

5. Gitterschwingungen (Phononen)

5.1 Klassische Theorie eines harmonischen Kristalls

Born-Oppenheimer-Näherung $\rightarrow$ Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion der Ionen $\Phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i})$:

$$[H_{\text{ion}} + E_{\text{el}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i})] \Phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i}) = E \Phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i})$$

$$H_{\text{ion}} = T_{\text{ion}} + V_{\text{ion}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i}) ; \quad T_{\text{ion}} = \sum_j -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_j}^2}{2M_j}$$

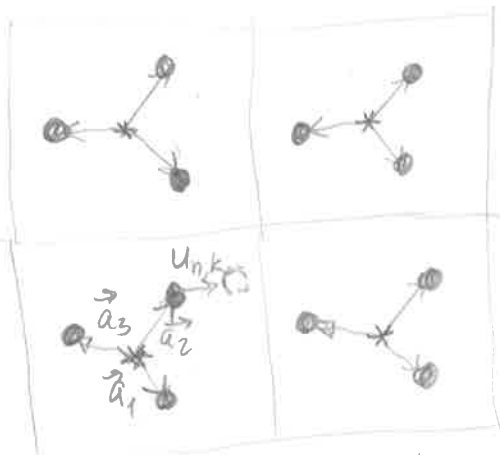
$E_{\text{el}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i})$ — Energie von Elektronen bei gegebenen Positionen von Ionen

$\rightarrow$ Schrödinger-Gl. für Ionen in einem effektiven Potential $U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i}) = V_{\text{ion}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i}) + E_{\text{el}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i})$

Wir nehmen an, dass die Potentielle Energie U des Kristallgitters für eine bestimmte periodische Anordnung der Ionen ein Minimum annimmt

$$\vec{R}_{n,k} = \underbrace{\vec{R}_n^{(0)}}_{\text{Bravais-Gitter}} + \underbrace{\vec{a}_k}_{\text{kristalline Anordnung (Minimum von U)}} + \underbrace{\vec{u}_{n,k}}_{\text{Auslenkungen}}$$

$k = 1, \dots, P$;
 P — Anzahl der Ionen in einer Elementarzelle
 $n = 1, \dots, N$; $NP = N_i$
 N — Anzahl der EZ
 $\rightarrow (0)$



- * — Bravais-Gitter $\vec{R}_i$
- — Gleichgewichtspositionen von Atomen

Harmonische Näherung:
 $\vec{u}_{n,k}$ bis zur 2. Ordnung
 (weil $\vec{u}_{n,k} = 0$ entspricht dem Gleichgewicht)

Entwicklung von U in
 Die 1. Ordnung verschwindet

2. Ordnung:

$$U \approx U_0 + \frac{1}{2} \sum_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} \Phi_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} U_{n\mathbf{k}\alpha} U_{n'\mathbf{k}'\alpha'} ; \quad \alpha=1 \dots d \quad (\text{in } d \text{ Dimensionen})$$

$$\Phi_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial U_{n\mathbf{k}\alpha} \partial U_{n'\mathbf{k}'\alpha'}} \right|_{U=0}$$

$$H = \sum_{n\mathbf{k}\alpha} \frac{p_{n\mathbf{k}\alpha}^2}{2M_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{2} \sum_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} \Phi_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} U_{n\mathbf{k}\alpha} U_{n'\mathbf{k}'\alpha'}$$

Wir werden das Problem zunächst klassisch betrachten.

→ Eigenschaften von Φ :

1) Invarianz gegen Bravais-Gitter-Translationen

$$\Phi_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} = \Phi_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{k}'\alpha'} (\vec{R}_n^{(0)} - \vec{R}_{n'}^{(0)})$$

2) Symmetrie: $\Phi_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} = \Phi_{n'\mathbf{k}'\alpha', n\mathbf{k}\alpha}$

3) Translationinvarianz

$$\sum_{n'\mathbf{k}'} \Phi_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} = 0$$

3) - folgt aus den klassischen Bewegungsgleichungen

Lagrange-Funktion
$$L = \frac{1}{2} \sum_{n\mathbf{k}\alpha} M_{\mathbf{k}} \dot{U}_{n\mathbf{k}\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} \Phi_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} U_{n\mathbf{k}\alpha} U_{n'\mathbf{k}'\alpha'}$$

$$M_{\mathbf{k}} \ddot{U}_{n\mathbf{k}\alpha} = - \sum_{n'\mathbf{k}'\alpha'} \Phi_{n\mathbf{k}\alpha, n'\mathbf{k}'\alpha'} U_{n'\mathbf{k}'\alpha'}$$

Homogene Translation der allen Atome $U_{n\mathbf{k}\alpha} = u_{\alpha}$

→ Kraft soll null sein $\Rightarrow$ 3)

Lösung der Bewegungsgleichungen:

* wir definieren Amplituden $A_{nkd} = \sqrt{M_k} u_{nkd}$

* suchen die Lösung in der Form

$$A_{nkd}^{(t)} = a_{kd} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)}$$

(Fourier-Ansatz;
durch Gitter- und
Zeit-Translations-
invarianz gerechtfertigt)

oder $u_{nkd} = \frac{a_{kd}}{\sqrt{M_k}} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)}$

$$-\omega^2 \sqrt{M_k} a_{kd} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} = - \sum_{n'k'd'} \Phi_{k\alpha, k'\alpha'}(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}) \cdot$$

$$\omega^2 a_{kd} = \sum_{k'\alpha'} D_{k\alpha, k'\alpha'}^{(\vec{q})} a_{k'\alpha'}$$

$$\cdot \frac{a_{k'\alpha'}}{\sqrt{M_{k'}}} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_{n'} - \omega t)}$$

$$\underbrace{(\omega^2 \hat{1} - \hat{D}(\vec{q}))}_{pd \times pd \text{ Matrix}} \vec{a} = 0$$

$\{a_{kd}\}$ als Vektor mit
p.d Komponenten

$$D_{k\alpha, k'\alpha'}^{(\vec{q})} = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_n \Phi_{k\alpha, k'\alpha'}(\vec{R}_n) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n}$$

Nichttriviale Lösungen $\leftrightarrow \det(\omega^2 \hat{1} - \hat{D}) = 0$

D - hermitisch : $D_{k\alpha, k'\alpha'}^{(q)} = [D_{k'\alpha', k\alpha}^{(q)}]^*$
und positiv definit

$\rightarrow$ pd reelle Eigenwerte $\omega_j^2(\vec{q}) > 0$, $j=1, \dots, pd$
und entsprechende Eigenvektoren $\vec{a}^{(j)}(\vec{q}) = \{a_{k\alpha}^{(j)}, \alpha=1, \dots, d, k=1, \dots, p\}$

Wir wählen $\omega_j(\vec{q}) > 0$

$\omega_j(\vec{q})$ - Eigenfrequenzen

$\vec{a}^{(j)}(\vec{q})$ - Polarisationsvektoren

Orthogonalität : $\vec{a}^{(j)*}(\vec{q}) \vec{a}^{(j')}(\vec{q}) \propto \delta_{jj'}$

$$D_{k\alpha, k'\alpha'}(-q) = [D_{k\alpha, k'\alpha'}(q)]^*$$

$$\Rightarrow \omega_j(-\vec{q}) = \omega_j(\vec{q}) ; \quad a_{k\alpha}^{(j)}(-q) = [a_{k\alpha}^{(j)}(q)]^*$$

* Akustische Zweige des Spektrums
($\leftrightarrow$ akustische Phononen)

$$\sum_{n'k'} \Phi_{nk\alpha, n'k'\alpha'} = 0$$

$\Rightarrow$ es gibt d. Moden mit $\omega_j(0) = 0$
 $\uparrow q=0$

In diesen Moden Auslenkungen von allen Atomen
sind gleich
(im Limes $q \rightarrow 0$): $\frac{a_{k\alpha}^{(j)}}{\sqrt{M_k}} = u_{\alpha}^{(j)}$ (unabhängig von k)

$$\text{Dann } \sum_{k'\alpha'} D_{k\alpha, k'\alpha'}^{(0)} a_{k'\alpha'} = \frac{1}{\sqrt{M_k}} \sum_{\alpha'} u_{\alpha'}^{(j)} \underbrace{\sum_{k'n} \Phi_{k\alpha, k'\alpha'}(\vec{R}_n)}_{=0} = 0$$

$$\Rightarrow \omega(q=0) = 0$$

Bei kleinem q : Entwicklung bis q^2 :

$$M_k \omega_j^2 u_{\alpha}^{(j)} = \sum_{\alpha'} u_{\alpha'}^{(j)} \sum_{k'n} \Phi_{k\alpha, k'\alpha'}(\vec{R}_n) \left(1 - i\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \frac{1}{2}(\vec{q} \cdot \vec{R}_n)^2 + \dots\right)$$

0. Ordnung ($q=0$) $\rightarrow \omega_j^2 = 0$

1. Ordnung in q $\rightarrow \sum_{k'n} \Phi_{k\alpha, k'\alpha'}(\vec{R}_n) \vec{R}_n = 0$

[trivial für Bravais-Gitter ($p=1$)
wegen $\Phi_{\alpha\alpha'}(\vec{R}) = \Phi_{\alpha\alpha'}(-\vec{R})$;

gilt allgemein: sonst hätten wir

$$\omega_j^2 = \vec{C} \cdot \vec{q} \text{ nicht positiv definit.}$$

Nur gerade Potenzen von $\vec{q}$ dürfen bleiben,

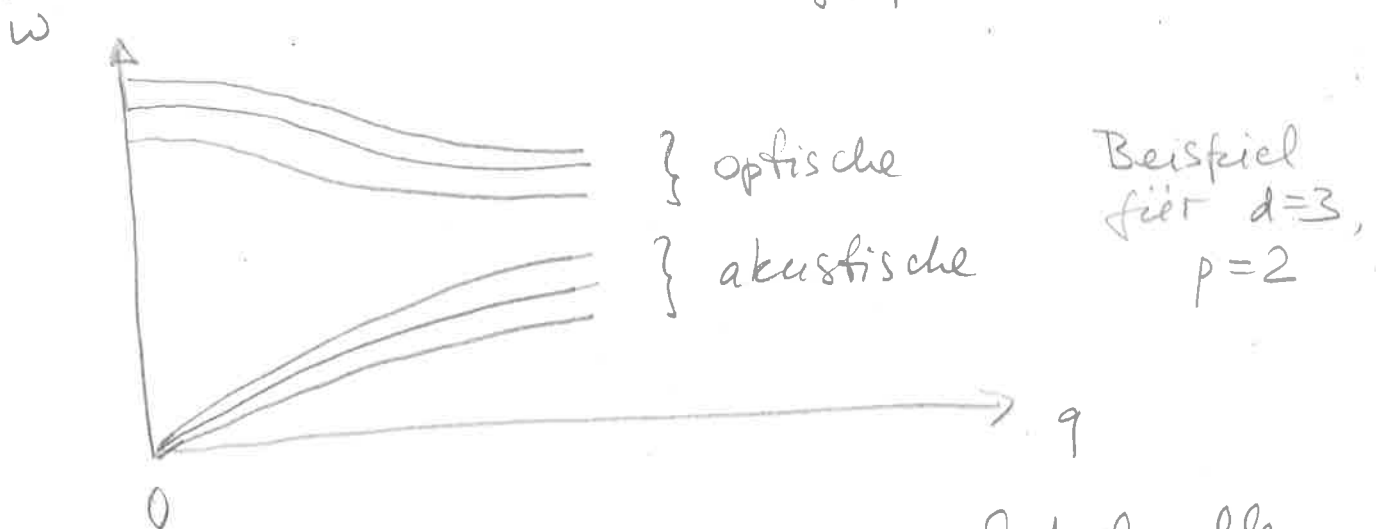
$$\text{wegen } \omega_j^2(\vec{q}) = \omega_j^2(-\vec{q})]$$

2. Ordnung:

$$M_K \omega_j^2 u_\alpha^{(j)} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha'} u_{\alpha'}^{(j)} \sum_{k'n} \Phi_{k\alpha, k'\alpha'}(\vec{R}_n) (\vec{q} \cdot \vec{R}_n)^2$$

$$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \omega_j^2(\vec{q}) = c_{\alpha\alpha'}^{(j)} q_\alpha q_{\alpha'} \quad \text{für kleine } |\vec{q}| \\ \omega_j(\vec{q}) \propto |\vec{q}| \quad \text{akustische Zweige des Spektrums} \end{array} \right.$$

Übrige $(p-1)d$ Zweige: optische Phononen;
 $\omega_j(q \rightarrow 0) > 0$



akustische Phononen $\leftrightarrow$ Schallwellen

$$d \rightarrow 1 + (d-1) \quad [3 \rightarrow 1 + 2]$$

↑ longitudinal transversal

[e/t: Gut definiert für Symmetrie-Richtungen des Kristalls, sonst nicht eindeutig]

$$* \quad q \in 1.BZ$$

Periodische Randbedingungen $\rightarrow$ N erlaubten Werte von q
 $\uparrow$ Anzahl der EZ

$\rightarrow$ Insgesamt $\underbrace{N \cdot p \cdot d}_{= N_i}$ Schwingungsfreiheitsgrade (harmon. Oszillatoren)
 $(N_i = N \cdot p \text{ Atomen} \times d \text{ Richtungen, OK.})$

5.2. Quantentheorie harmonischer Kristallgitter

Ein klassischer harmonischer Kristall - ein System harmonischer Oszillatoren.

Fouriertransformation, Diagonalisierung $\rightarrow$ N.p.d. Normalmoden
Normalmoden sind ungekoppelt; jede Normalmode ist die Schwingungsmoden eines 1D harmonischen Oszillators.

1D harm. Oszillator: $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$

q, p - kanonisch konjugierte Koordinate und Impuls, m - Masse, ω - Frequenz

Quantisierung $\rightarrow$ kanonische Vertauschungsrelation:
 $[q, p] = i\hbar$; d.h., in q -Darstellung $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$

Bemerkung: mit Hilfe einer kanonischen Transformation $P/\sqrt{m} = \tilde{p}$, $q\sqrt{m} = \tilde{q}$ kann man das Problem auf $H = \tilde{p}^2/2 + \omega^2 \tilde{q}^2/2$ (d.h. $m=1$ Problem) abbilden.

Auf- und Absteigeoperatoren:

$$\begin{array}{l|l} a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q + i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} p & q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) \\ a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q - i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} p & p = -i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a - a^\dagger) \end{array}$$

$$[a, a^\dagger] = 1, \quad [a, a] = [a^\dagger, a^\dagger] = 0$$

$$H = \hbar\omega (a^\dagger a + 1/2)$$

Grundzustand $|0\rangle$

$$a|0\rangle = 0, \quad E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (\text{Nullpunktsenergie})$$

Angeregte Zustände $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle$; $a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle$

$$E_n = \hbar\omega (n + \frac{1}{2})$$

$n = 0, 1, 2, \dots$

$\uparrow$ Grundzustand

Man kann n als Anzahl von Quanten in der Oszillatormode interpretieren.

↔ Sprache der zweiten Quantisierung

a, a^+ - Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren für quantisierte Schwingungen nennt man die entsprechenden Anregungen Phononen. Sie sind bosonische Quasiteilchen

$$L = T - U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} M_{\mathbf{k}} \dot{U}_{\mathbf{k}\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{n}'\mathbf{k}'\alpha'} \Phi_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{n}'\mathbf{k}'\alpha'} U_{\mathbf{k}\alpha} U_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'\alpha'}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \dot{A}_{\mathbf{k}\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{n}'\mathbf{k}'\alpha'} D_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{n}'\mathbf{k}'\alpha'} A_{\mathbf{k}\alpha} A_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'\alpha'}$$

$$D_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{n}'\mathbf{k}'\alpha'} = D_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{k}'\alpha'} (\vec{R}_{\mathbf{n}} - \vec{R}_{\mathbf{n}'}) \xrightarrow{\text{Fourier}} D_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{k}'\alpha'}(\vec{q}) -$$

hermitesche Matrix, Eigenwerte $\omega_j^2(\vec{q}) = \omega_j^2(-\vec{q})$
normierte
Eigenvektoren $e_{\mathbf{k}\alpha}^{(j)}(\vec{q})$:

$$\sum_{\mathbf{k}\alpha} [e_{\mathbf{k}\alpha}^{(j)}(\vec{q})]^* e_{\mathbf{k}\alpha}^{(j')}(\vec{q}) = \delta_{jj'} \quad ; \quad e_{\mathbf{k}\alpha}^{(j)}(-\vec{q}) = [e_{\mathbf{k}\alpha}^{(j)}(\vec{q})]^*$$

Entwicklung in eine Summe über die Normalmoden:

$$A_{\mathbf{n}\mathbf{k}\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} A_{\mathbf{k}\alpha}(\vec{q}, t) e^{i\vec{q}\vec{R}_{\mathbf{n}}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j, \vec{q}} e_{\mathbf{k}\alpha}^{(j)}(\vec{q}) Q_j(\vec{q}, t) e^{i\vec{q}\vec{R}_{\mathbf{n}}} \quad (N - \text{Anzahl der EZ})$$

$$A_{\mathbf{n}\mathbf{k}\alpha}(t) \in \mathbb{R} \Rightarrow Q_j(-\vec{q}, t) = [Q_j(\vec{q}, t)]^*$$

$$L = \frac{1}{2} \sum_{j, \vec{q}} \left[\dot{Q}_j(\vec{q}) \dot{Q}_j(-\vec{q}) - \omega_j^2(\vec{q}) Q_j(\vec{q}) Q_j(-\vec{q}) \right]$$

Zum Hamilton-Formalismus:

kanonische Impulse $P_j(\vec{q}) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_j(\vec{q})} = \dot{Q}_j(-\vec{q})$

$$H = \sum_{j,q} P_j(\vec{q}) \dot{Q}_j(\vec{q}) - L$$

$\sum_j$ über $q \in 1, 2, 2$

$$= \frac{1}{2} \sum_{j,q} \left[P_j(\vec{q}) P_j(-\vec{q}) + \omega_j^2(q) Q_j(\vec{q}) Q_j(-\vec{q}) \right]$$

Wir definieren Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Bemerkung: hier: komplexe Variabel $Q_j(\vec{q})$ und $Q_j(-\vec{q})$,
 $Q_j^*(\vec{q}) = Q_j(-\vec{q})$. Alternative (äquivalente)

Beschreibung: $\left. \begin{matrix} Q_j(\vec{q}) \\ Q_j(-\vec{q}) \end{matrix} \right\} \rightarrow \begin{cases} \text{Re } Q_j(q) \\ \text{Im } Q_j(q) \end{cases}$

$$\begin{cases} a_{jq}^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j(q)}} (\omega_j(\vec{q}) Q_j(-\vec{q}) - i P_j(\vec{q})) \\ a_{jq} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j(q)}} (\omega_j(\vec{q}) Q_j(\vec{q}) + i P_j(-\vec{q})) \end{cases}$$

Umkehrrelationen:

$$\begin{cases} Q_j(\vec{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(q)}} (a_{jq} + a_{j,-q}^+) \\ P_j(\vec{q}) = i \sqrt{\frac{\hbar\omega_j(q)}{2}} (a_{jq}^+ - a_{j,-q}) \end{cases}$$

$$H = \sum_{j,q} \hbar\omega_j(q) (a_{jq}^+ a_{jq} + \frac{1}{2})$$

Auslenkungsfeld $U_{nk\alpha}$:

$$U_{nk\alpha} = \frac{A_{nk\alpha}}{\sqrt{M_k}} = \frac{1}{\sqrt{NM_k}} \sum_{j,q} e_{k\alpha}^{(j)}(\vec{q}) Q_j(\vec{q}) e^{iq\vec{R}_n} =$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_K}} \sum_{j,q} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(q)}} e_{k\alpha}^{(j)}(\vec{q}) (a_{j,q} + a_{j,-q}^\dagger) e^{i\vec{q}\vec{R}_n}$$

im zweiten Term: $\vec{q} \rightarrow -\vec{q}$; benutzen $e^{(-q)} = e^*(q)$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_K}} \sum_{j,q} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(q)}} \left[a_{j,q} e_{k\alpha}^{(j)}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{R}_n} + a_{j,q}^\dagger [e_{k\alpha}^{(j)}(\vec{q})]^* e^{-i\vec{q}\vec{R}_n} \right]$$

5.3. Zustandsdichte der Phononen

$$D(\omega) = \sum_j \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \delta(\omega - \omega_j(q)) = \sum_j \frac{1}{(2\pi)^d} \int \frac{ds}{|\vec{\nabla}_q \omega_j|} S_j(\omega)$$

Für kleine ω tragen nur akustische Phononen bei; $\omega_j(\vec{q}) = c_j(\vec{n}_q) |\vec{q}|$ $j=1\dots d$

Schallgeschwindigkeit $\uparrow$ Einheitsvektor in Richtung $\vec{q}$

$\rightarrow$ in $d=3$

$$D(\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{1}{(2\pi)^3} \int q^2 dq d\Omega_q \delta(\omega - c_j(\vec{n}_q) q)$$

$$= \sum_j \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\Omega_q \frac{1}{c_j^3(\vec{n}_q)} \cdot \omega^2 = \frac{3\omega^2}{2\pi^2} \left\langle \frac{1}{c_j^3} \right\rangle$$

$$\left\langle \frac{1}{c_j^3} \right\rangle = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \int \frac{d\Omega_q}{4\pi} \frac{1}{c_j^3(\vec{n}_q)}$$

In d Dimensionen:

$$D(\omega) = \sum_{j=1}^d \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\Omega_d \frac{1}{c_j^d(\vec{n}_q)} \cdot \omega^{d-1}, \quad \omega \rightarrow 0$$

Die Zustandsdichte der Phononen geht also mit $\omega \rightarrow 0$ wie $\omega^{d-1} \rightarrow 0$ ($d > 1$), im Gegensatz zur konstanten Zustandsdichte $\nu(\epsilon_F)$ der Elektronen an der Fermikante!

Energien, für die q -Werte existieren
mit $\omega_j(\vec{q}) = \omega$ und $\vec{\nabla}_q \omega_j(q) = 0$

→ van-Hove-Singularitäten
(auch an der oberen Bandkante), wie für
elektronische $\nu(\epsilon)$:

$$D(\omega) \sim \begin{cases} \sqrt{\omega - \omega_c} \text{ oder } \sqrt{\omega_c - \omega} & \text{in 3D} \\ \text{Sprung} & \text{in 2D} \\ (\omega - \omega_c)^{-1/2} \text{ oder } (\omega_c - \omega)^{-1/2} & \text{in 1D} \end{cases}$$

5.4. Spezifische Wärme

Zustandsumme

$$Z = \text{tr} e^{-\beta H} = \sum_{\{n_{j\vec{q}}\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{j,\vec{q}} \left(n_{j\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j(q) \right\}$$

$$n_{j\vec{q}} = 0, 1, 2, \dots$$

Phononen sind Bosonen

$$= \prod_{j,\vec{q}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j(q) \right] = \prod_{j,\vec{q}} \frac{\exp \left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_j(q) \right)}{1 - \exp \left(-\beta \hbar \omega_j(q) \right)}$$

$$= \prod_{j,\vec{q}} \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_j(\vec{q}) \right)}$$

Mittlere Besetzungszahl:

$$\langle n_{j\vec{q}} \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta (n+1/2) \hbar \omega_j(q)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta (n+1/2) \hbar \omega_j(q)}} = - \frac{\partial}{\partial x} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \Big|_{x=\beta \hbar \omega_j(q)}$$

$$= - \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} \Big|_{x=\beta \hbar \omega_j(q)} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_j(q)} - 1}$$

Bose - [oder Bose-Einstein-] Verteilungsfunktion

$\mu=0$: Anzahl der Phononen ist nicht erhalten; wird durch T bestimmt

Innere Energie:

$$U = \sum_{j,q} \hbar \omega_j(q) \left(n_{j,q} + \frac{1}{2} \right) = U_0 + \sum_{j,q} \hbar \omega_j(q) n_{j,q}$$

$$\langle U \rangle = U_0 + \sum_{j,q} \frac{\hbar \omega_j(q)}{e^{\beta \hbar \omega_j(q)} - 1}$$

→ spezifische Wärme

$$C_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{V} \sum_{j,q} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_j(q)}{e^{\beta \hbar \omega_j(q)} - 1}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty d\omega \frac{D(\omega) \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

Grenzfall hoher Temperaturen

Phononenfrequenzspektrum ist nach oben begrenzt:
 $\omega_{\max} = \max\{\omega_j(q)\} < \infty$

→ für genügend hohe Temperaturen gilt

$$k_B T \gg \hbar \omega_j(\vec{q}) \quad \text{für alle } j, q$$

Dann die Bose-Funktion

$$\frac{1}{e^x - 1} \stackrel{x \ll 1}{\approx} \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + \dots \right), \quad x \ll 1$$

$$\rightarrow C_V = \frac{1}{V} \sum_{j,q} \frac{\partial}{\partial T} \left[k_B T - \frac{1}{2} \hbar \omega_j(q) + \frac{1}{12} \frac{\hbar^2 \omega_j^2(q)}{k_B T} + \dots \right]$$

$$= \frac{dN_F}{V} \cdot k_B \left[1 - \frac{\hbar^2 \langle \omega_j^2(q) \rangle}{12 (k_B T)^2} + \dots \right]$$

$$\langle \omega_j^2(q) \rangle = \frac{1}{dP N} \sum_{j,q} \omega_j^2(q)$$

Quantenkorrektur

Dulong-Petit-Gesetz

(↔ klassische stat. Mechanik:

Beitrag $\frac{1}{2} k_B$ pro Freiheitsgrad,
 d.h. Impuls- und Ortskoordinate.
 Damit k_B pro harmon. Oszillator)

Grenzfall tiefer Temperaturen

$$k_B T \ll \hbar \omega_{\max}$$

Für $\hbar \omega \gg k_B T$ die Bosefunktion $\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \approx e^{-\beta \hbar \omega}$

→ nur Frequenzen $\hbar \omega \lesssim k_B T$ tragen bei

Für tiefe Temperaturen das bedeutet:

* nur akustische Phononen

$$* D(\omega) = \frac{3\omega^2}{2\pi^2} \left\langle \frac{1}{c_j^3} \right\rangle \quad (d=3) \quad \text{,, } \pi^4/15$$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty d\omega \frac{D(\omega) \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \frac{3}{2\pi^2} \left\langle \frac{1}{c_j^3} \right\rangle \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$U - U_0 \propto T^4$ wie für Photonen (Hohlraumstrahlung)
(auch Bosonen, auch lineare Dispersion $\omega \propto q$)

in d Dimensionen $T^4 \rightarrow T^{d+1}$

$$C_V = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4}{\hbar^3} \left\langle \frac{1}{c_j^3} \right\rangle T^3$$

Debye-Gesetz

Interpolationsausdrücke:

- Debye-Modell für akustische Phononen
- Einstein-Modell für optische Phononen

* Debye-Modell (akust. Ph.)

$\omega_j(q) = c_j q$ für alle $|q| < q_D$ und alle akustische Zweige ($j=1,2,3$)

q_D - Debye-Wellenvektor wird so gewählt, dass die Anzahl der Normalmoden stimmt

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} q_D^3 = \frac{N}{V} \rightarrow q_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3} \quad (\text{eine Kugel ersetzt die 1. BZ})$$

Debye - Frequenz $\omega_D = c q_D$

Debye - Temperatur Θ_D : $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D$

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{3\omega^2}{2\pi^2 c^3} & , \omega < \omega_D \\ 0 & , \omega > \omega_D \end{cases}$$

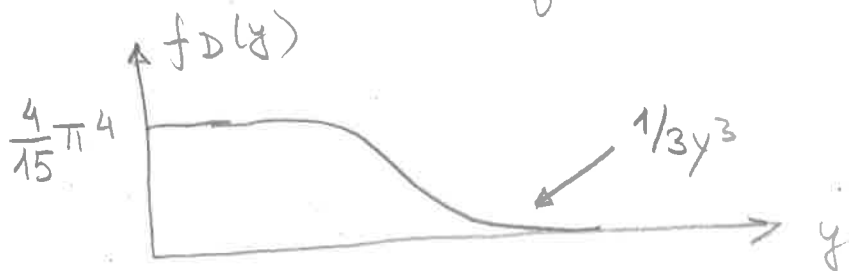
$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3\omega^2}{2\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{q_D} dq \frac{\partial}{\partial T} \frac{q^3}{e^{\beta \hbar c q} - 1}$$

$$= \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{q_D} dq \frac{q^3 e^{\beta \hbar c q}}{(e^{\beta \hbar c q} - 1)^2} \frac{\hbar c q}{k_B T^2}$$

$$x = \beta \hbar c q$$

$$= \frac{3}{2\pi^2} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = 9 k_B \frac{N}{V} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 f_D(T/\Theta_D)$$

wobei $f_D(y) = \int_0^{1/y} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$ - Debye - Funktion



* Einstein - Modell (opt. Ph.)

$$\omega_j(\vec{q}) = \omega_0 \rightarrow D_j(\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$$

für jeden optischen Zweig
des Spektrums

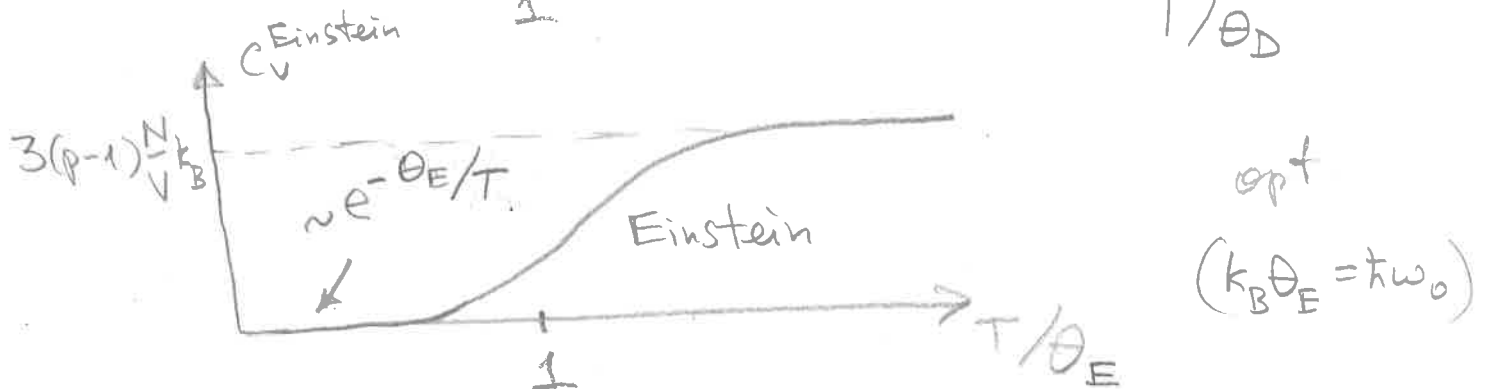
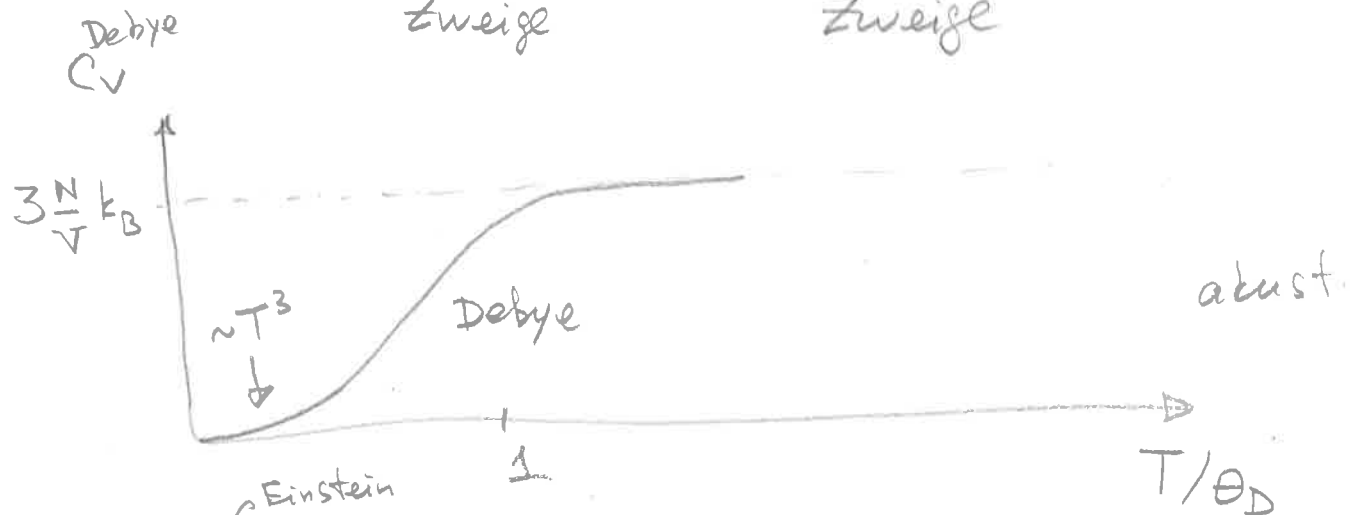
$$U - U_0 = (3p-3) N \frac{\hbar \omega_0}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1}$$

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} U = (3p-3) \frac{N}{V} k_B \left(\frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_0 / k_B T}}{(e^{\hbar \omega_0 / k_B T} - 1)^2}$$

$$C_V \approx C_V^{\text{Debye}} + C_V^{\text{Einstein}}$$

3 akustische
Zweige

3(p-1) optische
Zweige



Physikalische sinnvolle Wahl $\Theta_E \approx \Theta_D$

Abschätzung und typische Werte von Θ_D ;

Vergleich von Elektronen- und Phononen-Beiträgen zur spezifischen Wärme

$\omega_j(q)$ sind Lösungen der Gleichung

$$\det(\omega^2 \mathbb{B} - \mathbb{D}) = 0 \quad ; \quad \mathbb{D}_{k\alpha, k'\alpha'}^{(q)} = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_n \Phi_{k\alpha, k'\alpha'}(\vec{R}_n) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n}$$

$$\Rightarrow \hbar \omega \sim \sqrt{\frac{m}{M}} E_{el}$$

$$\Rightarrow k_B \Theta_D \sim \sqrt{\frac{m}{M}} E_F \quad ; \quad E_F \sim E_{el} \sim 1 \text{ eV}$$

$$\Phi_{\hbar k\alpha, \hbar k'\alpha'} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\hbar k\alpha} \partial u_{\hbar k'\alpha'}} \\ \text{— typische elektronische} \\ \text{Skalen der Energie und Länge}$$

Typische Werte $E_F \sim 2 \div 10 \text{ eV} \approx 2 \cdot 10^4 \div 10^5 \text{ K}$;

$$m/M \sim 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-6} \rightarrow \sqrt{\frac{m}{M}} \sim 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-3}$$

$$\Theta_D \sim 100 \div 1000 \text{ K} \simeq 0.01 \div 0.1 \text{ eV}$$

$$\rightarrow \frac{k_B \Theta_D}{E_F} \sim 0.01 \quad \text{in Übereinstimmung mit der Abschätzung}$$

$$k_B \Theta_D / E_F \sim \sqrt{m/M}$$

Geschwindigkeiten:

elektronische $v_F \sim \frac{E_F}{\hbar q_F} \sim 10^6 \text{ m/s}$

$$\uparrow \sim \pi/a$$

(um Faktor 300 kleiner als Lichtgeschwindigkeit, wegen $\sim \alpha = 1/137$)

Schall: $c_s \sim \frac{k_B \Theta_D}{\hbar q_D} \sim \frac{k_B \Theta_D}{E_F} v_F \sim \sqrt{\frac{m}{M}} v_F$

$$\uparrow \sim \pi/a$$

$$c_s \sim 10^3 \div 10^4 \text{ m/s}$$

Spezifische Wärme:

Elektronen: $C_V^{el} = n_e k_B \left[\frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{E_F} + \underbrace{\#}_{\sim 1} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^3 + \dots \right] \quad (k_B T \ll E_F)$

Phononen: $C_V^{ph} \approx \frac{12}{5} \pi^4 \frac{N}{V} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (T \ll \Theta_D)$

$$\frac{C_V}{T} \approx \gamma + AT^2$$

$$\gamma = \gamma^{el} = \frac{\pi^2}{2} \frac{n_e k_B^2}{E_F}$$

$$\frac{A^{el}}{A^{ph}} \sim \left(\frac{k_B \Theta_D}{E_F} \right)^3 \ll 1 \rightarrow A \simeq A^{ph} = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{n k_B}{\Theta_D^3}$$

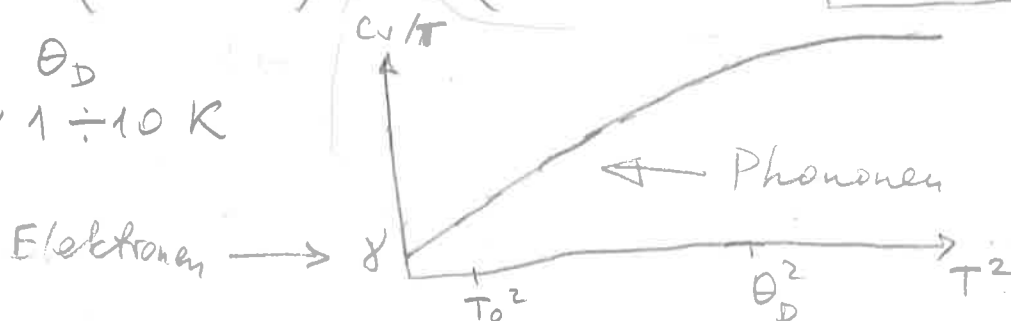
Phononenbeitrag dominiert für $T \gtrsim T_0$ mit

$$T_0 = \sqrt{\gamma/A} \sim \left(\frac{5 Z k_B \Theta_D^3}{24 \pi^2 E_F} \right)^{1/2} = \left(\frac{5 Z k_B \Theta_D}{24 \pi^2 E_F} \right)^{1/2} \Theta_D$$

Z - Valenz = Anzahl von Valenzelektronen pro EZ

$$\sim 0.01 \Theta_D$$

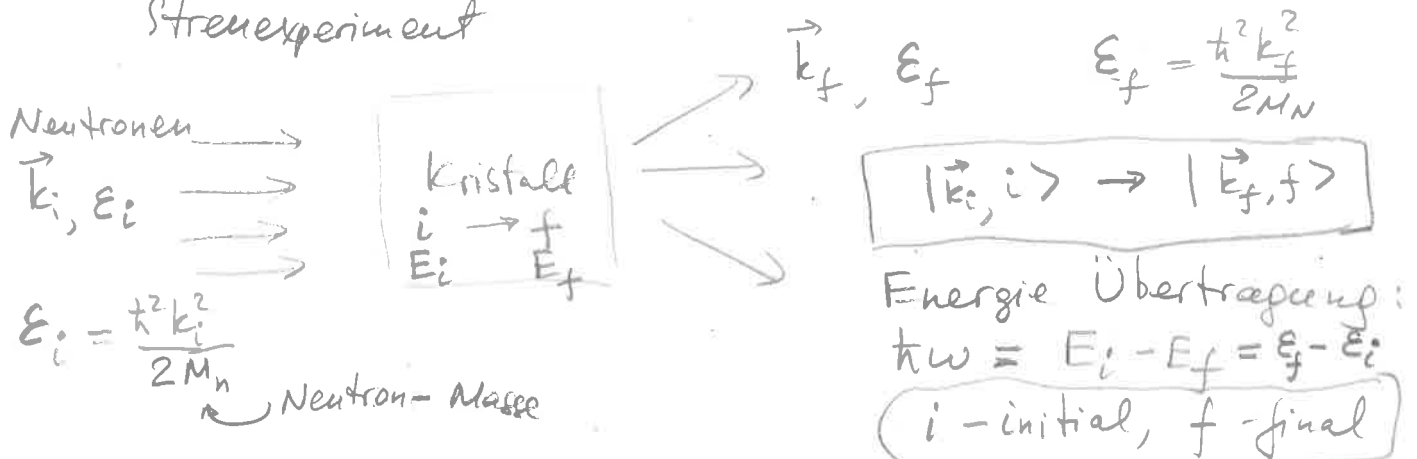
$$\sim 1 \div 10 \text{ K}$$



5.5. Neutronenstreuung an Kristallen

- eine besonders wichtige Methode, die Gitterstruktur und -dynamik experimentell zu untersuchen. Insbesondere erlaubt die direkte Messung der Phonondispersion.

Streuexperiment



Differentielle Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{N_i} \frac{dN_f(\Omega, \omega)}{d\Omega d\omega}$$

$$N_i = n_i v_i = n_i \frac{h k_i}{M_n}$$

Neutronen-Dichte Geschwindigkeit

$$[d^2\sigma/d\Omega d\omega] = L^2 T$$

N_i - Stromdichte der einfallenden Teilchen

(Zahl pro Zeiteinheit pro Flächeneinheit)

$d\Omega$ - Raumwinkel-element

$dN_f(\Omega, \omega)$ - Strom der gestreuten Teilchen (Zahl pro Zeiteinheit)

in Raumwinkel-element $d\Omega$ um Ω und in Energiefenster $h d\omega$ um $h\omega$

$$dN_f(\Omega, \omega) = dN(\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f) = \sum_{i,f} \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} W(\vec{k}_i, i \rightarrow \vec{k}_f, f) \cdot V n_i \frac{V d^3 k_f}{(2\pi)^3}$$

$$[W(\dots)] = \frac{1}{T}$$

i, f - Zustände des Kristalls,
 $Z = \sum e^{-\beta E_i}$

$$d^3 k_f = k_f^2 dk_f d\Omega = k_f \frac{M_n}{h} d\omega d\Omega$$

$$\rightarrow \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{M_n}{2\pi h}\right)^2 \frac{V^2}{2\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,f} \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} W(\vec{k}_i, i \rightarrow \vec{k}_f, f)$$

Um die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit $W(k_i \rightarrow k_f)$ zu berechnen, brauchen wir das Potential der Wechselwirkung eines Neutrons mit dem Kristall: $U(\vec{r})$

$$U(\vec{r}) = \sum_n U(\vec{r} - \vec{r}_n) \simeq \sum_n u_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}_n); \quad \vec{r}_n = \vec{R}_n + \vec{u}_n$$

$\uparrow$ Neutron $\uparrow$ Ion

$$[u_0] = E \cdot L^3$$

Goldene Regel (Fermi):

einfaches Gitter (1 Atom pro EZ) angenommen.

Wu. von Neutronen hauptsächlich mit Atomkernen

$$W(\vec{k}_i, i \rightarrow \vec{k}_f, f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k}_f, f | U | \vec{k}_i, i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega);$$

$$\langle \vec{k}_i, i | U | \vec{k}_f, f \rangle = \frac{1}{V} \int d^3r \langle i | e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}} \sum_n u_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) | f \rangle =$$

$$| \vec{k}_f \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{k}_f \cdot \vec{r}} = \frac{u_0}{V} \sum_n \langle i | e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_n} | f \rangle, \quad \vec{q} \equiv \vec{k}_f - \vec{k}_i$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{M_n}{2\pi\hbar} \right)^2 \frac{V^2}{2\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,f} \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{u_0^2}{V^2} \underbrace{\langle i | e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_n} | f \rangle \langle f | e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_n} | i \rangle}_{\delta(E_f - E_i + \hbar\omega)}$$

$$\begin{aligned} &= \int \frac{dt}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} (E_f - E_i + \hbar\omega)t} \langle i | e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_n} | f \rangle \langle f | e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_n} | i \rangle \\ &= \int \frac{dt}{2\pi\hbar} e^{i\omega t} \langle i | e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_n} | f \rangle \langle f | e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_n(t)} | i \rangle \rightarrow \end{aligned}$$

wir haben benutzt $\langle f | \mathcal{O}(t) | i \rangle = \langle f | e^{iHt/\hbar} \mathcal{O} e^{-iHt/\hbar} | i \rangle = e^{i(E_f - E_i)t/\hbar} \langle f | \mathcal{O} | i \rangle$

$\hookrightarrow$ Heisenberg-Darstellung

$$\sum_f \rightarrow \int \frac{dt}{2\pi\hbar} e^{i\omega t} \langle i | e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_n} e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_n(t)} | i \rangle$$

$$\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \dots \rightarrow \int \frac{dt}{2\pi\hbar} e^{i\omega t} \langle e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_n} e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_n(t)} \rangle$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{M_n}{2\pi\hbar} \right)^2 \frac{u_0^2}{\hbar^2} \frac{k_f}{k_i} S(\vec{q}, \omega), \quad \text{mit dem dynamischen Strukturfaktor } S(\vec{q}, \omega)$$

$$S(\vec{q}, \omega) = \sum_{n, n'} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_n} e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_{n'}(t)} \rangle = \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle \rho_{-\vec{q}}(0) \rho_{\vec{q}}(t) \rangle,$$

Heisenberg-Op. der Dichte $\rho(\vec{r}, t) = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) \xrightarrow{\text{Fourier}} \rho_{\vec{q}}(t) = \int d^3r e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}} \rho(\vec{r}, t) = \sum_n e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_n(t)}$

$$\vec{r}_n = \vec{R}_n + \vec{u}_n \Rightarrow$$

- 82 -

$$S(\vec{q}, \omega) = \sum_{n, n'} e^{i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle e^{i\vec{q}\vec{u}_n} e^{-i\vec{q}\vec{u}_{n'}(t)} \rangle$$

Translationsinvarianz $\rightarrow$

$$= N \sum_n e^{-i\vec{q}\vec{R}_n} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle e^{i\vec{q}\vec{u}_0} e^{-i\vec{q}\vec{u}_n(t)} \rangle$$

$$u_{n\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM}} \sum_{j,q} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(q)}} \left[a_{j,q} e^{(j)}_{\alpha}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{R}_n} + a_{j,q}^{\dagger} [e^{(j)}_{\alpha}(\vec{q})]^* e^{-i\vec{q}\vec{R}_n} \right]$$

Theorem [Baker-Kampfer-Formel]

Für zwei Operatoren A, B mit $[A, [A, B]] = [[A, B], B] = 0$ gilt

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{\frac{1}{2}[A, B]}$$

Theorem $L = \sum_j x_j a_j + y_j a_j^{\dagger}$ - Linearkombination der Bose-Erzeugnis- / Vernichtungsoperatoren;

$h = \sum_j \epsilon_j a_j^{\dagger} a_j$ - Ham-Operator; $\langle \dots \rangle$ - thermodyn Erwartungswert
(quadratisch!)

Dann gilt $\langle e^L \rangle = e^{\frac{1}{2}\langle L^2 \rangle}$ ($\Leftrightarrow$ Wick-Theorem)

Beweis von beiden Theoremen: sie z.B. Czocholl, 3.8

Für A und B , die Linearkombinationen von a_j und $a_j^{\dagger}$ sind, folgt aus Kombination der beiden Theoremen:

$$\begin{aligned} \langle e^A e^B \rangle &= \langle e^{A+B} \rangle e^{\frac{1}{2}[A, B]} = e^{\frac{1}{2}\langle (A+B)^2 + [A, B] \rangle} = \\ &= e^{\frac{1}{2}\langle A^2 + 2AB + B^2 \rangle} \end{aligned}$$

↑
Zahl

$$\Rightarrow \langle e^{i\vec{q}\vec{u}_0} e^{-i\vec{q}\vec{u}_n(t)} \rangle = e^{-2W} e^{\langle (\vec{q}\vec{u}_0) \cdot (\vec{q}\vec{u}_n(t)) \rangle};$$

↑
Debye-Waller-Faktor

$$2W = \langle (\vec{q}\vec{u}_0)^2 \rangle = \langle (\vec{q}\vec{u}_n(t))^2 \rangle$$

$$\Rightarrow S(\vec{q}, \omega) = N e^{-2W} \sum_n e^{-i\vec{q}\vec{R}_n} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} e^{\langle (\vec{q}\vec{u}_0) \cdot (\vec{q}\vec{u}_n(t)) \rangle}$$

Entwicklung für kleine Auslenkungen ($|q u_n| \ll 1$)

$$e^{\langle \vec{q} \vec{u}_0 \rangle \langle \vec{q} \vec{u}_n(t) \rangle} = 1 + \langle \vec{q} \vec{u}_0 \rangle \langle \vec{q} \vec{u}_n(t) \rangle + \dots$$

$$\rightarrow S(\vec{q}, \omega) = S_0(\vec{q}, \omega) + S_1(\vec{q}, \omega) + \dots$$

$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$
 0 Phononen 1 Phonon Multiphononen-Beiträge

0. Ordnung (keine Phononen):

$$S_0(\vec{q}, \omega) = e^{-2W} \delta(\omega) N^2 \sum_{\vec{G} \in \text{RG}} \delta_{\vec{G}, \vec{q}}$$

$\nwarrow$ reziprokes Gitter

* $\omega = 0$: elastische Streuung

* $\vec{q} = \vec{G}$: Bragg - von Laue - Reflexionsbedingung

* e^{-2W} - Debye-Waller-Faktor bestimmt die Abnahme der Intensität mit zunehmender Temperatur

1. Ordnung (1-Phonon-Prozesse):

$$S_1(\vec{q}, \omega) = N e^{-2W} \sum_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle \vec{q} \vec{u}_0 \rangle \cdot \langle \vec{q} \vec{u}_n(t) \rangle$$

$$u_{nx} = \sum_{j,q} (\dots a_{jq} + \dots a_{jq}^+) \quad (\text{p. 82, line 3}) \Rightarrow$$

$$\langle \vec{q} \vec{u}_0 \rangle \langle \vec{q} \vec{u}_n(t) \rangle = \frac{\hbar}{2NM} \sum_{jj',kk'} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(k)\omega_{j'}(k')}} \left[\begin{aligned} & (\vec{q} \vec{e}^{(j)}(\vec{k})) (\vec{q} \vec{e}^{(j')}(\vec{k}'))^* e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_n} \langle a_{jk} a_{j'k'}^+(t) \rangle \\ & + (\vec{q} \vec{e}^{(j)}(\vec{k}))^* (\vec{q} \vec{e}^{(j')}(\vec{k}')) e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_n} \langle a_{jk}^+ a_{j'k'}(t) \rangle \end{aligned} \right]$$

$$\langle a_{jk} a_{j'k'}^+(t) \rangle = n_{jk} e^{-i\omega_j(k)t} \delta_{jj'} \delta_{kk'}$$

$$\langle a_{jk}^+ a_{j'k'}(t) \rangle = (1 + n_{jk}) e^{i\omega_j(k)t} \delta_{jj'} \delta_{kk'}$$

Boseverteilung =

$$\langle f | \rho(t) | i \rangle = e^{i(E_f - E_i)t/\hbar} \langle f | \rho | i \rangle$$

$$= \frac{\hbar}{2NM} \sum_{jk} \frac{1}{\omega_j(k)} |\vec{q} \vec{e}^{(j)}(\vec{k})|^2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \left[(1 + n_{jk}) e^{i\omega_j(k)t} + n_{j,-k} e^{-i\omega_j(-k)t} \right]$$

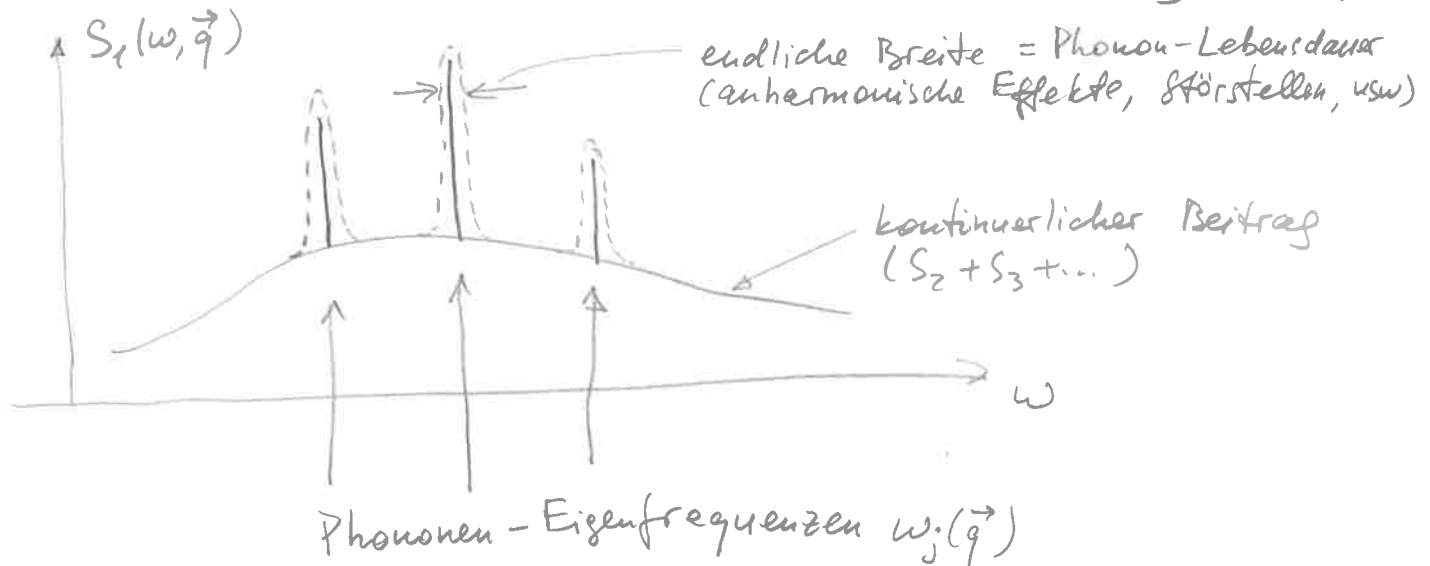
$\uparrow$
 $\omega_j(-k) = \omega_j(k)$

$$\sum_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \rightarrow N \sum_{\vec{G} \in \text{RG}} \delta_{\vec{q}, -\vec{k} + \vec{G}}; \quad \int \frac{dt}{2\pi} e^{i[\omega + \omega_j(k)]t} \rightarrow \delta(\omega + \omega_j(k))$$

$\rightarrow \delta(\omega + \omega_j(q))$

$$\Rightarrow S_1(\vec{q}, \omega) = N e^{-2\omega} \sum_j \frac{\hbar |\vec{q} \cdot \vec{e}^{(j)}(\vec{q})|^2}{2M\omega_j(\vec{q})} \left[n_{j,q} \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) + (1 + n_{j,-q}) \delta(\omega + \omega_j(\vec{q})) \right]$$

Bei festem $\vec{q}$ als Funktion von ω : Delta-Peaks
bei den Phononen-Eigenfrequenzen $\rightarrow$ experimentelle Bestimmung von $\omega_j(\vec{q})$:



Anharmonische Effekte in Kristallen

Von entscheidender Bedeutung für:

- thermische Ausdehnung
- Wärmeleitung