(weiter) 1.3. Fourierentwicklung und reziprokes Gitter

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

Die Funktionen $\phi(\underline{G},\underline{r}) := \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\underline{G}\underline{r}}$

$\underline{G}$: reziproker Gittervektor

bilden ein ONS

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

und sind gitterperiodisch:

$$\phi(\underline{G},\underline{r}+\underline{R}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\underline{G}\underline{r}} \underbrace{e^{i\underline{G}\underline{R}}}_{1} = \phi(\underline{G},r)$$

da $\underline{G}\underline{R} = 2\pi m$

sowie vollständig:

$$\sum_{\underline{G}} \phi(\underline{G},r)\, \phi^*(\underline{G},r') = \frac{1}{\Omega}\sum_{\underline{G}} e^{i(G(r-r'))} = \delta(r-r')$$

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

Also gilt die Entwicklung

$$f(r) = \sum_{\underline{G}} F(\underline{G})\, e^{i\underline{G}\underline{r}} \quad \text{mit} \quad \boxed{F(\underline{G}) = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} f(r)\, e^{-i\underline{G}\underline{r}}\, d^3r}$$

Analog für $h(\underline{g}) = h(\underline{g} + \underline{G})$

$$h(\underline{g}) = \sum_{\underline{R}} H(\underline{R})\, e^{i\underline{R}\,\underline{g}} \qquad \text{mit} \qquad H(R) = \frac{1}{\Omega_r} \int_{\Omega_r} h(\underline{g})\, e^{-i\underline{R}\,\underline{g}}\, d^3\underline{g}$$

wobei $\Omega_r := \underline{g}_1(\underline{g}_2 \times \underline{g}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$

↑ Volumen der reziproken Elementarzelle

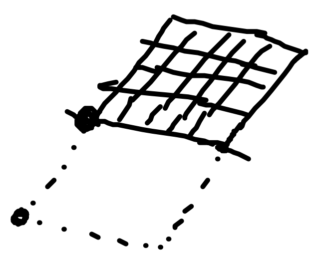
Endliches Grundgebiet

Betrachte endlichen Kristall mit $V = N^3\Omega$ ("Grundgebiet", wird durch $N\underline{a}_1, N\underline{a}_2, N\underline{a}_3$ aufgespannt, $N \in \mathbb{N}$)

Zyklische Randbedingungen (Born - v. Karman):

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

(vereinfacht die math. Behandlung)



$$\rightarrow \quad f(\underline{r} + n_1 N\underline{a}_1 + n_2 N\underline{a}_2 + n_3 N\underline{a}_3) = f(\underline{r}) \qquad \forall n_i \in \mathbb{Z}$$

(periodisch auf dem Grundgebiet)

Dann bilden die Funktionen

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

ein vollständiges ONS: (Herleitung wie oben nur $G \to k$) $h, k, l \in \mathbb{Z}$

- 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 $\underline{R}$: $\phi(\underline{k}, \underline{R} + N\underline{a}_i) = \phi(\underline{k}, \underline{R})$

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

wegen $\underline{G}\underline{R} = 2\pi m$

$\to$ es genügt, sie im reduzierten $\underline{k}$-Bereich mit $1 \leq h, k, l \leq N$ (da $\underline{k}N = \underline{G}$) zu betrachten

(N^3 verschiedene k-Vektoren auf 1. Brillouin-Zone beschränkt) (BZ)

Orthonormalität:

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

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

(nur über Grundgebiet)

Vollständigkeit:

$$\sum_{\underline{k}}{}' \equiv \sum_{h=1}^{N}\sum_{k=1}^{N}\sum_{l=1}^{N} \quad \text{(nur über 1. BZ)}$$

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

Somit ergibt sich die Fourierentwicklung

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

2. Quantenmechanische Beschreibung des Festkörpers

2.1. Ausgangspunkt: Schrödinger-Gleichung des Vielteilchensystems

Ziel: Trennung von Elektronen- und Gittereigenschaften

N Valenzelektronen + M Gitterionen

$\downarrow$ chem. Bindung

$\downarrow$ Kerne + Rumpfelektronen (abgeschlossene Schalen beeinflussen die Festkörpereigenschaften nicht)

Hamilton-Operator:

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

$$\text{mit } H_e = H_{e,kin} + H_{e-e} = \sum_{k=1}^{N} \frac{p_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{kk'}{}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}_k - \underline{r}_{k'}|}$$

El.-El. WW

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

Hamilton-Op. der (Valenz) Elektronen

$(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N, \underline{p}_1, \dots, \underline{p}_N)$ Orte, Impulse und Masse m

$$\text{und } H_{ion} = H_{ion,kin} + H_{ion-ion}$$

$$= \sum_{i=1}^{M} \frac{p_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{ii'}{}' V_{ion}(R_i - R_{i'})$$

Ion-Ion-WW

Hamilton-Op. der Gitterionen

$(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_M, \underline{P}_1, \dots, \underline{P}_M)$ und Massen M_i

und $H_{e\text{-}ion} = \sum_{k=1}^{N} \sum_{i=1}^{M} V_{e\text{-}ion}(\underline{r}_k - \underline{R}_i)$ El - Ion - WW
(≠ Coulomb)
Pseudopot. des Jons

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

Gleichgewichtslagen der Gitterionen: R_k^0

$$\Rightarrow H_{ion\text{-}ion} = H^0_{ion\text{-}ion} + H_{ph}$$

$$H_{e\text{-}ion} = \underbrace{H^0_{e\text{-}ion}}_{\text{Gleichgewichts-anteil}} + \underbrace{H_{e\text{-}ph}}_{\text{Gitterschwingungsanteil (Phononen)}}$$

Schrödinger-Gleichung in Ortsdarstellung

$$H \Psi(\underline{r}_1, \dots \underline{r}_N, \underline{R}_1 \dots \underline{R}_M) = E \Psi(\underbrace{\underline{r}_1 \dots \underline{r}_N}_{=:x}, \underbrace{\underline{R}_1 \dots \underline{R}_M}_{=:X})$$

$$\underline{p}_k = \frac{\hbar}{i} \underline{\nabla}_{\underline{r}_k}$$

$$\underline{P}_i = \frac{\hbar}{i} \underline{\nabla}_{\underline{R}_i}$$

Gesamtwellenfkt $\Psi(x, X)$ separiert
nicht wegen ion-e-WW
(Hilbertraum ist kein Produktraum)

Lösungsmethoden:

(i) Näherung einzelner Terme (weglassen oder Störungsrechnung)

(ii) Ausnutzen der Gittersymmetrie

Näherungsstufen:

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

- Elektronen folgen adiabatisch der Änderung der Ionenlagen
  -> momentanen Konfig. der Ionen
- Ionen folgen nur langsam der Änderung der Elektronenkonfig.

=> adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näh.)

Separation des (Valenz) Elektronen- und Ionenproblems

danach: Störungstheoretische Berücksichtigung der Elektron-Phonon-WW

(b) Elektronenproblem: N Elektronen im period. Potenzial der Gitterionen

- Vernachlässigung der e-e-WW: Einelektronen Näherung
  -> Bandstruktur
- Vernachlässigung des period. Potenzials:
  freies Elektronengas mit e-e-WW

(Jellium-Modell : konstanter pos. Untergrund)

→ Hartree-Fock Näherung
od. Plasmonen

2.2. Born-Oppenheimer-Näherung

Elektronensystem bei festgehalten R_i als Parameter:

$$[H_e(x) + H_{e\text{-ion}}(x,X)]\,\phi_\nu(x,X) = E_\nu^e(X)\,\phi_\nu(x,X) \quad (1)$$

E_ν^e: Elektronischer Anteil der Gesamtenergie

Entwicklung der exakten Eigenfunktionen $\Psi(x,X)$ von H nach den elektronischen Eigenfunktionen $\phi_\nu(x,X)$

$$H\,\Psi(x,X) = E\,\Psi(x,X)$$

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

Einsetzen:

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

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

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

Für jedes X (Parameter) bilden $\phi_\nu(x, X)$ im Hilbertraum des N-Elektronensystems ein vollständiges ONS mit

$$\int \phi_\nu^*(x, X)\, \phi_{\nu'}(x, X)\, dx = \delta_{\nu\nu'}$$

$$dx = \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^3r_1 \ldots d^3r_N$$

$$E \sum_\nu \chi_\nu \phi_\nu = \sum_\nu \Big[E_\nu^e(X) + \underbrace{\sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{R_i} + H_{\text{ion-ion}}(X)}_{H_{\text{ion}}(X)} \Big] \chi_\nu(X)\, \phi_\nu(x, X)$$

(4)
$$= \sum_\nu \Big\{ \phi_\nu(x, X) \big[E_\nu^e(X) + H_{\text{ion}}(X) \big] \chi_\nu(X) \underbrace{- \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \left(\chi_\nu \Delta_i \phi_\nu + 2 \nabla_i \chi_\nu \nabla_i \phi_\nu \right)}_{\text{nicht-adiabatische WW}} \Big\} = E \sum_\nu \chi_\nu \phi_\nu$$

$$\Big[\text{wegen } \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \left(\chi(R_i)\, \phi(r_k, R_i) \right) = \frac{\partial}{\partial R_i} \left(\chi' \phi + \chi \phi' \right) = \chi'' \phi + 2 \chi' \phi' + \chi \phi'' \Big]$$

Projektion auf Hilbert-Raum der Gitterzustände:

$$(4) \cdot \int dx\, \phi_{\nu'}^{*}$$

$$\left[E_{\nu'}^{e}(X) + H_{ion}(X)\right] \chi_{\nu'}(X) + \sum_{\nu'} \underbrace{\left\{ \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_i} \left[\left(\int \phi_{\nu'}^{*} \Delta_i \phi_\nu \, dx \right) \chi_\nu(X) + 2 \left(\int \phi_{\nu'}^{*} \nabla_i \phi_\nu \, dx \right) \nabla_i \chi_\nu \right] \right\}}$$

Elektron-Gitter-WW beschreibt
Änderung der Elektronenzustände
durch <u>endliche</u> Masse der Gitterionen
→ Störungsrechnung

Born-Oppenheimer Näherung: $\nu' \to \nu$

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

ν Quantenzahl des El. systems
μ " " Gittersystems

$E_{\nu\mu}$ genäherte Gesamtenergie