \langle n | \hat{\varrho}\hat{n} | n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} p_n n$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta\hbar\omega n}\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

$$\langle \hat{n} \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

In der Mode ω_{jq} explizit:

$$\boxed{\langle \hat{n}_{jq} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{jq}}{kT}} - 1}}$$

Bose-Einstein Verteilung

- gesamte innere Energie der Phononen bei Temp. T:

$$U(T) = \sum_{jq} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{jq}}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{jq} = \sum_{jq} \frac{1}{2}\hbar\omega_{jq} \coth \frac{\hbar\omega_{jq}}{2kT}$$

- spezifische Wärme

$$c_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \right)$$

(V: Bezugsvolumen z.B. Grundgesetz)

Grenzfälle

a) Hohe Temperatur : $kT \gg \hbar\omega_j$

$$U \approx \sum_{jq} \left(\frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega_{jq}}{kT} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{jq}$$

$$= \sum_{jq} \left(\frac{kT}{\hbar\omega_{jq}} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{jq} \approx \sum_{jq} kT = 3sNkT$$

(3kT pro Gitterion)

Jeder der 3sN Oszillatoren trägt kT zur Gesamtenergie bei

klass. Grenzfall:
$$c_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3\,\overbrace{\frac{sN}{V}}^{\text{Ionendichte des Kristalls}}\,k$$

$$\left(c_V = 3N_A k = 3R \text{ bezogen auf ein Mol}\right)$$

(Dulong-Petitsches Gesetz)

Bem.: Experimentell wird meist $c_p = T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_p$

wobei $c_p/c_V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)\Big|_T \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)\Big|_S = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} > 1$

aber in Festkörpern gilt $c_p \approx c_V$ (≠ Gasen)