

- Born-Oppenheimer Näherung
- Zerlegung nach Gleichgewichtslagen der Gitterionen

Elektronengleichung:

$$H_E(x, X^0) \phi_v(x, X^0) = E_v^E \phi_v(x, X^0)$$

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

$$E_v^E = E_v^e(X^0) + H_{ion-ion}(X^0)$$

Gitter-Gleichgewichtslagen X^0

Gittergleichung

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

mit $H_G(X) = E_v^e(X) - E_v^e(X^0) + H_{ion,kin} + H_{ion-ion}(X) - H_{ion-ion}(X^0)$

$$E_{\nu\mu}^G = E_{\nu\mu} - H_{ion-ion}(X^0) \overset{H_{ph}}{-} E_v^e(X^0)$$

Gitterzustände $\chi_{\nu\mu}$ bilden ein vollständiges OUS:

$$\int \chi_{\nu\mu}^*(X) \chi_{\nu\mu}(X) dX = \delta_{\nu\mu}$$

- 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 $X=X^0$ (hohe Temperaturen)

Gesamtsystem: $\Psi_{\text{ges}} = \chi_{\text{ges}}(X) \phi_v(x, X^0)$

$$\langle \Psi_v | H_E + H_G | \Psi_{\text{ges}} \rangle = \underbrace{E_v^e(X) + E_{\text{ges}}^e(X^0)}_{\text{Grundzustandsenergie für } T=0} = E_{\text{ges}}(X^0)$$

3. Gitterschwingungen

Nach Born-Oppenheimer Näherung: $H_G \chi_{\text{ges}}(X) = E_{\text{ges}}^e \chi_{\text{ges}}(X)$

mit $H_G = H_{\text{kin, kin}}(X) + V(X, X^0)$

- Gitteratom bewegen sich um Ruhelage
- fester elektr. Zustand

$$V(X, X^0) := [H_{\text{kin, kin}}(X) - H_{\text{kin, kin}}(X^0)] + E_v^e(X) - E_v^e(X^0)$$

bei Temperaturen weit unterhalb der Schmelztemp. des Kristalls sind die Auslenkungen $\|X - X^0\| \ll |a_i|$

→ Taylorentwicklung um Ruhelage X^0 :

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

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

3.1. Klassische Schwingungen

$$X_i = R_i - R_i^0 \quad (i=1 \dots 3M)$$

Klass. Hamiltonfunktion

$$H(\{p_i, x_i\}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^{3N} x_i w_{ij} x_j$$

Hamilton - gl.:

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial x_i} = - \sum_{j=1}^{3N} w_{ij} x_j$$

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i}$$

$$m_i \ddot{x}_i + \sum_{j=1}^{3N} w_{ij} x_j = 0$$

Transformation auf Normalkoordinaten

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

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

D_{ij} ist reell, symmetrisch \rightarrow es gibt eine Hauptachsentransf. $u^T = u^{-T}$

$$u D u^{-1} = \Omega := \begin{pmatrix} \omega_1^2 & & & 0 \\ & \omega_2^2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \omega_{3N}^2 \end{pmatrix}$$

Annahme: D positiv definit (Forderung an Pot. V!)

\rightarrow Eigenwerte $\omega_k^2 > 0$ d.h. $\omega_k \in \mathbb{R}$

Mit $D = u^T \Omega u$

$$\text{d.h. } D_{ij} = \sum_{k=1}^{3N} u_{ki} \omega_k^2 \delta_{kl} u_{lj} = \sum_{k=1}^{3N} u_{ki} \omega_k^2 u_{kj}$$

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

Wegen $U^T U = 1$ gilt mit $\dot{Q}_k = \sum_{i=1}^{3M} u_{ki} \dot{q}_i$

$$\rightarrow H = \sum_{k=1}^{3M} \frac{1}{2} \dot{Q}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3M} \omega_k^2 Q_k^2$$

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

(kan. konj. Orte Q_k und
Impulse $P_k = \dot{Q}_k$)

separierte Hamiltonfkt \rightarrow 3M ungekoppelte harmon. Oszillatoren

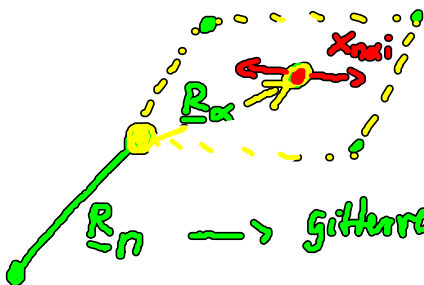
$$\dot{Q}_k = P_k$$

$$\dot{P}_k = -\omega_k^2 Q_k$$

3M Schwingungsfrequenzen ω_k :

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

- Normalschwingungen im periodischen Kristall
Translationssymmetrie des Kristallgitters wird benutzt



$\underline{R}_n \rightarrow$ Gittervektor des Ursprungs der n -ten Elementarzelle

• es seien s Atome in der Elementarzelle mit Massen M_α

$$\underline{R}_{n\alpha}^0 = \underline{R}_n + \underline{R}_\alpha \quad \text{Gleichgewichtslagen des Gitters } n\alpha$$

$$n = 1, \dots, U$$

$$\alpha = 1, \dots, s$$

$$i = 1, 2, 3$$

(U Elementarzellen im
Grundgebiet)

$X_{n\alpha i}$ Auslenkungen aus dem GG

Translationssymmetrie:

$$V(X, X^0) \quad \text{und} \quad W_{\underbrace{n\alpha i}, \underbrace{n'\alpha' i'}} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{n\alpha i} \partial R_{n'\alpha' i'}} \right)_0 \quad (3sU \times 3sU \text{ Matrix})$$

gitterperiodisch bzgl. $X^0 \equiv \{R_{n\alpha i}\}$

Gekoppelte Schwingungsgl.:

$$M_\alpha \ddot{X}_{n\alpha i} + \sum_{n'\alpha' i'} W_{n\alpha i, n'\alpha' i'} X_{n'\alpha' i'} = 0$$

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

⊙ Ansatz: $X_{n\alpha i} = C_{\alpha i} e^{i\mathbf{q} \cdot \underline{R}_n} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} e^{-i\omega t}$

diskrete Ortsabh.: Fourier-Reihe mit endl. vielen Termen

$$\underline{q} = \left(\frac{2\pi}{L_1} q_1 + \frac{2\pi}{L_2} q_2 + \frac{2\pi}{L_3} q_3 \right) \frac{1}{U^{1/3}}$$

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

(Bem: N Gesamtzahl der Elementarzellen)

$$\textcircled{5} \text{ Einsetzen} \Rightarrow \omega^2 c_{\alpha i} = \sum_{\alpha' i'} \left[\sum_n \frac{1}{M_{\alpha} M_{\alpha'}} W_{\alpha i, \alpha' i'}(n' - n) e^{i\mathbf{q} \cdot (\underline{R}_{n'} - \underline{R}_n)} \right] c_{\alpha' i'}$$

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

Reduktion von $3sN$ auf $3s$ Gln.!

$\rightarrow 3s$ Eigenfrequenzen $\omega_j = \omega_j(\mathbf{q})$ Zweige der Dispersionsrelation
 $j = 1 \dots 3s$
 $3sN$ Eigenfrequenzen } für N zulässige \mathbf{q} Werte

Lösungen: $c_{\alpha i}(\mathbf{q})$

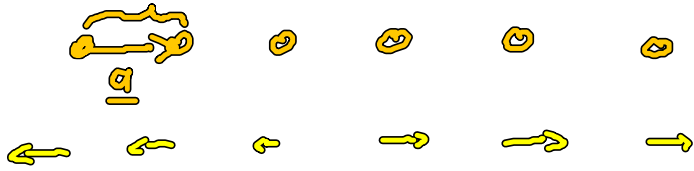
\mathbf{q} ist reziproker Gittervektor
 $\rightarrow \omega_j(\mathbf{q})$ ist periodisch in \mathbf{q}
 \rightarrow Beschränkung auf 1BZ

3.2 Normalschwingungen eines 1-dimensionalen Gitters

a) 1-dim. 1-atomiges Bravais Gitter

Gittervektoren $\underline{R}_n = n \underline{a}$

$$\begin{aligned} n &= 1, \dots, N \\ s &= 1 \\ i &= 1 \end{aligned}$$



Auslenkungen X_n

$$V = \frac{1}{2} K \sum_{n=1}^N (X_n - X_{n+1})^2$$

„lineare Kette“

Federkonstante K

Period. Fortsetzung des Grenzgebietes (Born v. Karman RB)

$$X_{N+1} = X_1$$

$$\begin{aligned} \text{Schwingungsgleichung: } \ddot{X}_n &= -\frac{K}{M} [(X_n - X_{n-1}) - (X_{n+1} - X_n)] \\ &= -\frac{K}{M} [2X_n - X_{n-1} - X_{n+1}] \end{aligned}$$

Ansatz: $X_n = \frac{1}{\sqrt{M}} c e^{i(qan - \omega t)}$

zykl. Randbed. $e^{iqaN} = 1$ liefert $q = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{n}{N}$

entweder $n = 1, 2, \dots, N$

oder $-\frac{N}{2} \leq n \leq \frac{N}{2}$

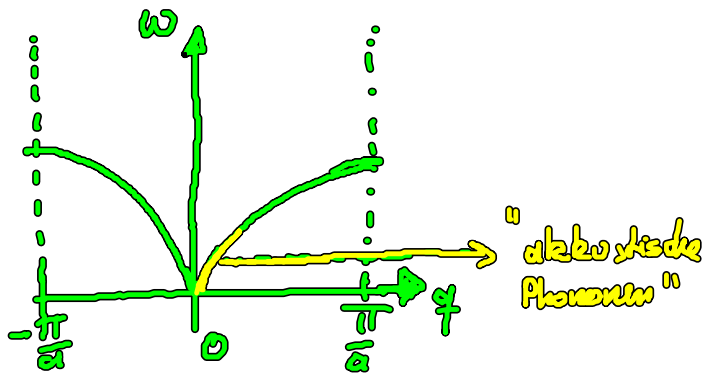
$$\Rightarrow \boxed{-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}} \quad 1. \text{BZ}$$

Ansatz einsetzen in Schwingungsgleichung

$$\begin{aligned}
 -\omega^2 e^{-i(qan - \omega t)} &= -\frac{K}{M} (2 - e^{-iqa} - e^{iqa}) e^{i(qan - \omega t)} \\
 &= -\frac{2K}{M} (1 - \cos qa) e^{i(qan - \omega t)}
 \end{aligned}$$

Für $q \in \left\{ -\frac{\pi}{a}, \dots, \frac{\pi}{a} \right\}$

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos qa)}{M}} = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$



$$|q| \ll \frac{\pi}{a} : \omega \approx a \sqrt{\frac{K}{M}} |q|$$

Auslenkungen: $X_n(t) = \frac{c}{M} e^{i(qan - \omega(q)t)}$

Wellen mit Phasengeschwindigkeit
Gruppengeschw.

$$\begin{aligned}
 v_{ph} &= \frac{\omega}{q} \\
 v_g &= \frac{\partial \omega}{\partial q}
 \end{aligned}$$

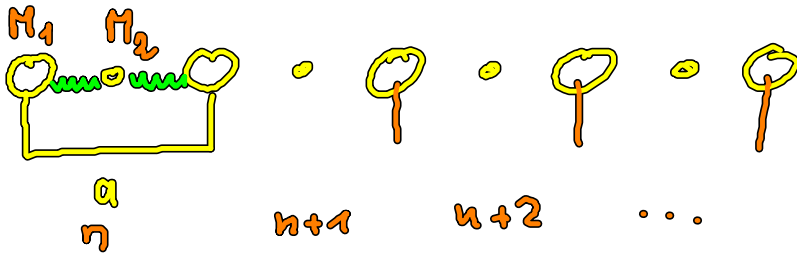
$$|q| \ll \frac{\pi}{a} : v_{ph} \approx v_g \approx a \sqrt{\frac{K}{M}}$$

$$q = \frac{\pi}{a} \text{ (Rand der BZ) } \quad v_g = 0$$

Symmetrie: $\omega(q) = \omega(-q)$ gilt allgemein wegen Zeitumkehrinvarianz:

$b \rightarrow -b$
 $q \rightarrow -q$ (rücklaufende Welle)

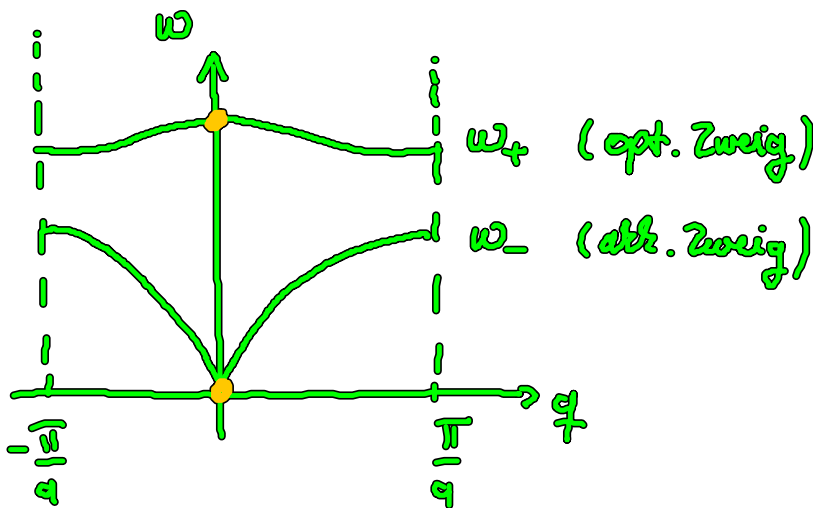
b) 1-dim. 2-atomiges Gitter



$\begin{matrix} \rightarrow x_{n1} \\ \rightarrow x_{n2} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \rightarrow x_{n1} \\ \rightarrow x_{n2} \end{matrix}} \right\} \text{Auslenkungen von Ionen } \begin{Bmatrix} 1 \\ 2 \end{Bmatrix} \text{ aus G}$

$$V = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N \left(\underbrace{(x_{n1} - x_{n2})^2}_{\text{Oms}} + \underbrace{(x_{n2} - x_{n+1,1})^2}_{\text{msO}} \right)$$

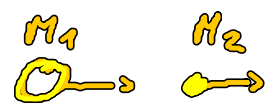
Rechnung in der Übung



Interpretation

$q \rightarrow 0 \hat{=} \text{Wellenlänge } \lambda \rightarrow \infty$

$\omega = \omega_-$: beide Basisatome in Phase

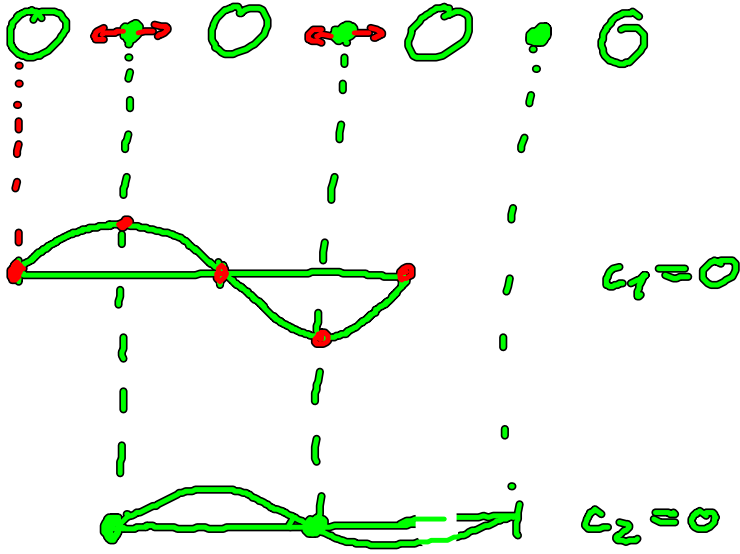


$\omega = \omega_+$: beide Basisatome gegenphasig



$$q = \pm \frac{\pi}{q}$$

abst.
Zweig ω_- :



$$\lambda = 2a$$

opt.
Zweig ω_+

$$c_1 = 0$$

$$c_2 = 0$$