Organisatorisches:

– Anmeldung für die Veranstaltung in Moses
↓
unbenoteter Schein

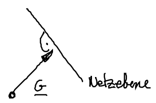
– Anmeldung zur Prüfung (Modulprüfung) in SAP

↙ alte StuPo: Theo V/VI, QM II + Festkörperphysik

↘ neue StuPo: "nur" Festkörperphysik → Note

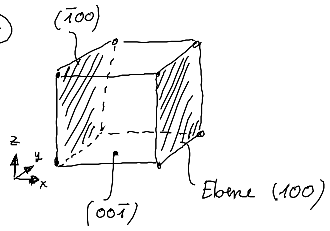
(Fortsetzung) 1.2. Fourierentwicklung und reziprokes Gitter

$\underline{G} = h\underline{b}_1 + k\underline{b}_2 + l\underline{b}_3$ reziproker Gittervektor, $h,k,l \in \mathbb{Z}$



• $\underline{G}$ definiert eine Netzebene des Ortsgitters

Bsp.



• kristallographische Richtung $\langle 100 \rangle$

• Fläche (100) ist $\perp$ zur Richtung $\langle 100 \rangle$

Periodische Funktionen

$\boxed{1}$ Zerlegung einer Funktion $f(r) = f(r+R)$ in Fourier Reihe

$$f(r) = \sum_{\underline{G}} F(G)\, e^{i\underline{G}\,\underline{r}}$$

Es gilt: Die Funktionen $\phi(\underline{G},\underline{r}) := \frac{1}{\sqrt{V_{EZ}}}\, e^{i\underline{G}\,\underline{r}}$ bilden ein VONS für quadratintegrable Funktionen

$$\int_{V_{EZ}} \phi^*(\underline{G},\underline{r})\, \phi(\underline{G}',\underline{r})\, d^3r = \frac{1}{V_{EZ}} \int_{V_{EZ}} e^{i(\underline{G}'-\underline{G})\underline{r}}\, d^3r = \delta_{\underline{G}\underline{G}'}$$

Sie sind gitterperiodisch $\phi(\underline{G},\underline{r}+\underline{R}) = \frac{1}{\sqrt{V_{EZ}}}\, e^{i\underline{G}\,\underline{r}}\, \underbrace{e^{i\underline{G}\,\underline{R}}}_{\text{da } \underline{G}\,\underline{R} = 2\pi m} = \phi(\underline{G},\underline{r})$

Beweis Vollständigkeit:

$$\sum_{\underline{G}} \phi(\underline{G},\underline{r})\,\phi^*(\underline{G},\underline{r}') \overset{!}{=} \delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

$$= \frac{1}{V_{EZ}} \sum_{\underline{G}} e^{i\underline{G}(\underline{r}-\underline{r}')} \qquad \checkmark$$

wobei $\sum_{\underline{G}} = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty}$

Also gilt: $F(\underline{G}) = (f \cdot \phi(\underline{G},\underline{r})) = \frac{1}{V_{EZ}} \int_{V_{EZ}} f(\underline{r})\, e^{-i\underline{G}\underline{r}}\, d^3r$

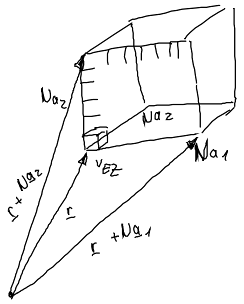
$\boxed{2}$ Festkörper füllt nur <u>endliches</u> Grundgebiet: $V = N^3 V_{EZ}$

"Grundgebiet"

Zyklische Randbedingungen (Born-v. Karman):

$$f(\underline{r}+N\underline{a}_1) = f(\underline{r}+N\underline{a}_2) = f(\underline{r}+N\underline{a}_3) = f(\underline{r})$$

[vereinfacht mathematische Behandlung]



Dann bilden die Funktionen

$$\phi(\underline{k},\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\underline{k}\underline{r}} \qquad \text{mit} \quad \underline{k} = \frac{\underline{G}}{N} = \frac{h}{N}\underline{b}_1 + \frac{k}{N}\underline{b}_2 + \frac{l}{N}\underline{b}_3$$

ein VONS. Beweis analog wie eben $\underline{G} \to \underline{k}$.

$\boxed{3}$ Fourierentwicklung für Funktionen einer diskreten Variablen $\underline{R}$:

$$f(\underline{R}+N\underline{a}_i) = f(\underline{R})$$

$i = 1,2,3$

$\underline{R}$ Gittervektor (diskret)

Die Funktionen

$$\phi(\underline{k},\underline{R}) = \frac{1}{\sqrt{N^3}} e^{i\underline{k}\underline{R}} \qquad \text{mit} \quad \underline{k} = \frac{1}{N}\underline{G}$$

sind wegen

$$\underline{k}\,N\underline{a}_1 = 2\pi h$$
$$\underline{k}\,N\underline{a}_2 = 2\pi k$$
$$\underline{k}\,N\underline{a}_3 = 2\pi l$$

periodisch in $\underline{R}$ $\qquad \phi(\underline{k},\underline{R}+N\underline{a}_i) = \phi(\underline{k},\underline{R})$

<u>und</u> in $\underline{k}$ $\qquad \phi(\underline{k}+\underline{G},\underline{R}) = \phi(\underline{k},\underline{R})$

→ es genügt sie im reziprok $\underline{k}$-Bereich zu betrachten

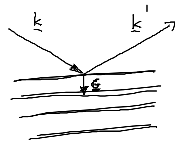
$$\sum_{\underline{k}}{}' = \sum_{h=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} \sum_{l=1}^{N} \qquad N^3 \text{ verschiedene } \underline{k}\text{-Vektoren}$$

Vollständigkeit: $$\sum_{\underline{k}}{}' \phi(\underline{k}, \underline{R})\, \phi^*(\underline{k}, \underline{R}') = \frac{1}{N^3} \sum_{\underline{k}}{}' e^{i\underline{k}(\underline{R}-\underline{R}')} = \delta_{\underline{R}\underline{R}'}$$

$$\Rightarrow \boxed{f(\underline{R}) = \sum_{\underline{k}}{}' F(\underline{k})\, e^{i\underline{k}\underline{R}}} \quad \text{mit} \quad \boxed{F(\underline{k}) = \frac{1}{N^3} \sum_{\underline{R}}{}' f(\underline{R})\, e^{-i\underline{k}\underline{R}}}$$

$$\sum_{\underline{R}}{}' = \sum_{n_1=1}^{N} \sum_{n_2=1}^{N} \sum_{n_3=1}^{N}$$

$\boxed{\text{Bsp.}}$ Röntgenbeugung einer ebenen Welle $e^{i\underline{k}\underline{r}}$



• QM bestimmt durch Streuamplitude

$$\langle k' | V(r) | k \rangle = \frac{1}{V_{EZ}} \int e^{-i\underline{k}'\underline{r}}\, V(r)\, e^{i\underline{k}\underline{r}}\, d^3r$$

Gitterperiodisches Potenzial

$$= \frac{1}{V_{EZ}} \int \sum_{G} V_G\, e^{i(\underline{k}+\underline{G}-\underline{k}')\underline{r}}\, d^3r$$

$$= \sum_{G} V_G\, \delta_{\underline{k}'-\underline{k}, \underline{G}}$$

→ bei $\underline{k}' = \underline{k} + \underline{G}$ gibt es eine nichtverschwindende Streuamplitude.

2. Quantenmechanische Beschreibung des Festkörper

2.1. Ausgangspunkt: Schrödinger-Gleichung des Vielteilchensystems

Ziel: Trennung von Elektronen- und Gittereigenschaften

N Valenzelektronen + M Gitterionen

↓ chem. Bindung

↓ Kerne + Rumpfelektronen (= abgeschlossene Schalen)

Hamilton-Operator

$$H = H_e + H_{ion} + H_{e-ion} + H_{ext.}$$

$\downarrow$

$$H_e = T_e + V_{e-e} = \underbrace{\sum_{k=1}^{N} \frac{p_k^2}{2m}}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{kk'}^{*} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_k - r_{k'}|}}_{\text{EL.-EL.-WW}}$$

$$\sum^{*} \equiv \sum_{k \neq k'}$$

H_e: Hamilton Op. der Valenzelektronen an Orten $(r_1, \dots, r_N)$ mit Impulsen $(p_1, \dots, p_N)$ und Masse m und Ladung e

$$H_{ion} = T_{ion} + V_{ion-ion} = \underbrace{\sum_{i=1}^{M} \frac{p_i^2}{2M_i}}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ii'}^{*} V_{ion}(R_i - R_{i'})}_{\text{Ion - Ion - WW}}$$

$\hookrightarrow$ Annahme: nur nächste-Nachbar WW

H_{ion}: Hamilton-Op. der Gitterionen $(R_1, \dots R_M, P_1, \dots, P_M)$, Masse M_i

Bsp.: Van-der Waals, Kovalente, Ionische, Metallische } Bindung

Elektron-Ion-WW ($\neq$ Coulomb), Pseudopotenzial des Ions

$$H_{e-ion} = \sum_{k=1}^{N} \sum_{i=1}^{M} V_{e-ion}(r_k - R_i)$$

sowie

H_{ext} WW der Elektronen u. Ionen mit externen Feldern (zunächst weggelassen)

Gleichgewichtslage der Gitterionen: R_k^0

$$\rightarrow V_{ion-ion} = V^0_{ion-ion} + V_{ph}$$

$$H_{e-ion} = H^0_{e-ion} + H_{e-ph}$$

$\uparrow$ Gleichgewichts-anteil

$\uparrow$ Gitterschwingungsanteil (Phononen)

<u>Schrödingergleichung</u>:

$$H\,\Psi(r_1 \dots r_N, R_1 \dots R_M) = E\,\Psi(\underbrace{r_1 \dots r_N}_{:=x}, \underbrace{R_1 \dots R_M}_{:=X})$$

$\uparrow$

Ψ Gesamtwellenfunktion $\Psi(x, X)$, separiert nicht wegen e-ion WW

Hilbertraum ist kein Produktraum

Lösungsmethode

(i) Näherung einzelner Terme (weglassen oder Störungsrechnung)

(ii) Ausnutzen der Gittersymmetrie

Näherungsstufen:

(a) $m << M_i$ $\left(\frac{m}{M_i} \sim 10^{-4}\right)$

Elektronen folgen adiabatisch der Änderung der Ionenlagen

Ionen folgen nur langsam der Änderung der Elektronenkonfiguration

-> adiabatische Näherung $\boxed{\text{(Born – Oppenheimer Näherung)}}$

Separation des (Valenz) Elektronen- und Ionenproblems

danach: Störungstheoretische Berücksichtigung der Elektronen-Phonon WW

(b) Ionenbewegung einzeln -> Phononen

(c) Elektronenproblem: N Elektronen im periodischen Potenzial der Gitterionen

Vernachlässigung der e-e-WW : Einelektronennäherung

-> Bandstruktur

Vernachlässigung des period. Potenzials

freies Elektronengas mit e-e WW

-> Hartree Fock Näherung

Plasmonen

2.2. Born-Oppenheimer-Näherung

Elektronensystem bei festgehaltenem $\underline{R}_i$ als Parameter

$$\left[H_e(x) + H_{e\text{-}ion}(x, X)\right] \phi_\nu(x; \overset{\text{Parameter}}{X}) = E_\nu^e(X)\, \phi_\nu(x; X) \qquad (1)$$

Elektronischer Anteil der Gesamtenergie

Entwicklung der exakten Eigenfunktion $\Psi(x, \overset{\text{Variable}}{X})$ von H nach den elektronischen Eigenfunktionen $\phi_\nu(x; X)$

$$H(x,X)\, \Psi(x,X) = E\, \Psi(x,X) \quad \text{mit} \quad \Psi(x,X) = \sum_\nu \chi_\nu(X)\, \phi_\nu(x;X)$$

Einsetzen

$$H\,\Psi(x,X) = \left[H_e(x) + H_{e\text{-}ion}(x,X) + H_{ion}(X)\right]\Psi(x,X)$$

$$= \sum_\nu \chi_\nu(X)\underbrace{\left[H_e(x) + H_{e\text{-}ion}(x,X)\right]\phi_\nu(x;X)}_{E_\nu^e(X)\,\phi_\nu(x;X)} + \sum_\nu H_{ion}(X)\,\chi_\nu(X)\,\phi_\nu(x;X)$$

$$= E\sum_\nu \chi_\nu\,\phi_\nu$$

Für jedes X (Parameter) bilden $\phi_\nu(x,X)$ im Hilbert-Raum des N-Elektronensystem eine vollständiges ONS mit $\int \phi_\nu^*(x;X)\,\phi_{\nu'}(x;X)\,dx = \delta_{\nu\nu'}$.