IV. Gitterschwingungen (Wiederholung)

Ausgangspunkt: Voller Hamiltonoperator der Ionen

$$H_{ion,eff} = H_{ion} + E_{el,n}(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_n)$$

$$\Downarrow$$

Entwicklung um Gleichgewichtsposition

$$H_{ion} = \sum_i \frac{-\hbar^2 \Delta_{u_i}}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ \alpha\beta}} u_{i\alpha} \phi_{ij}^{\alpha\beta} u_{j\beta}$$

Ansatz für Moden

$$u_{j\nu}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_\nu N}} A_\nu^{\alpha}(\underline{q})\, e^{i\underline{q}\cdot \underline{R}_{j\nu}}\, e^{-i\omega t}$$

$$\| \omega^2 A_\nu^{\alpha}(\underline{q}) = + \sum_{\alpha'\nu'} C_{\alpha\nu\alpha'\nu'}(\underline{q})\, A_{\nu'}^{\alpha'}(\underline{q}) \|$$

Fortsetzung:

$$C_{\alpha\nu\alpha'\nu'}(\underline{q}) = \sum_j \phi_{j,\nu\nu'}^{\alpha\alpha'}\, e^{i\underline{q}(\underline{R}_j + \underline{R}_{0\nu'} - \underline{R}_{0\nu})} \frac{1}{\sqrt{M_\nu M_{\nu'}}}$$

(a) Die Dimension der $C_{\alpha\nu\alpha'\nu'}(\underline{q})$ ist $3p \times 3p$

$\uparrow$ Anzahl Atome in Einheitszelle

(b) Da $\phi_{j,\nu\nu'}^{\alpha\alpha'}$ reell und symmetrisch ist, ist

$C_{\alpha\mu,\alpha'\mu'}(q) = C^*_{\alpha'\mu',\alpha\mu}(q)$ hermitesch!

(o.B. sogar positiv definit)

(c) Zu jedem q gibt es

$$\omega = \omega_j(q) \qquad j = 1, \dots, 3p.$$

Zu berechnen aus der Determinante von

$$\det\left(\omega^2 \, \delta_{\alpha\alpha'} \, \delta_{\mu\mu'} - C_{\alpha\mu\,\alpha'\mu'}(q)\right) = 0$$

$\omega_j(q)$ ist periodisch in q-Raum $\Rightarrow$ 1. Brillouin zone.

d) Der Limes $\omega_j(q) \xrightarrow{q\to 0} 0$ (akustische Moden)

$$\omega_j(q) \xrightarrow{q\to 0} \neq 0 \quad \text{(optische Moden)}$$

Also

$$\underset{\text{Taylor}}{\omega_j(q) =} \underbrace{\omega_j^0}_{\substack{0 \text{ (akustische Moden)} \\ \neq \text{ (optische Moden)}}} + \sum_\alpha \frac{\partial \omega_j}{\partial q_\alpha} q_\alpha + \dots$$

(i) <u>optische Fall</u>

Zurück zur Bestimmungsgl.

$$\omega_q^2 A_\mu^\alpha(q) = \sum_{\alpha'\mu'} C_{\alpha\mu\,\alpha'\mu'}(q) \, A_{\mu'}^{\alpha'}(q)$$

Limes $q \to 0$

$$\omega_{q=0}^2 A_\mu^\alpha(q=0) = \sum_{\alpha'\mu'} C_{\alpha\mu\,\alpha'\mu'}(q=0) \, A_{\mu'}^{\alpha'}(q=0)$$

$$C_{\alpha\mu\,\alpha'\mu'}(q=0) = \sum_j \phi_{i j \mu\mu'}^{\alpha\alpha'} \underbrace{e^{iq(\dots)}}_{\overset{\wedge}{=} 1} \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_{\mu'}}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_{\mu'}}} \sum_j \phi_{j\mu\mu'}^{\alpha\alpha'}$$

Also

$$\omega_{q=0}^2\, A_\nu^\alpha(q=0) = \sum_{\alpha'\nu'} \frac{1}{\sqrt{M_\nu M_{\nu'}}} \sum_j \phi_{j\,\nu'\nu}^{\alpha\alpha'}\, A_{\nu'}^{\alpha}(q=0) \qquad \Big|\cdot\sqrt{M_\nu}$$

$$\omega_{q=0}^2 \sqrt{M_\nu}\, A_\nu^\alpha(q=0) = \sum_{\nu'} \frac{1}{\sqrt{M_{\nu'}}} \sum_{j\alpha'} \phi_{j\,\nu\nu'}^{\alpha\alpha'}\, A_{\nu'}^{\alpha}(q=0) \qquad \Big|\sum_\nu$$

$$\sum_\nu \underset{\neq 0}{\omega_{q=0}^2} \sqrt{M_\nu}\, A_\nu^\alpha(q=0) = \underbrace{\sum_{\nu'} \frac{1}{\sqrt{M_{\nu'}}} \underbrace{\sum_{j\nu\alpha'} \phi_{j\,\nu\nu'}^{\alpha\alpha'}}_{0^\alpha \text{ Summe über } \alpha'\nu'} A_{\nu'}^{\alpha'}(q=0)}_{0}$$

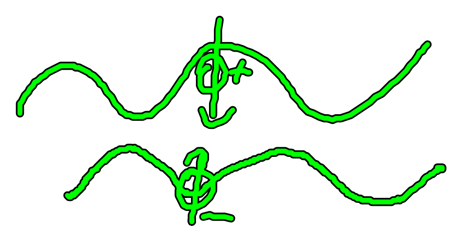
$$\Rightarrow \quad \sum_\nu \sqrt{M_\nu}\, A_\nu^\alpha(q=0) = 0$$

Zur Erinnerung: $u_{i\nu}^\alpha = \frac{1}{\sqrt{M_\nu}} A_\nu^\alpha(q)\, e^{-i\omega_{q=0}t}$

$$\sum_\nu M_\nu\, u_{i\nu}^\alpha\, e^{i\omega_{q=0}t} = 0$$

$$\sum_\nu M_\nu\, u_{i\nu}^\alpha = 0$$

$\Rightarrow$ In der Elementarzelle bleibt der Schwerpunkt der Ionen in Ruhe.



Ionen schwingen gegenphasig.
Falls die Ionen verschiedene Ladungen
(oder Ladungsverteilung) ~~...~~ haben.
$\Rightarrow$ schwingender Dipol
$\Rightarrow$ Absorbtion oder Emission von Licht ($\Rightarrow$ optisch)

Aber nicht immer der Fall!

(ii) akustischer Fall ($\omega_{q=0}=0$)

$$0 = \sum_{\nu'} \frac{1}{\sqrt{M_{\nu'}}} \sum_{j\alpha'} \phi_{j\,\nu'\nu}^{\alpha'\alpha''}\, A_{\nu'}^{\alpha}(q=0)$$

Nur wenn $A_{\mu'}^{\alpha}(q=0) = A_{\mu}^{\alpha}(q=0)$ alle gleichartig Schwingen.

$$0 = \sum_{\mu'} \frac{1}{\sqrt{M_{\mu'}}} A_{\mu'}^{\alpha}(q=0) \underbrace{\sum_{j\alpha'} \phi_j{}^{\alpha\alpha'}_{\mu\mu'}}_{0''}$$

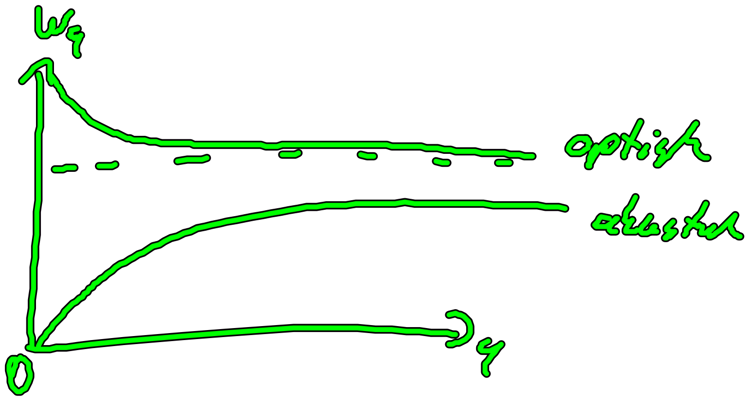
Also alle Ionen schwingen mit der gleichen Phase!

Insgesamt gibt es $\alpha = x, y, z$ also 3 Möglichkeiten in die gleiche Richtung zu schwingen.

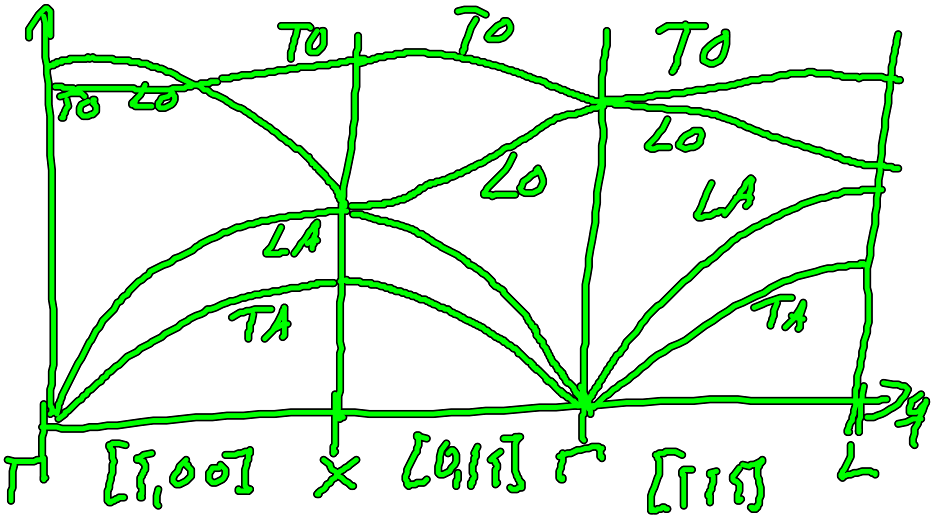
Also von $3p$ Moden sind

3 akustische Zweige (Schallwellen $\omega_q = c_A |q|$)

$3(p-1)$ optische Zweige ($\omega_q \approx \omega_0$)



Die Phononendispersion wird in 3D üblicherweise entlang von Symmetrieachsen aufgetragen.



Phononen werden anhand ihrer Polarisation A_μ^α relativ zu q Richtung charakterisiert in longitudinal (1x) transversal (2x)

IV.2 Hamiltonian in Normalmoden

Wir haben mit Hilfe von

$$\omega_j^2(q)\, A_\mu^\alpha(q) = \sum_{\alpha'\mu'} C_{\alpha\mu\alpha'\mu'}(q)\, A_{\mu'}^{\alpha'}(q)$$

haben wir die Eigenvektoren $A_\mu^\alpha(q)$ zu festem q zu den Eigenwerten $\omega_j(q)$ bestimmt.

Ziel: Hamiltonoperator mit Hilfe der Moden zu formulieren!

$$H_{ion} = \underbrace{\sum_{\alpha\mu i} \frac{p_{\alpha\mu i}^2}{2 M_\mu}}_{\text{kinetischer Anteil}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\substack{ij\\ \alpha\beta\\ \mu\mu'}} u_{i\mu\alpha}\, \phi^{\alpha\beta}_{i\mu,j\mu'}\, u_{j\mu'\beta}}_{\text{potentielle Energie}}$$

Also $u_{i\mu\alpha}$ muß allgemeine Linearkombination der Lsg. sein!

$$u_{i\mu\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu N}} \sum_{\underset{\substack{\uparrow\\ \text{Zweig der Phononendispersion}}}{j}\, q} \underbrace{A_{\mu j}^\alpha(q)\, e^{i q\cdot R_i}}_{\text{Mode}}\, \underbrace{Q_{jq}}_{\text{Entwicklungskoeffizient}}$$

Ziel: dies in den Hamiltonoperator einsetzen!

Folgende Relationen werden dabei praktisch sein:

$$\sum_n e^{i(q-q')\cdot R_n} = N \sum_Q \delta_{q'-q,Q}$$

Auslenkungen sind reell

$$\Rightarrow \quad A_{\mu j}^\alpha(q) = A_{\mu j}^{*\alpha}(-q) \quad \text{und} \quad Q_{jq} = Q^*_{j-q}$$

Auch Moden sind orthogonal:

$$\sum_{\alpha\mu} A_{\mu j}^{*\alpha}(q)\, A_{\mu j'}^{\alpha}(q) = \delta_{jj'}$$

(i) kinetischer Teil

$$H|_{\text{kinetisch}} = \sum_{\alpha\mu i} \frac{p_{\alpha\mu i}^2}{2M_\mu} = \sum_{\alpha\mu i} \frac{M_\mu \dot{u}_{i\mu\alpha}(t)^2}{2}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{jq}\sum_{j'q'} \underbrace{\frac{1}{N}\sum_{\alpha\mu}\sum_i \underbrace{A^{\alpha}_{\mu j}(q)A^{\alpha}_{\mu j'}(q')}_{\delta_{jj'}} \underbrace{e^{i(q-q')R_i}}_{\delta_{q,-q'}}}\, \dot{Q}_{jq}\dot{Q}_{j'q'}$$

$\delta_{q,-q'}$ Quasiimpulserhaltung

$$= \frac{1}{2}\sum_{jq} \dot{Q}_{jq}\dot{Q}^{*}_{jq}$$

(ii) Potentielle Energie

$$H|_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{ii'\\ \alpha\beta\\ \mu\mu'}} u_{i\mu\alpha}\,\phi^{\alpha\beta}_{i\mu i'\mu'}\,u_{i'\mu'\beta}$$

einsetzen

$$= \frac{1}{2}\sum_{\substack{ii'\\ \alpha\beta\\ \mu\mu'}} \frac{1}{N}\sum_{jq}\sum_{j'q'} A^{\alpha}_{\mu j}(q)\,\frac{\phi^{\alpha\beta}_{i\mu i'\mu'}}{\sqrt{M_\mu M_{\mu'}}}\,A^{\beta}_{\mu' j'}\,Q_{jq}Q_{j'q'}\,e^{iq\cdot R_i}\,e^{iq'\cdot R_{i'}}$$

Trick

$$\sum_{ii'} e^{iq\cdot R_i}\,e^{iq'\cdot R_{i'}} = \sum_{ii'} e^{iq\cdot(R_i-R_{i'})}\,e^{i(q'+q)R_{i'}}$$

$$= \frac{1}{2}\frac{1}{N}\sum_{\substack{ii'\\ \alpha\beta\\ \mu\mu'}}\sum_{jq}\sum_{j'q'} A^{\alpha}_{\mu j}(q)\underbrace{\frac{1}{\sqrt{M_\mu M_{\mu'}}}\phi^{\alpha\beta}_{i\mu i'\mu'}e^{iq(R_i-R_{i'})}}_{C_{\alpha\mu\beta\mu'}(-q)} A^{\beta}_{\mu' j'}(q')\,Q_{jq}Q_{j'q'}\underbrace{e^{i(q+q')\cdot R_{i'}}}_{\delta_{q,-q'}}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \mu\mu'}} \sum_{jq} \sum_{j'} A^{\alpha}_{\mu j}(q)\, C_{\alpha\mu\beta\mu'}(q)\, A^{\beta}_{\mu' j'}(-q)\, Q_{jq}\, Q_{j'-q}$$

<u>Bemerke</u>: $\omega^2_{q,j} A^{\alpha}_{\mu j}(-q) = -\sum_{\beta\mu'} C_{\alpha\mu\beta\mu'}(-q)\, A^{\beta}_{\mu' j}(-q)$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\mu} \sum_{jqj'} \omega^2_{q,j}\, \underbrace{A^{\alpha}_{\mu j}(q)\, A^{\alpha *}_{\mu j'}(-q)}_{\delta_{jj'}}\, Q_{jq}\, Q_{j'-q}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{jq} \omega^2_{q,j}\, Q_{j,q}\, Q^{*}_{j,q}$$

$$\Rightarrow \quad H_{ion} = \frac{1}{2} \sum_{jq} \left(\dot{Q}_{jq}\, \dot{Q}^{*}_{jq} + \omega^2_{q,j}\, Q_{j,q}\, Q^{*}_{j,q} \right)$$

$\Rightarrow$ Hamilton wird als Summe von $3pN$ ungekoppelten harmonischen linearen Oszillatoren dargestellt!

Rechnung war im Prinzip Koordinatentransformation.

IV.3 Quantisierung der Normalmoden

Im Moment haben wir den Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2} \sum_{jq} \left(\dot{Q}_{jq}\, \dot{Q}^{*}_{jq} + \omega^2_{q,j}\, Q_{j,q}\, Q^{*}_{j,q} \right)$$

dieser hat die Form

$$T + V$$

$$\Rightarrow \quad L = T - V$$

$\Rightarrow$ Berechnung des kanonischen Impulses

$$P_{j,q} = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}^{*}_{j,q}} = \dot{Q}_{j,q}$$

Also

$$H_{im} = \frac{1}{2}\sum_{jq}\left(P^*_{jq}\, P_{jq} + \omega^2_{q,j}\, Q^*_{jq}\, Q_{jq}\right)$$

Die Transformation über Normalmoden ist ein Basiswechsel,
daher bleibt Vertauschung invariant:

$$[Q_{jq}, P_{j'q'}]_- = i\hbar\,\delta_{qq'}\,\delta_{jj'}$$ (Ort und Impuls vertauscht nicht!)

$$[Q_{jq}, Q_{j'q'}]_- = [P_{jq}, P_{j'q'}]_- = 0$$

Harmonischer Osz. $\Longrightarrow$ Erzeuger und Vernichter

$$b^+_{qj} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{qj}}}\left(\omega_{q,j}\, Q^*_{jq} - i P_{qj}\right), \quad b_{q,j} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{q,j}}}\left(\omega_{q,j}\, Q_{jq} + i P^*_{qj}\right)$$

Man kann zeigen:

$$Q_{jq} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{qj}}}\left(b^+_{-q,j} + b_{q,j}\right), \quad P_{jq} = i\sqrt{\frac{\omega_{qj}\hbar}{2}}\left(b^+_{-qj} - b_{qj}\right)$$

$$[b_{q,j}, b^+_{q',j'}]_- = \delta_{qq'}\,\delta_{jj'} \text{ und}$$

$$[b_{q,j}, b_{q'j'}]_- = [b^+_{q,j}, b^+_{q'j'}]_- = 0$$

$$H_{im} = \frac{1}{2}\sum_{jq}\Big(-\frac{\hbar\omega_{qj}}{2}\left(b^+_{-qj} - b_{qj}\right)\left(b^+_{qj} - b_{-qj}\right)$$
$$+ \omega^2_{q,j}\frac{\hbar}{2\omega_{q,j}}\left(b^+_{-qj} + b_{qj}\right)\left(b^+_{qj} + b_{-qj}\right)\Big)$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{jq}\Big(\frac{1}{2}\hbar\omega_{q,j}\Big(\cancel{-b^+_{-qj}\, b^+_{qj}} + b^+_{-qj}\, b_{-qj} + b_{qj}\, b^+_{qj} \cancel{- b_{qj}\, b_{-qj}}$$
$$\cancel{+ b^+_{-qj}\, b^+_{qj}} + b^+_{-qj}\, b_{-qj} + b_{qj}\, b^+_{qj} \cancel{+ b_{qj}\, b_{-qj}}\Big)$$

$$= \sum_{jq} \frac{1}{2} \hbar\omega_{qj} \left(b^\dagger_{-qj} b_{-qj} + \underbrace{b_{qj} b^\dagger_{qj}}_{= 1 + b^\dagger_{qj} b_{qj}} \right)$$

$$\left\| H_{ion} = \sum_{jq} \hbar\omega_{qj} \left(b^\dagger_{qj} b_{qj} + \frac{1}{2} \right) \right\|$$

Nullpunktsenergie