

Kondensierte Materie

- grundlegendes Verständnis der Eigenschaften aller Materialien
 - Quantenmechanik von Vielteilchensystemen mit VW
 - atomare Eigenschaften
 - räumliche Anordnung
 - Bindungsmechanismen
- } Eigenschaften der kondensierten Materie

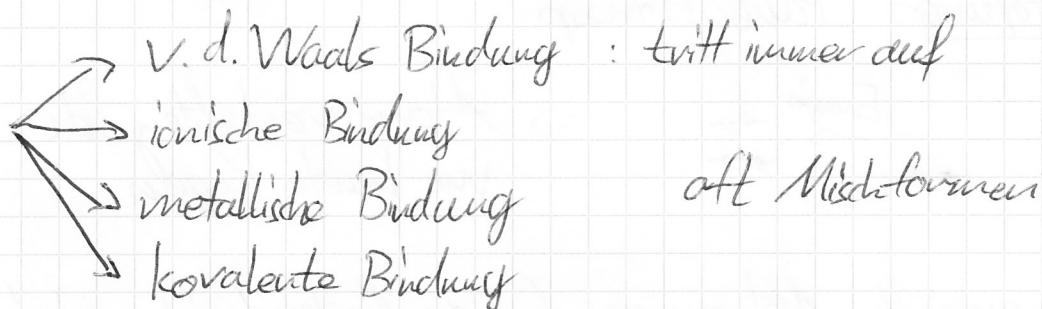
- übergreifende Konzepte
- mikroskopische und phänomenologische Modelle
- kollektive Anregungen

1. Bindungskräfte

basieren alle auf Coulomb-VW zwischen Kernen und Elektronen.

trotzdem: sehr verschiedene Bindungsmechanismen

→ Valenzelektronenkonfiguration



Besonderheit: Wasserstoffbrückenbindung

- weitgehend ionischer Charakter

- wichtig vor allem bei organischen Substanzen

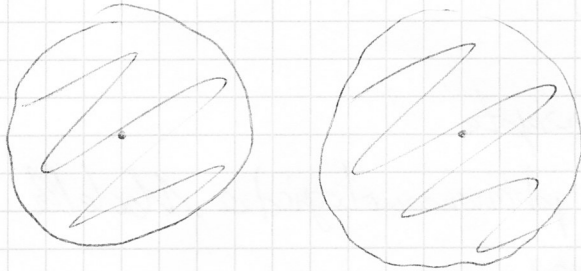
Bindungsenergie (Gitterenergie)

$$\Delta E_B(T=0) = E_{FK} - \bar{E}_{A, \text{Moleküle}}$$

1.1. Van der Waals Bindung

- Edelgaskristalle
- Molekulkristalle

Betrachte zwei (neutrale) Atome mit kegelsymmetrischer Ladungsverteilung



- kein permanentes Dipolmoment
- aber Ladungsfluktuationen
- ⇒ momentanes Dipolmoment

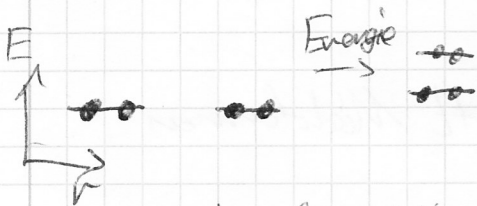
$$p_1 \rightarrow E \propto \frac{p_1}{r^3}$$
$$p_2 \propto E \propto \frac{p_1}{r^3}$$

$$\rightarrow \psi(r) \propto \frac{p_1 \cdot p_2}{r^3} \propto \frac{p_1^2}{r^6}$$

$$\psi(r) = - \frac{B}{r^6} \leftarrow \text{positiv, Polarisierbarkeit der Atome}$$

↑ QM Störungsrechnung

Abstoßung: Pauli Prinzip



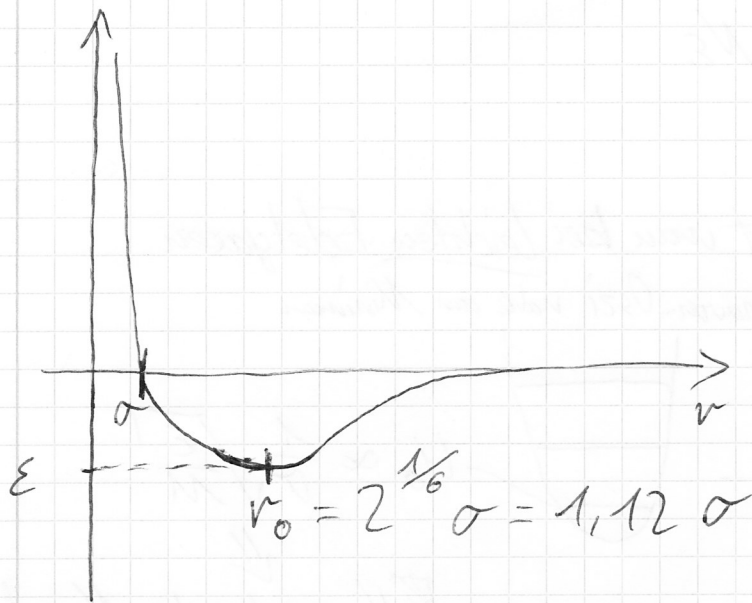
⇒ Atome verhalten sich wie harte Kugeln

empirische Näherungen für die Abstandsabhängigkeit

- Lennard-Jones $\psi(r) = \frac{A}{r^{12}}$
- Born-Mayer $\psi(r) = A' e^{-r/r_0}$

Edelgase: Lennard-Jones Potential

$$\psi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



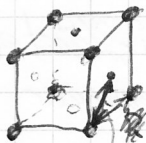
Gitterenergie (ohne Nullpunktenergie)

$$U_B = \frac{1}{2} \sum_m \varphi_m = \frac{N}{2} \varphi_m = \frac{1}{2} N \sum_{n \neq m} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^6 \right]$$

$$\varphi_m = \sum_{n \neq m} \varphi_{mn} \leftarrow \text{Wechselwirkung zwischen } m, n$$

$r_{mn} = r_{nm} R$ - Abstand zum nächsten Nachbarn
 Summation ist abhängig von der Struktur

Bsp: Edelgaskristall mit kubisch-flächen-zentriertem Gitter



R (halbe Flächendiagonale)

$$r_{mn} = (1, \sqrt{2}, 2, \dots)$$

$$U_B = 2N\epsilon \left(\underbrace{\frac{12}{1^{12}} + \frac{6}{(\sqrt{2})^{12}} + \dots}_{12,13188} \right) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\underbrace{\frac{12}{1^6} + \frac{6}{\sqrt{2}^6} + \dots}_{14,45397} \right) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6$$

$$U_B = 2N\epsilon \left[12,13 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 14,45 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Stabilitätsbedingung: $\frac{dU_B}{dR} \Big|_{R_0} = 0 \rightarrow R_0 = 1,09 \sigma$

(3)

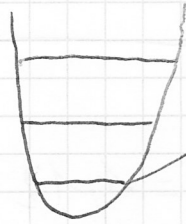
$$\Rightarrow U_B(R_0) = -8,6 \text{ Ne}$$

Nullpunktenergie?

Abweichungen findet man bei leichten Edelgasen

Quanten-Osz. nahe am Minimum

Grund: \checkmark



$$U_0 \propto \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\epsilon}{M}}$$

\Downarrow
 \checkmark He wird unter Normaldruck nicht fest

$$U_{B, \text{ges}} = -8,6 \text{ Ne} + U_0$$

pro Atom

24.10.13

1.2 Ionenbindung

betrachte Ionen als geladene Kugeln entgegengesetzt geladene Kugeln im Abstand R_0

$$U_B = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \quad \text{Coulomb Energie}$$

Bsp: NaCl

$$R_0 = 2,8 \text{ \AA}$$

$$U_B = -5,1 \text{ eV} \quad \text{für ein isoliertes Ionenpaar}$$

Bindungsenergie pro Ionenpaar in Festkörper

$$\varphi_{\text{ion}} = \sum_{m \neq n} \frac{1}{r_{mn}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}} \approx \frac{Z_{\text{ion}} A}{R^{12}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{m \neq n} \frac{\pm 1}{r_{mn}}$$

$$r_{mn} = R r_{mn}$$

Madelung-Konstante

$$\alpha = \sum_{m \neq n} \frac{\pm 1}{r_{mn}} \quad \rightarrow \quad \varphi_{\text{ion}} \approx \frac{Z_{\text{ion}} A}{R^{12}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \alpha$$

Bsp: Kohlenstoff $1s^2 2s^2 2p^2$

$1 \uparrow 300$
C

↓ kostet Energie
 $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$

⇒ 4 neue Linearkombinationen

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{px} + \psi_{py} + \psi_{pz})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{px} - \psi_{py} - \psi_{pz})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{px} + \psi_{py} - \psi_{pz})$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{px} - \psi_{py} + \psi_{pz})$$

1.4 Metallische Bindung

Ionenrümpfe + Elektronengas

Theoretische Behandlung ist selbst bei einfachen Alkalimetallen sehr aufwendig

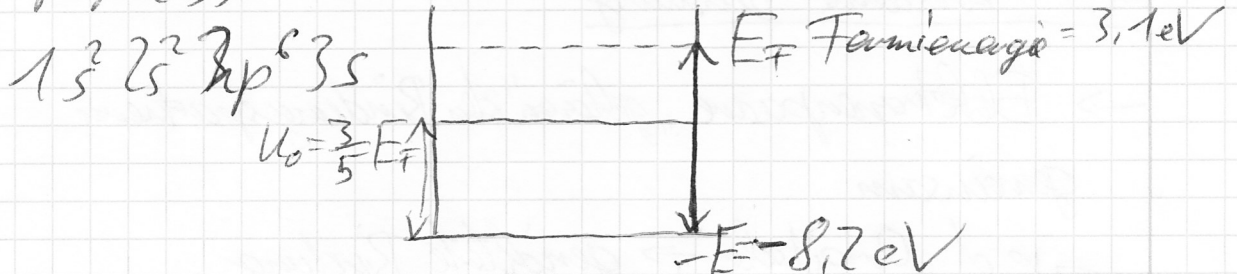
wichtig sind: Coulombenergie

Kinetische Energie

Austausch WW

Spin-Korrelation

Bsp Na 3s



$$E_{3s} = -5.14 \text{ eV}$$

$$U_B/N = E_0 + U_0 - E_{3s} = -1.1 \text{ eV/Atom}$$

stimmt (zu) gut

6

s-Elektronen - Alkalimetalle

s,p - Bi, Pb

d-Elektronen Übergangsmetalle, Fe, Pd...

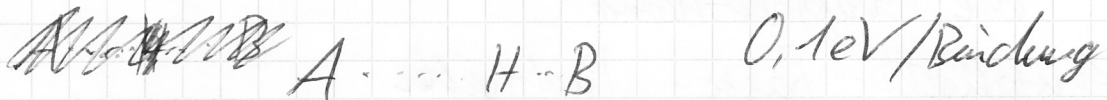
metallische Bindung + kovalente Bindung

1.5 Wasserstoffbrückenbindung

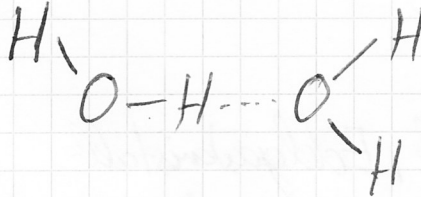
- ← ionische Bindung geht mit 13,6 eV sehr hoch
- ← 1 Elektron → nur eine echte kovalente Bindung
- ← H^+ ist sehr klein $10^{-15} m$ (Kerndurchmesser)

H-atom: kovalente Bindung an stark elektronegatives Atom
(~~Al~~ F, O, N, ...)

- Elektron geht fast vollständig auf anderes Atom über
- "nacktes" Proton kann weiteren Bindungspartnern anbinden, aber nur einen.
- Bindung häufig asymmetrisch



Bsp: H_2O



H wechselt zwischen beiden Potentialminima

2. Struktur und Strukturbestimmung

- ideale Kristalle
- reale Kristalle (Defekte, ...)
- amorphe Festkörper

- Nahordnung
- Nahordnung + Fernordnung ideale Kristalle

31.10.13

2.1 Struktur idealer Kristalle

unendliche Wiederholung von identischen Strukturelementen

- Symmetrie → Eigenschaften (Anisotropie)
- theoretische Beschreibung
 - Klassifizierung der Kristalle

fundamentale Theorie zur Kristallsymmetrie ist die Gruppentheorie

Kristallgitter: Basis + Punktgitter

z.B. $\underbrace{\{ \text{Atome} \}}_{1 \text{ Punkt}}$

Basis: 10^0 Metalle, Edelgaskristalle
 10^2 komplexe organische Kristalle
 $> 10^4$ Proteinkristalle

Punktgitter: Klassifizierung

wichtige Symmetrie Operationen

- Translation - Verschieben des gesamten Gitters
- Punktsymmetrie - mindestens ein Punkt bleibt fest
 - z.B. Rotationen

(8)

a) Translation

Umgebung U ist periodisch $\rightarrow U(\vec{v}) = U(\vec{v} + \vec{R})$

$$\text{Translationsvektor } \vec{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$

n_1, n_2, n_3 ganze Zahlen

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ Basisvektoren

a, b, c Gitterkonstanten

Parallelepiped: $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \rightarrow$ lückenlose, vollständige
Raumfüllung ohne Überschneidung


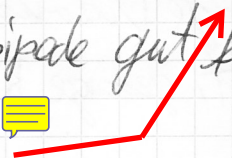
\Rightarrow Wahl der Basisvektoren ist nicht eindeutig

\rightarrow primitive Elementarzellen: ein Gitterpunkt

\rightarrow nicht-primitive Elementarzellen: mehrere Gitterpunkte

spezielle Elementarzelle: Wigner-Seitz-Zelle

\rightarrow Parallelepipede gut für: Periodizität, Fourierszerlegung

\rightarrow WSZ   : lokale Elektronendichte

b) Punktsymmetrie Operationen

\rightarrow Drehung

\rightarrow Spiegelung

\rightarrow Inversion

\rightarrow Drehinversion

Drehung (um eine Achse)

\rightarrow Deckungsgleichheit nach $\frac{2\pi}{n}$ - Zähligkeit der Drehachse

$$n = 1, 2, 3, 4, 6$$

1984 Entdeckung der Quasikristalle

Don Shechtman
NP 2011

Al-Mn Legierung $Al_{86}Mn_{14}$

→ zehnzählige Symmetrie in Beugungsbild
Erklärung: sind aus zwei Typen von Bausteinen

2-dim: Penrose Muster 1974

Orientierungsordnung aber keine Translationsymmetrie
Rhomben $36^\circ, 72^\circ$

$$\frac{n_{\text{klein}}}{n_{\text{groß}}} = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5}) \rightarrow \text{irrational}$$

3-dim: 2 Rombknoten → keine Elementarzelle

6-dim: 5-zählige Symmetrie mit Elementarzelle

Eigenschaften von Quasikristallen

kleine el. Leitfähigkeit, geringe Wärmeleitung
geringe Korrosion, sehr hart, geringe Beanspruchung
→ Bratpfanne

Klassifikation der Kristalle

- Translationsymmetrie
 - Dreh (-inversions) Symmetrie
- } Kristallsystem

Wichtig: minimale Symmetrieforderung

→ weitere Symmetrien sind möglich

Kubisch → tetragonal → orthorhombisch → monoklin

triklin

Faustregel: Phasenübergänge: ~~ist~~ mit abnehmender Temperatur nimmt Symmetrie ab

Einfache Kristallstrukturen

nächste Nachbarn N_N

übernächste Nachbarn N_{NN}

Packungsverhältnis $\hat{=}$ benachbarte harte Kugeln

$$PV = \frac{n \cdot V_k}{V_E} \rightarrow \frac{\text{Kugelvolumen}}{\text{Volumen der Einheitszelle}}$$

Anzahl Atome in der Elementarzelle

7.11.13

2.2 Reale Kristalle

Punktdefekte: Diffusion, el. Leitfähigkeit
 Versetzungen }
 Korngrenzen } mechanische Eigenschaften

a) Leerstellen (eine mit Punktdefekt)

Konzentration?

thermodynamisches Gleichgewicht

Minimum der freien Energie

Beitrag der Leerstellen: $\delta F = N_L \cdot E_L - T \delta S$

$\delta S \rightarrow$ Änderung des Schwingungsspektrums S_{H_0}
 $\sim E_B$

\rightarrow Konfigurationsentropie, d.h. die Anordnung von N_L Leerstellen auf $N + N_L$ Gitterplätzen

$$\delta F_L = N_L E_L - N_L T S_{H_0} - k_B T \ln \left[\frac{(N + N_L)!}{N! N_L!} \right]$$

Gleichgewicht: $\frac{\partial F_L}{\partial N_L} = 0$

mit $N_L \ll N$ und $\ln x! = x(\ln x - 1)$ Stirling Formel

$$\frac{N_L}{V} = n_L = n e^{\frac{S_{th}}{k_B} - \frac{E_L}{k_B T}}$$

Zahlenbeispiel: $E_L \approx 1 \text{ eV}$ } $n_L \rightarrow 10^{-3}$ bei 1000 K
 $S_{th}/k_B = 5$ } $n_L \rightarrow 10^{-15}$ bei 300 K

Messung: viele Leerstellen bei $T \rightarrow T_s$ ← Schmelztemperatur

gemessen wird $\frac{\Delta V}{V}$, $\frac{\Delta L}{L}$ verglichen mit $\frac{\Delta a}{a}$

Na: Daten $E_L = 0,42 \text{ eV}$

$S_{th}/k_B = 5,8$

$T \ll T_s \rightarrow n_L$ größer als berechnet

⇒ nicht Gleichgewicht: Leerstellen müssen zur Oberfläche diffundieren → braucht Zeit

Ausgedehnte Defekte

- Versetzungen
- Korngrenzen

a) Versetzungen

- Stufenversetzung
 - Schraubenversetzung
- Extremfälle real ist irgendwas dazwischen
 → "Einschieben" und um eine oder mehrere Ebenen versetzen

typische Versetzungsdichten

- "normaler" Kristall 10^8 pro cm^2
- guter Kristall 10^5 pro cm^2
- extrem sorgfältig getempert $1-10$ pro cm^2
- kalt geschmiedet gehärtet 10^{12} pro cm^2

b) Korngrenzen (2dim Defekte)

- ↙ Kleinwinkel Korngrenzen
- ↘ Großwinkel Korngrenzen
- ↘ Zwillingskorngrenzen

Legierung (Stoffgemisch von denen mindestens eines ein Metall ist)

2.4 Strukturbestimmung

Festkörperrgitter $a \approx 1 \text{ \AA}$

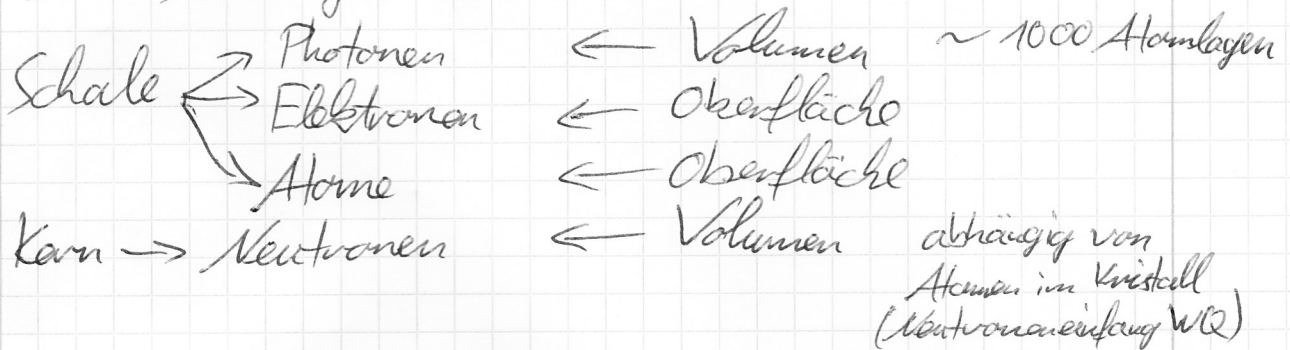
$$\rightarrow \gamma \approx 12 \text{ keV}$$

$$e^- \approx 150 \text{ eV}$$

$$\rightarrow n = 80 \text{ meV}$$

$$\text{He} = 20 \text{ meV}$$

an was wird gestreut?



↙ elastische Streuung: Struktur

↘ inelastische Streuung: Anregung → Dynamik

↙ Kohärent: alle Streuzentren (Atome) strahlen mit gleicher Phase ab

↘ inkohärent: unterschiedliche Phasenverschiebung
→ keine Strukturinformationen

2.5 Reziprokes Gitter

Ausgangspunkt: $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$
 \uparrow Translationsvektor

Betrachte ebene Welle: $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$

Periodizität der Welle stimmt im allg. nicht mit der der des Bravaisgitters überein.

Der Satz aller Wellenvektoren \vec{k} , der diesen Wellen die Periodizität der Bravais-Gitter angeben, bildet das diesem Gitter reziproke Gitter.

14.11.2013

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \Psi_0 e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = \Psi_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1 \\ e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \neq 1 \end{array}} \quad \begin{array}{l} \text{alle Wellenvektoren für die das gilt} \\ \text{sind } \underline{\text{reziproke}} \text{ Gittervektoren } \vec{G} \end{array}$$

Verallg.: Fourier-Analyse

$$\text{falls } f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \Rightarrow f(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

\uparrow
Fourierkoeffizienten

$$f_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_{\sqrt{V}} f(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r$$

einsetzen:

$$\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}_{=1}$$

Folgerung: In einer Fourier-Zerlegung einer Funktion mit der Periodizität eines Bravais-Gitters können nur Wellenvektoren auftreten, die zum reziproken Gitter dieses Bravais-Gitters gehören.

Reziproke Gittervektoren

$$\vec{G} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3$$

da $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \rightarrow \vec{G}\cdot\vec{R} = 2\pi m$
ganze Zahl.

$$(h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3) \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) = 2\pi m$$

z.B. $n_2 = n_3 = 0$

$$\Rightarrow (h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3) \cdot n_1 \vec{a}_1 = 2\pi m$$

für beliebige n_1 nur möglich wenn $\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi$

$$h n_1 \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 + k n_2 \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1 + l n_3 \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi m$$

$$\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1 = 0$$

$$\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_1 = 0$$

$$\boxed{\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}}$$

alternativ: $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_2} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_2} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1, \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_2} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$

wichtige Eigenschaften

- das reziproke Gitter eines Bravais-Gitters ist selbst ein Bravaisgitter
- das reziproke Gitter eines reziproken Gitters ist das ursprüngliche ~~Gitter~~ Bravais-Gitter
- der Betrag der reziproken Gittervektoren ist proportional zum Kehrwert der Länge der Gittervektoren

Matrizen:

Gittervektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3 \rightarrow A = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix}$

reziproke Gittervektoren: $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$

$$B = \begin{pmatrix} b_{1x} & b_{2x} & b_{3x} \\ b_{1y} & b_{2y} & b_{3y} \\ b_{1z} & b_{2z} & b_{3z} \end{pmatrix}$$

$$A^T B = 2\pi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$B = 2\pi (A^T)^{-1}$$

→ Folien
Wigner-Seitz Zelle
Brillouin-Zone

Zusammenhang: Ebenen im reellen Gitter
und reziproke Gittervektoren

⇒ Miller'sche Indizes (Beschreiben Ebenen im Gitter)

(1) $s_1 = 2a_1 \rightarrow \frac{1}{2}$
 $s_2 = 1a_2 \rightarrow 1$ } $\times 2 \Rightarrow (1, 2)$ Ebene

(2) $s_1 = 3a_1 \rightarrow \frac{1}{3}$
 $s_2 = \frac{3}{2}a_2 \rightarrow \frac{2}{3}$ } $\times 3 \Rightarrow (1, 2)$

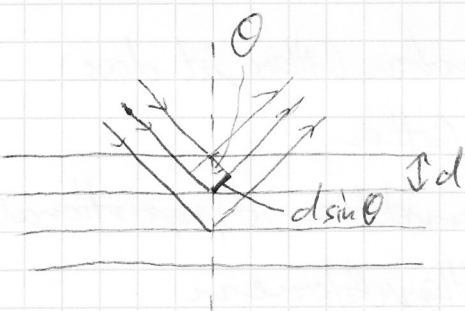
(3) $s_1 = 4a_1 \rightarrow \frac{1}{4}$
 $s_2 = 2a_2 \rightarrow \frac{1}{2}$ } $\times 4 \Rightarrow (1, 2)$

→ Folie: Ebenen kubisches Gitter

wichtig: $\vec{G}_{hkl} \perp (h, k, l)$ -Ebene

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

2.5 Einfache Streutheorie



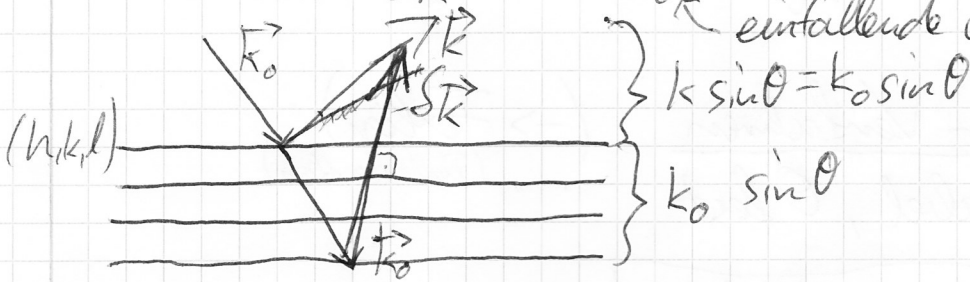
Wegdifferenz: $\Delta s = 2d \sin \theta$

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Bragg-Bedingung

Bragg-Bedingung und reziprokes Gitter

Streuvektor $\vec{S}_k = \vec{k} - \vec{k}_0$ ← einfallende ebene Welle



$$|\vec{S}_k| = |\vec{k} - \vec{k}_0| = 2 \underbrace{|\vec{k}_0|}_{\frac{2\pi}{\lambda}} \sin \theta = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = |\vec{G}_{hkl}|$$

Streubedingung $\vec{S}_k = \vec{G}_{hkl}$

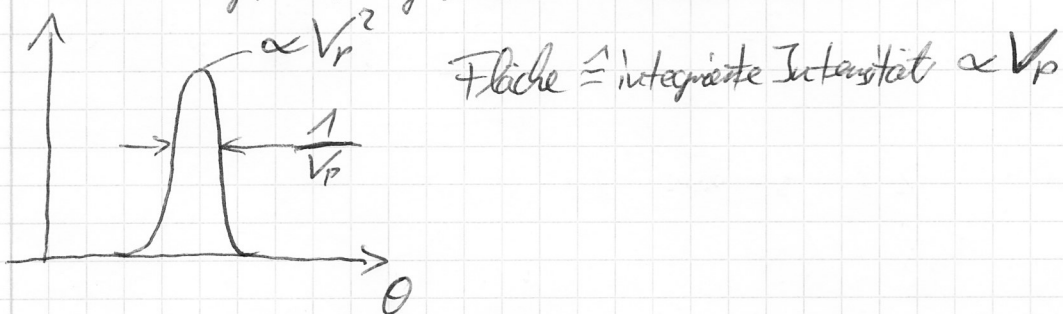
→ Folie: Ewald-Kugel

Ewald-Kugel: Konstruktion

- reziprokes Gitter
- \vec{k}_0 vorgegeben bzgl. Kristallorientierung
- \vec{k}_0 endet bei (0,0,0)
- Kreis um "Anfang" von \vec{k}_0 mit $|\vec{k}_0|$
(Sphäre)

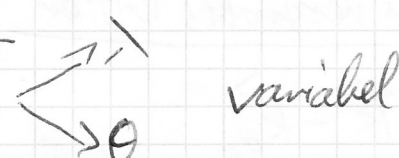
Problem: wie ausgedehnt ist ein Punkt?

→ hängt vom gesehenen Probervolumen ab



Phasenproblem: Zurückrechnen ~~aus~~ von Intensitätsverteilung zur Kristallstruktur nicht eindeutig.

Folie: Röntgenröhre → FEL

Messverfahren
 $\vec{S} = \vec{G}$  variabel

a) Lame-Verfahren (\rightarrow Folien)
 λ -variabel, θ fest
(Funde des Alpin)

\rightarrow Folien: weitere Verfahren

3. Gitterdynamik und thermische Eigenschaften

Zwei Näherungen:

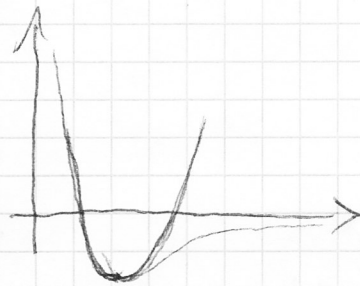
- adiabatische Näherung: Elektronenverteilung reagiert
Born-Oppenheimer instantan, Kerne sind langsam

- harmonische Näherung:

gut für Zustandsdichte / Dispersion

aber: anharmonische Eigenschaften
des Festkörpers werden nicht

beschrieben / thermische Ausdehnung, Kopplung der Gitterschwingung)



3.1 Bewegungsgleichung der Gitteratome

Folie: Longitudinale Gitterschwingung

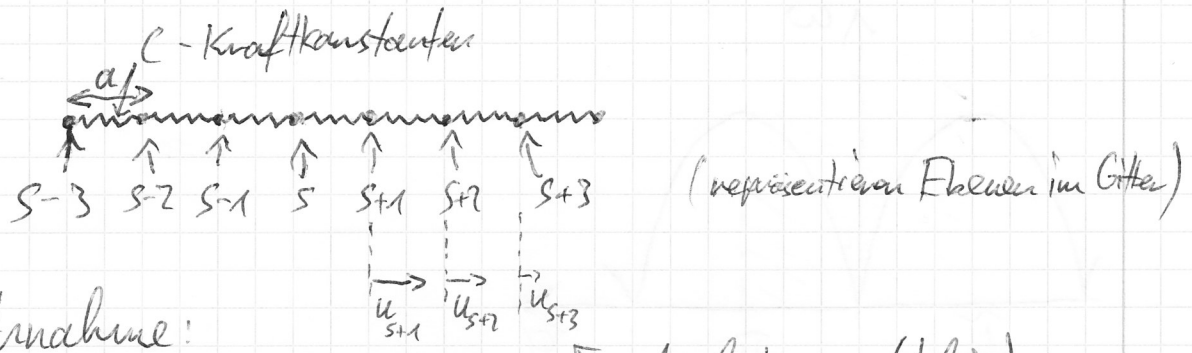
Vorüberlegung: Lineare Kette von Atomen

einatomige Basis $\hat{=}$ Hauptachsrichtung

Z.B. in kubischen Kristall $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$

Kräfte in andere Richtungen kompensieren sich

\rightarrow effektive Kraftkonstanten



Annahme:
 nur nächste Nachbarn ← Auslenkungen (klein)

$$F_s = c(u_{s+1} - u_s) + c(u_{s-1} - u_s)$$

↑ Gesamtkraft auf s ↘ rückwirkende Kräfte

$$F_s = c(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad \text{Hook'sches Gesetz}$$

Bewegungsgleichung

$$F_s = m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$$

Lösungsansatz: laufende, ebene Welle

$$u_{s \pm 1} = u_0 e^{i(q(s \pm 1)a - \omega t)}$$

$$u_{s+1} = \underbrace{u_0 e^{-i\omega t}}_{\tilde{u}} e^{iq(s+1)a}$$

einsetzen:

$$-\omega^2 m \tilde{u} e^{iqs a} = c \tilde{u} (e^{i(s+1)qa} + e^{i(s-1)qa} - 2e^{isqa})$$

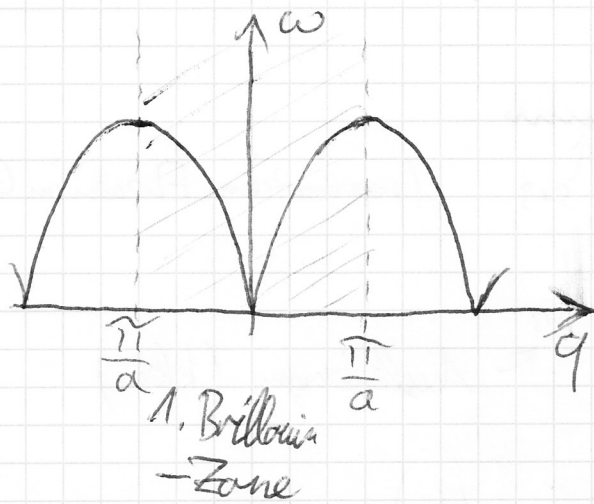
dividieren durch $\tilde{u} e^{isqa}$

$$\omega^2 m = -c(e^{iqa} + e^{-iqa} - 2)$$

$$\omega^2 = \frac{2c}{m} (1 - \cos(qa))$$

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$$

Dispersionsrelation



übernächste Nachbarn

c_1
~~Frühling~~
 c_2

$$\hookrightarrow \omega^2 = \frac{4}{m} \left[c_1 \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) + c_2 \sin^2(qa) \right]$$

\hookrightarrow Folie: Dispersionsrelation Lineare Kette

Grenzfälle (allg. gültig)

$\lambda \gg a \Rightarrow q \rightarrow 0$ entwickle $\sin\left(\frac{qa}{2}\right)$

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{c_1}{m}} \left| \frac{qa}{2} + \dots \right| \rightsquigarrow \omega = \sqrt{\frac{2c_1}{m}} q$$

$$\boxed{\omega = v q}$$

v Schallgeschwindigkeit
 lineare Dispersion

v unterschiedlich für longitudinale und transversale Wellen
 etwa 10x schneller als im Gas $\Rightarrow \sim 3000 - 5000 \frac{m}{s}$

\rightarrow longitudinal
 \rightarrow transversal

allg: $v_l \geq v_t$, da $c_{11} \geq c_{44}$

Phasenlage der Schwingungen benachbarter Ebenen

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{\tilde{u} e^{iq(s+1)a}}{\tilde{u} e^{iqsa}} = e^{iqa}$$

Phasenunterschied zwischen zwei benachbarten Ebenen $< 2\pi$
 \rightarrow sonst Wiederholung!

$$-\pi < qa \leq \pi \rightarrow \boxed{-\frac{\pi}{a} < q < \frac{\pi}{a}}$$

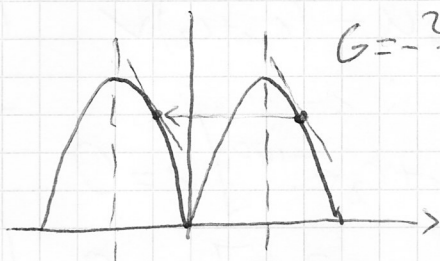
\rightarrow Addition eines reziproken Gittervektors führt zurück in die 1. BZ

Annahme: $q' > \frac{\pi}{a}$

$$q' = q \pm \frac{2\pi p}{a} \leftarrow \text{ganze Zahl} \rightarrow \frac{u_{s+1}}{u_s} = e^{iq'a} = e^{iqa \pm 2\pi ip} = \underbrace{e^{\pm 2\pi ip}}_{=1}$$

\Rightarrow kürzeste Wellenlänge $\lambda = 2a$

Folie: Sinushaftigkeit von kürzesten Wellenlängen (Losigkeit)



$$G = -\frac{2\pi}{a}$$

$$v_p = \frac{\omega}{q}$$

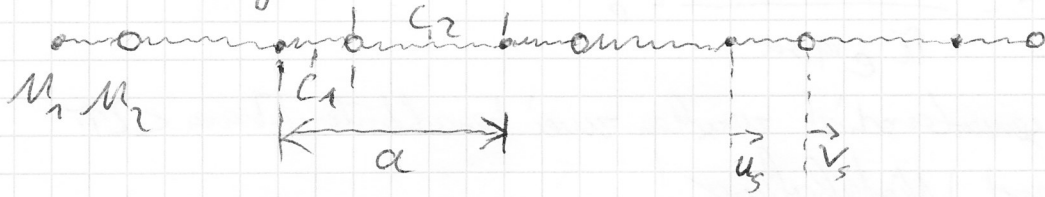
$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q}$$

Kurzwelliger Grenzfall

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = e^{\pm i\pi} = -1 \left. \begin{array}{l} \text{gegenphasige Bewegung} \\ \text{der nächsten Nachbarn} \\ \rightarrow \text{stehende Welle } \lambda = 2a \end{array} \right\}$$

Gitter mit mehratomiger Basis

zwei-atomig



$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c_2 v_{s-1} + c_1 v_s - (c_1 + c_2) u_s$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = c_2 u_{s+1} + c_1 u_s - (c_1 + c_2) v_s$$

Lösungsansatz: Ebene Wellen

$$\left. \begin{aligned} u_s &= u e^{-i(\omega t - sqa)} \\ v_s &= v e^{-i(\omega t - sqa)} \end{aligned} \right\} \text{einsetzen} \rightarrow 2 \text{ algebraische Gleichungen}$$

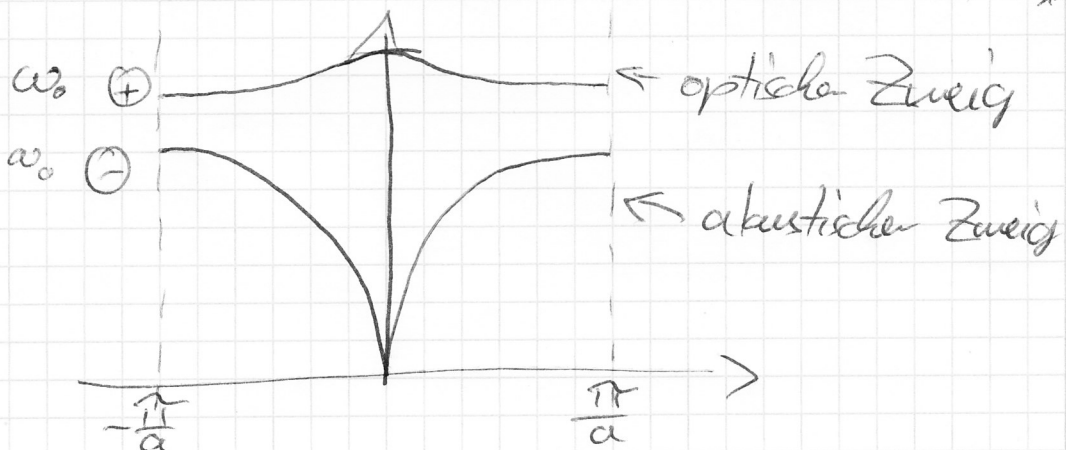
$$-\omega^2 M_1 u = c_2 v e^{-iqa} + c_1 v - (c_1 + c_2) u \quad (1)$$

$$-\omega^2 M_2 v = c_2 u e^{iqa} + c_1 u - (c_1 + c_2) v \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} [(c_1 + c_2) - \omega^2 M_1] u - [c_1 + c_2 e^{-iqa}] v &= 0 \\ -[c_1 + c_2 e^{iqa}] u + [(c_1 + c_2) - \omega^2 M_2] v &= 0 \end{aligned} \right\} \triangleq \text{Matrix}$$

$$\det \text{Matrix} = [(c_1 + c_2) - \omega^2 M_1] [(c_1 + c_2) - \omega^2 M_2] - (c_1 + c_2 e^{-iqa})(c_1 + c_2 e^{iqa}) = 0$$

$$\omega_{0,\alpha} = \frac{c_1 + c_2}{2} \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right] \pm \frac{(c_1 + c_2)}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{8c_1 c_2 \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}{M_1 M_2 (c_1 + c_2)^2}}$$



allg.: 3-dim: 2 transversal + 1 longitudinal

akustisch } 6 Zweige bei
optisch } zweiatomiger Basis

p-Atome in der Basis

→ 3 akustische Zweige + $3p - 3$ optische Zweige

Grenzfälle Vereinfachung $c_1 = c_2 = c$

$$(2C - \omega^2 M_1) u = C (1 + e^{-iqa}) v$$

$$\frac{u}{v} = \frac{C (1 + e^{-iqa})}{2C - \omega^2 M_1}$$

a) langwelliger Grenzfall $q \rightarrow 0$

$$\frac{u}{v} = \frac{2C}{2C - \omega^2 M_1}$$

→ akustischer Zweig $\omega_a \rightarrow 0$ für $q \rightarrow 0$

$$\Rightarrow \frac{u}{v} = 1 \Rightarrow u = v$$

Auslenkung der Untergitter in Phase

→ optischer Zweig $\omega_o^2 = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$ für $q \rightarrow 0$

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} \Rightarrow \text{Auslenkung in Gegenphase}$$

→ Folie: Phase, verschiedene Zweige

für $M_1 \neq M_2 \Rightarrow$ oszillierendes Dipolmoment

für $M_1 = M_2 \Rightarrow$ keine IR-Absorption

aber Ramanprozesse

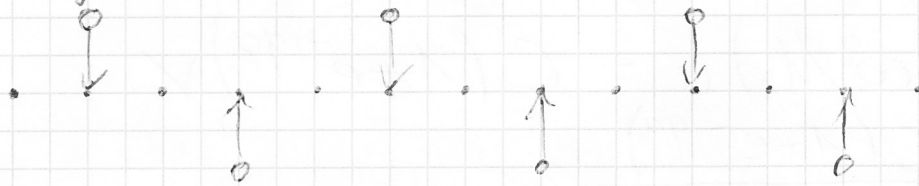
b) kurzwelliger Grenzfall $q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$

Bsp: $M_1 < M_2, c_1 = c_2 = c$

akustisch: $\omega_a^2 = \frac{2c}{M_2} \neq 0 \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{c(1+e^{-i\pi})}{2c - \omega_a^2 M_1} = 0$

optisch: $\omega_o^2 = \frac{2c}{M_1} \Rightarrow \frac{v}{u} = \frac{2c - \omega_o^2 M_2}{c(1+e^{-i\pi})} = 0$

\Rightarrow jeweils ein Untergitter ist in Reihe



\Rightarrow Festkörper sind bei diesen Frequenzen optisch nicht aktiv

3.2 Quantisierung der Gitterbewegungen

bislang: Klass. Betrachtung!

\Rightarrow Kristall: Summe von gekoppelten harmonischen Oszillatoren mit $\omega_r(\vec{q})$

mathematische Behandlung: lineare Transformation
 \rightarrow Normalkoordinaten

\rightarrow entkoppelte harmonische Oszillatoren

\rightarrow Frequenzspektrum entspricht dem gekoppelten System

N Atome $\rightarrow 3N$ unabhängige Oszillatoren

Quantenmechanik: diskrete Eigenwerte

$$E_{\vec{q},r} = \left(n_{\vec{q},r} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r(\vec{q})$$

$$\text{Gesamtenergie: } E = \sum_{\vec{q},r} \left(n_{\vec{q},r} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r(\vec{q})$$

Normalschwingungen \rightarrow Phonon (Teilchen-Welle-Dualismus)

$$\begin{aligned} \text{Quasiteilchen} & E = \hbar\omega \\ \text{Quasiimpuls} & \vec{p} = \hbar\vec{q} \end{aligned}$$

Wichtige Konsequenz:

Ein Phonon: alle Atome tragen bei

\rightarrow Schwingungszustand des gesamten Gitters

reziproker
Gittervektor

Impuls eines gestreuten Teilchens wird durch das gesamte Gitter aufgenommen: Kristallimpuls: $\hbar\vec{q} \pm \hbar\vec{G}$

Mittlere Energie: $\bar{E}(\omega, T)$ eines harmonischen Oszillators

$$\bar{E}(\omega, T) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}} \quad \text{mit } E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

$$\begin{aligned} \bar{E}(\omega, T) &= \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \\ &= \hbar\omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\boxed{\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}} \quad \text{Bose-Einstein-Verteilung}$$

3.3. Experimentelle Bestimmung der Dispersionszweige

\rightarrow inelastische Neutronenstreuung

Phonon wird absorbiert oder emittiert

Streu bedingung: elastisch: $\delta\vec{k} = \vec{G}$, $\omega = \omega_0$

inelastisch: $St\vec{k} \pm \vec{q} = \vec{G}$, $\omega_0 \pm \omega_q = \omega$

Energieerhaltung: $\hbar\omega = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_q$

Quasiimpulserhaltung: $\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_0 \pm \hbar\vec{q} + \hbar\vec{G}$

- ⊕ Phononenvernichtung
- ⊖ Phononenzeugung

→ Folien: -inelastische Streuung
-Drei-Achsen-Spektrometer

Vergleich: Röntgenstrahlung ↔ Neutronenstreuung

$$\hbar\omega_q = 10^{-2} \text{ eV} \begin{cases} \gamma: \frac{\delta E}{E} = \frac{10^{-2}}{10^4} \approx 10^{-6} \\ n: \frac{\delta E}{E} \approx 1 \end{cases}$$

→ Folien: Phonon Dispersionskurven

3.4 Zustandsdichte

- bisher: alle \vec{q} erlaubt
- aber: Randbedingungen
 - feste Randbedingungen (Oberfläche)
 - stehende Welle
 - periodische Randbedingungen
 - laufende Wellen

Betrachte Würfel mit $L \rightarrow u(\vec{r}, t) = u_0 e^{-i(\omega t + \vec{q} \cdot \vec{r})}$

$$\Rightarrow q_x = \frac{\pi}{L} n_x, q_y = \frac{\pi}{L} n_y, q_z = \frac{\pi}{L} n_z, n_i \in \mathbb{Z}$$

