

(Fortsetzung) Born - Oppenheimer Näherung

$$(H_{ion} = T_{ion} + V_{ion})$$

Projektion der EW-Gleichung auf eine Elektronen Wellenfunktion

$$[E_v^e(X) + H_{ion}(X)] \chi_v(X) + \sum_v \left\{ \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \left[\left(\int \phi_{v,i}^* \Delta_i \phi_v dx \right) \chi_v(X) + 2 \left(\int \phi_{v,i}^* \nabla_i \phi_v dx \right) \nabla_i \chi_v \right] \right\}$$

Elektronen - Gitter - WW beschreibt
Änderung der Elektronenzustände durch endliche
Masse der Gitterionen

→ Störungsrechnung (später)

$$\boxed{[E_v^e(X) + H_{ion}(X)] \chi_{v,\mu}(X) = E_{v,\mu} \chi_{v,\mu}(X)}$$

- μ Quantenzahl vom Gittersystem
- v Quantenzahl vom Elektronensystem
- $E_{v,\mu}$ gemittelte Gesamtenergie
(ohne Elektron-Gitter WW)

Born - Oppenheimer Näherung

+ Zerlegung nach Gleichgewichtslagen der Gitterionen

Elektronengleichung

X^0 : Ruhelage der Gitterionen

$$H_E(x, X^0) \phi_v(x, X^0) = E_{v,\mu}^E \phi_v(x, X^0)$$

$$\text{mit } H_E(x, X^0) = H_e(x) + H_{e-ion}(x, X^0) + V_{ion}(X^0)$$

$$E_{v,\mu}^E = E_v^e(X^0) + V_{ion}(X^0)$$

Gittergleichung

$$H_G(X) \chi_{v,\mu}(X) = E_{v,\mu}^G \chi_{v,\mu}(X)$$

$$\text{mit } H_G(X) = E_v^e(X) - E_v^e(X^0) + T_{ion} + \underbrace{V_{ion}(X) - V_{ion}(X^0)}_{V_{ph}}$$

$$E_{v,\mu}^G = E_{v,\mu} - V_{ion}(X^0) - E_v^e(X^0)$$

Gitterzustände $\chi_{v,\mu}$ bilden ein VONS $\int \chi_{v,\mu}^* \chi_{v,\mu'} dX = \delta_{\mu\mu'}$

• Elektron-Gitter WW

$$H_{EG}(x, X) = \underbrace{H_{e-ion}(x, X) - H_{e-ion}(x, X^0)}_{\text{Elektron-Phonon WW}} - [E_v^e(x) - E_v^e(X^0)]$$

verschwindet für $X=X^0$
also bei $T \rightarrow 0$

Gesamtsystem $\Psi_{\nu\mu} = \chi_{\nu\mu}(X) \phi_\nu(x, X^0)$

$$\langle \Psi_{\nu\mu} | H_E + H_G | \Psi_{\nu\mu} \rangle = \underbrace{E_v^e(X^0) + E_{\nu\mu}^G(X^0)}_{\text{Energie ist minimal für Grundzustand } (\nu, \mu=0)} = E_{\nu\mu}(X^0)$$

→ kann zur Bestimmung von X^0 verwendet werden

3. Gitterschwingungen

Nach Born-Oppenheimer Näherung: $H_G \chi_{\nu\mu}(X) = E_{\nu\mu}^G \chi_{\nu\mu}(X)$

• Gitterionen bewegen sich um Ruhelage

$$X_i = R_i - R_i^0$$

($i=1 \dots 3M$)
↑
Zahl der Ionen

mit $H_G = T_{ion}(X) + V(X, X^0)$

$$V(X, X^0) := [V_{ion}(X) - V_{ion}(X^0)] + E_v^e(x) - E_v^e(X^0)$$

bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des Kristalls ($\|X - X^0\| \ll \alpha_i$)

→ Taylorentwicklung um Ruhelage X^0

$$V(X, X^0) = \underbrace{V(X^0, X^0)}_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3M} X_i \omega_{ij} X_j + \dots$$

mit $\omega_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} \right)_{X=X^0}$



↑
Entspricht der Federkonstante bei Auslenkung des Atoms i und des Atoms j um X_i und X_j

harmonische Näherung

3.1. Klassische Schwingungen

$$H(\{p_i, X_i\}) = \sum_{i=1}^{3M} \frac{p_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3M} X_i \omega_{ij} X_j$$

Klass. Hamiltonfunktion

Hamilton - Gl.:

$$\left. \begin{aligned} \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial X_i} = -\sum_{j=1}^{3M} W_{ij} X_j \\ \dot{X}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i} \end{aligned} \right\} \text{Bewegungsgleichung}$$

$$M_i \ddot{X}_i + \sum_{j=1}^{3M} W_{ij} X_j = 0$$

Transformation auf Normalkoordinaten

$$q_i := \sqrt{m_i} X_i \quad \rightarrow \quad H = \sum_{i=1}^{3M} \frac{1}{2} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3M} q_i D_{ij} q_j$$

$$D_{ij} := \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} W_{ij} \quad \text{dynamische Matrix}$$

D_{ij} ist reell, symmetrisch \rightarrow es gibt eine Hauptachsentransfo

$$U D U^{-1} = \Omega := \begin{pmatrix} \omega_1^2 & & & \\ & \omega_2^2 & & \\ & & \dots & \\ & & & \omega_{3M}^2 \end{pmatrix} \quad \left(\begin{array}{l} U^T = U^{-1} \\ U \text{ orthogonal} \end{array} \right)$$

Annahme: D positiv definit (Forderung an das Potenzial V)
 \rightarrow Eigenwerte $\omega_i^2 > 0$

mit $D = U^T \Omega U$

$$\text{d.h. } D_{ij} = \sum_{k,l=1}^{3M} U_{ki} \omega_k^2 \delta_{kl} U_{lj} = \sum_{k=1}^{3M} U_{ki} \omega_k^2 U_{kj}$$

$$\rightarrow \sum_{i,j=1}^{3M} q_i D_{ij} q_j = \sum_{k=1}^{3M} \omega_k^2 \underbrace{\sum_{i=1}^{3M} U_{ki} q_i}_{Q_k} \underbrace{\sum_{j=1}^{3M} U_{kj} q_j}_{Q_k} = \sum_{k=1}^{3M} \omega_k^2 Q_k^2$$

wegen $U^T U = 1$ gibt $\dot{Q}_k = \sum_{i=1}^{3M} U_{ki} \dot{q}_i$

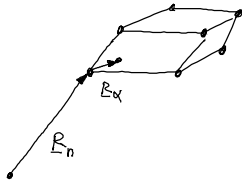
$$\rightarrow H = \sum_{k=1}^{3M} \left(\frac{1}{2} \dot{p}_k^2 + \frac{\omega_k^2}{2} Q_k^2 \right)$$

kanon. konj. Orte Q_k und Impulse $P_k = \dot{Q}_k$

• $3M$ uncoupled harm. Oszillatoren

$$Q_k(t) = u_k e^{-i\omega_k t}$$

• Berücksichtigung der Periodizität



s Atome pro Elementarzelle

$\alpha = 1, \dots, s$

$n = 1, \dots, N$

$i = 1, \dots, 3$

N Zahl der Elementarzellen im Grundgebiet

$$\underline{R}_{n\alpha}^0 = \underline{R}_n^0 + \underline{R}_\alpha^0$$

Gleichgewichtslagen des Gitterions $n\alpha$

$X_{n\alpha i}$: Auslenkung des Atoms " $n\alpha$ " aus Ruhelage in Richtung i

Translationssymmetrie :

$$V(X, X^0) \quad \text{und} \quad \underbrace{\omega_{n\alpha i, n'\alpha' i'}}_i \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{n\alpha i} \partial R_{n'\alpha' i'}} \right)_0$$

$[3sN \times 3sN \text{ Matrix}]$

Gitterperiodisch bezgl. $X^0 \equiv \{R_{n\alpha i}\}$

Gekoppelte Schwingungsgleichung :

$$(*) \quad M_\alpha \ddot{X}_{n\alpha i} + \sum_{n'\alpha' i'} \omega_{n\alpha i, n'\alpha' i'} X_{n'\alpha' i'} = 0$$

$$\omega_{\alpha i, \alpha' i'}(n'-n) = \omega_{\alpha i, \alpha' i'}(n'-n) \quad \text{Translationsinvarianz}$$

$$\text{Ansatz: } X_{n\alpha i} = c_\alpha e^{iqR_n} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} e^{-i\omega t}$$

diskrete ortabhängige Fourier-Reihe

$$q = (h b_1 + k b_2 + l b_3) \frac{1}{N^{1/3}}$$

$$1 \leq h, k, l \leq N^{1/3}$$

Einsetzen in (*)

$$\omega^2 c_\alpha = \sum_{\alpha' i'} \left[\sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \omega_{\alpha i, \alpha' i'}(n'-n) e^{iq(R_{n'} - R_n)} \right] c_{\alpha' i'}$$

$$D_{\alpha i, \alpha' i'}(q)$$

Fourier transformierte der dynamischen Matrix

→ Reduktion von $3sN$ auf $3s$ Gleichungen!

→ $3s$ Eigenfrequenzen $\omega_j = \omega_j(q)$ Zweige der Dispersionsrelationen.