



**Physik der
Kondensierten Materie 2**

Rudolf Gross

SS 2021

Teil 10

Vorlesungsstunde: 26.04.2021-2

• Dielektrische Eigenschaften

- Beschreibung der Reaktion von Festkörper auf von außen wirkendes E -Feld (nur lineare Antwort)
 - (i) mikroskopisch: WW einzelner Photonen mit Festkörperanregungen, z.B. Absorption von Photon
 - (ii) makroskopisch: Maxwell-Gleichungen plus Materialparameter $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ bzw. $\chi(\mathbf{q}, \omega)$, $\sigma(\mathbf{q}, \omega)$
 - Zusammenhang zwischen mikroskopischer und makroskopischer Beschreibung
- Photonen haben kleinen Wellenvektor → oft nur Grenzfall $q \rightarrow 0$ relevant

• makroskopische E-Dynamik

- Reaktion von Isolator auf E -Feld ist **Polarisation**:

$$P_i(\mathbf{r}', t') = \epsilon_0 \sum_j \int \chi_{ij}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') E_j(\mathbf{r}, t) d^3r dt$$

Tensor der el. Suszeptibilität

- **elektrisches Dipolmoment**: $\mathbf{p}_{el} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$

SI-Einheit: C·m = Ladung·Verschiebung
CGS-Einheit: 1 Debye = 3.3×10^{-30} C·m = $0.21 e \cdot \text{\AA}$

- **Polarisation** $\mathbf{P} = \frac{\mathbf{p}_{el}}{V}$

SI-Einheit: C/m² = Ladung/Fläche

- Darstellung im Frequenzraum (mit Faltungssatz):

$$P_i(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega) E_j(\mathbf{q}, \omega)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

$$D_i(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_0 \sum_j \epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) E_j(\mathbf{q}, \omega)$$

dielektrische Verschiebung

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$$

Dielektrizitätstensor

- **Metall**: Beiträge von gebundenen und frei beweglichen Elektronen

→ Berücksichtigung in verallgemeinerter dielektrischer Funktion bzw. verallgemeinerten Leitfähigkeit

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\omega) + i\sigma/\epsilon_0\omega$$

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma(\omega) - i\omega\epsilon_0\epsilon(\omega)$$

Zusammenfassung: Teil 9b, 26.04.2021/1

- optische Größen: $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i \kappa(\omega) = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$

Brechungsindex

Extinktionskoeffizient

$$n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r, \quad 2n\kappa = \epsilon_i$$

Absorptions-, Reflexions- und Transmissionskoeffizient:

$$K(\omega) = 2\kappa(\omega) \frac{\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa(\omega)}{n\lambda} = \frac{2\kappa k}{n} = \frac{\epsilon_i(\omega)\omega}{n}$$

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}, \quad T = 1 - R = \frac{4n}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$

K^{-1} : Länge, auf der die Intensität auf $1/e$ abnimmt

Bruchteil der bei senkrechter Inzidenz reflektierten Intensität

• lokales elektrisches Feld

$$E_{z,\text{lok}} = E_{z,\text{mak}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i p_{i,\text{el}} \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5}$$

Summe aller atomaren Dipolfelder

von außen wirkendes makroskopisches Feld

- Mittelung der Dipolfelder innerhalb einer Kugel verschwindet im Zentrum der Kugel

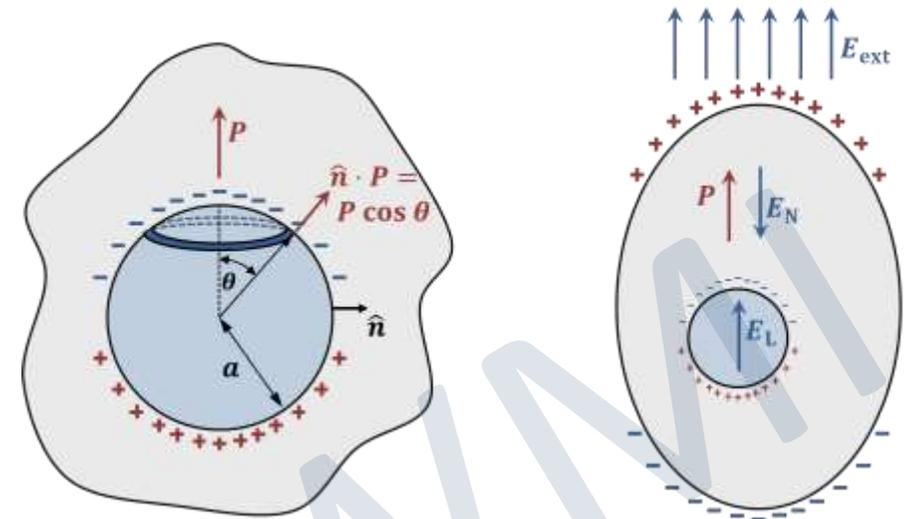
$$\rightarrow \mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_{\text{mak}} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} = \mathbf{E}_{\text{mak}} + \mathbf{E}_L$$

Lorentz-Beziehung, Lorentz-Feld $\mathbf{E}_L = \mathbf{P}/3\epsilon_0$

- Depolarisationsfeld: $\mathbf{E}_N = -\frac{1}{\epsilon_0} N \mathbf{P}$ Depolarisationsfaktor $N = 1$ bzw. 0 für dünne Scheibe \perp bzw. \parallel zu E_{ext}



$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_{\text{mak}} + \mathbf{E}_L = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_N + \mathbf{E}_L = \mathbf{E}_{\text{ext}} - \frac{1}{\epsilon_0} N \mathbf{P} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}$$



Kapitel 11

Dielektrische Eigenschaften

WZM

11.2 Mikroskopische Theorie

- Aufgabe: Herstellen des Zusammenhangs zwischen der *makroskopische Materialkonstante* $\epsilon(\omega, q)$ und den *mikroskopischen FK-Eigenschaften*

- Analyse der WW zwischen FK und elektromagnetischen Felder auf mikroskopischer Ebene
- Unterscheidung zwischen **3 Substanzklassen** (analog zu Magnetismus)

(1) Dielektrische Festkörper:

Ursache der Polarisation: (i) Auslenkung der Elektronenwolke (gebundene Elektronen) gegenüber Atomkern

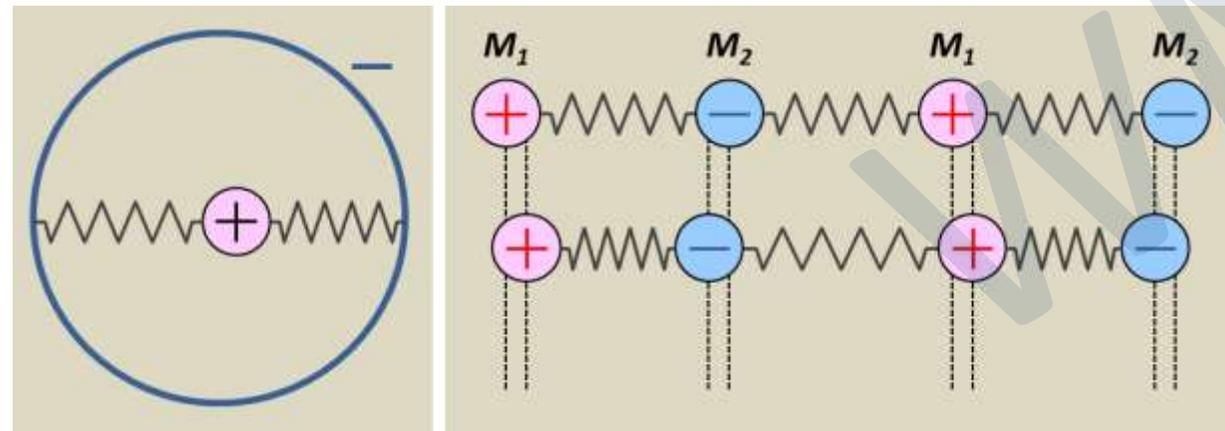
→ **elektronische Polarisation**

(ii) gegenseitige Verschiebung von positiven und negativen Ionen

→ **ionische Polarisation**

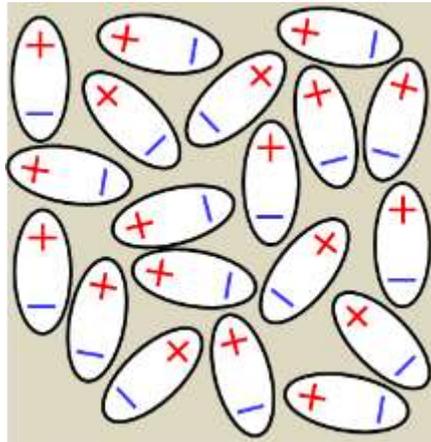
(iii) Auslenkung von freien Ladungsträgern (nur Metalle)

→ **elektronische Polarisation von Metallen**



(2) Paraelektrische Festkörper:

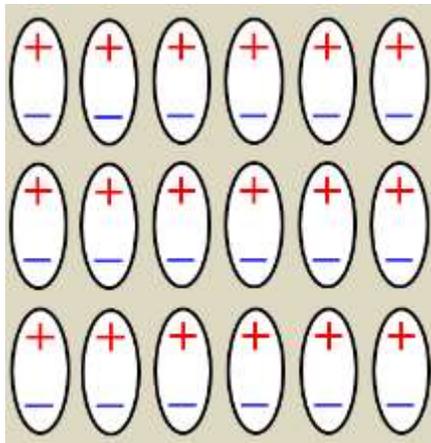
Ursache der Polarisation: Ausrichtung von vorhandenen elektrischen Dipolen in E -Feld



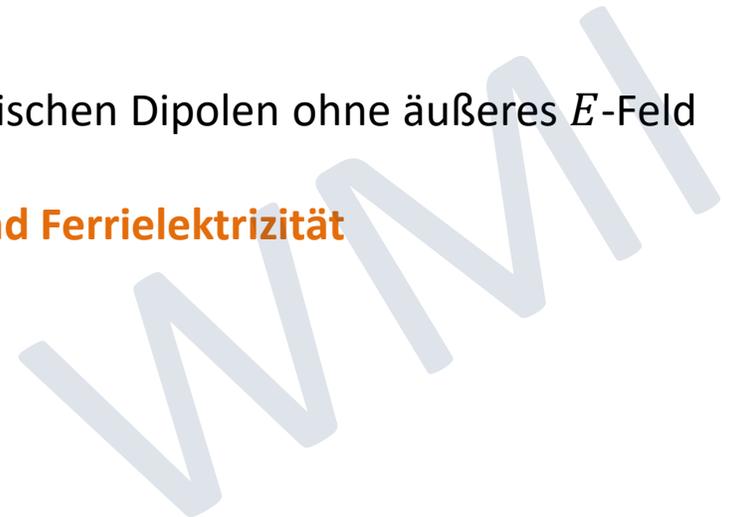
→ **Orientierungspolarisation**

(3) Ferroelektrische Festkörper:

Ursache der Polarisation: spontane Ausrichtung von vorhandenen elektrischen Dipolen ohne äußeres E -Feld



→ **spontane Polarisation: Ferro-, Antiferro- und Ferrielektrizität**



11.3 Elektronische Polarisierung

- Frage: Wie lautet der Zusammenhang zwischen $\epsilon(\omega, q)$ und den elektronischen Eigenschaften des FK?

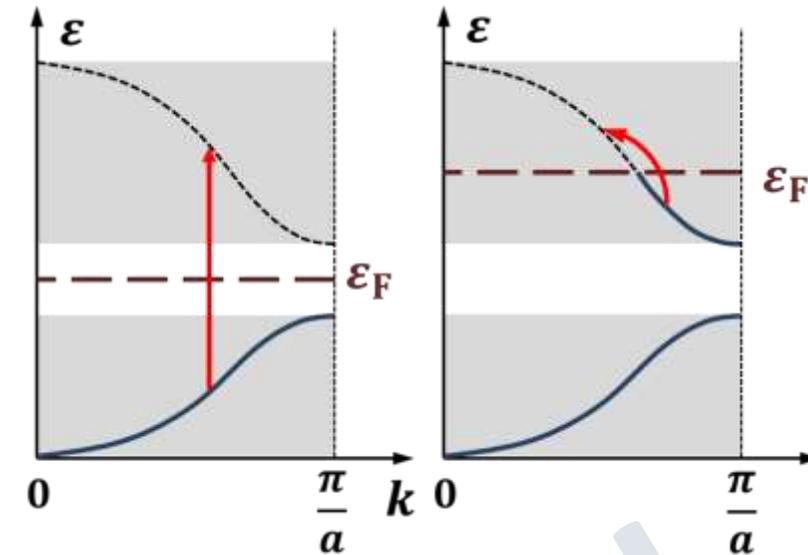
- **Anregung von Kristallelektronen** (gebundene und freie) durch E -Feld
 - Interbandübergänge
 - Intrabandübergänge (nicht bei Isolatoren, da volles Band)

- q -Abhängigkeit wird außer Acht gelassen: $\epsilon(\omega, q) \rightarrow \epsilon(\omega)$
 - Wellenvektor von Licht ist klein: $q \ll \pi/a$
 - bzw. Wellenlänge von Licht ist groß gegen Atomabstand: $\lambda = \frac{2\pi}{q} \gg a$

- **Startpunkt:**

Beschreibung von gebundenen Elektronen durch einfaches Oszillator-Modell:

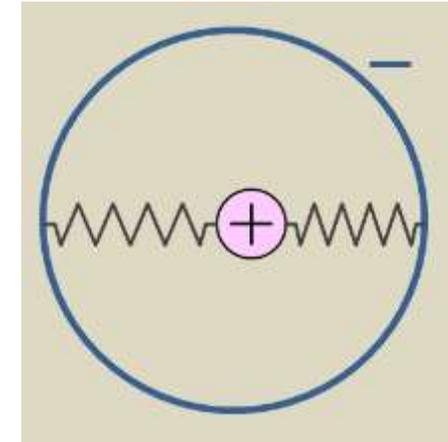
Hendrik Anton Lorentz (1907)



WMI

11.3.1 Lorentzsches Oszillatormodell

- Ladungswolke der gebundenen Elektronen wird durch E -Feld zu Schwingungen gegenüber Kernposition angeregt (*wir betrachten zunächst nur einzelnes Atom*)



- gedämpfter, getriebener harmonischer Oszillator

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\Gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = (-e) E_0 \exp(-i\omega t)$$

- stationäre Lösung: $x(t) = \frac{-e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} E_0 \exp(-i\omega t)$

- elektrisches Dipolmoment durch Verschiebung x des Ladungsschwerpunkts: $p_{el} = (-e)x$

- Einführung der **Polarisierbarkeit** α als Proportionalitätskonstante zwischen p_{el} und E_{lok}

$$p_{el} = (-e)x = \alpha \epsilon_0 E_{lok}$$

- für einzelnes Atom gilt $E_{lok} = E_{ext} \rightarrow \alpha(\omega) = \frac{(-e)}{\epsilon_0 E_0} x = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$ **Polarisierbarkeit**

- mit $P = n_V p_{el} = n_V \alpha \epsilon_0 E_{lok}$ und gleichzeitig $P = \chi \epsilon_0 E_{ext} = \chi \epsilon_0 E_{lok}$ folgt: **$\chi = n_V \alpha$**

$$\chi(\omega) = \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad \text{dielektrische Suszeptibilität}$$

11.3.1 Lorentzsches Oszillatormodell

- Dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$$

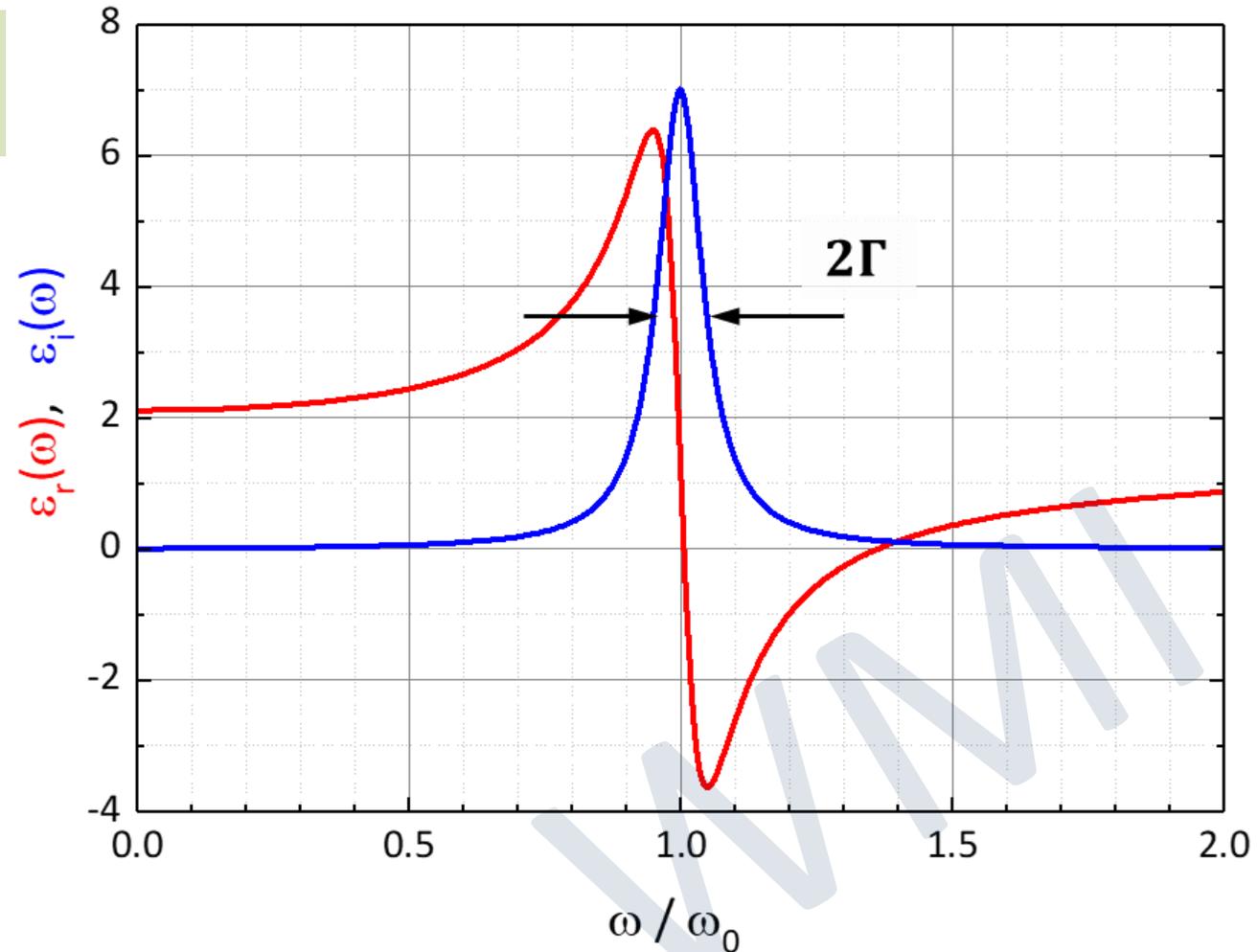
– Realteil:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2}$$

– Imaginärteil:

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2}$$

Antwortfunktion eines gedämpften harmonischen Oszillators auf externen Antrieb



11.3.1 Lorentzsches Oszillatormodell

- In realem FK liegen immer mehrere Resonanzen ω_{ik} vor, die Übergängen $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ zwischen elektronischen Zuständen entsprechen

- Modellierung mit mehreren Oszillatoren der Oszillatorstärke (Gewicht) f_{ik}

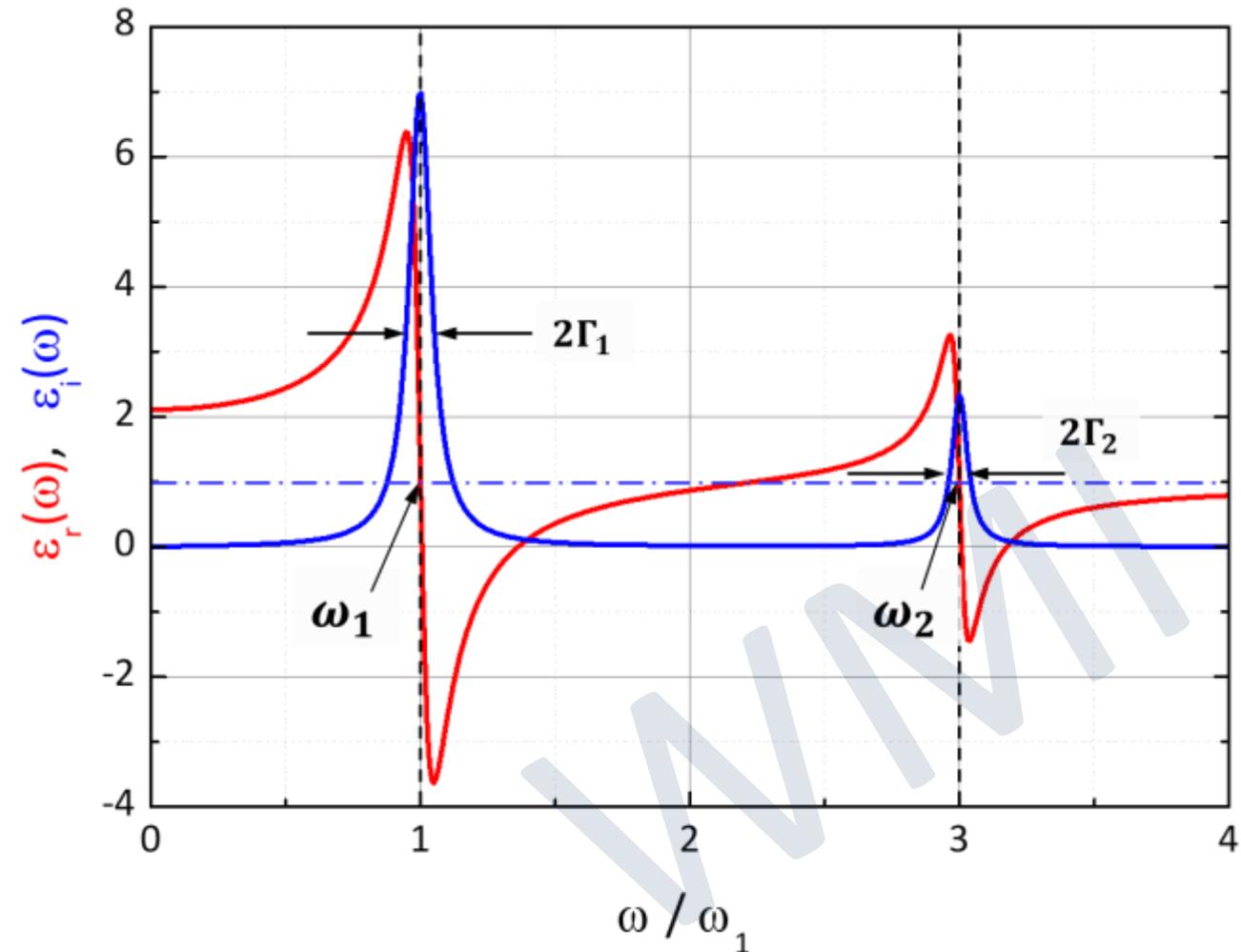
$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m^*} \sum_k f_{ik} \frac{1}{\omega_{ik}^2 - \omega^2 - i\Gamma_{ik}\omega}$$

- Realteil:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m^*} \sum_k f_{ik} \frac{\omega_{ik}^2 - \omega^2}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 - (\Gamma_{ik}\omega)^2}$$

- Imaginärteil:

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m^*} \sum_k f_{ik} \frac{\Gamma_{ik}\omega}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 - (\Gamma_{ik}\omega)^2}$$



11.3.1 Lorentz'sches Oszillatormodell

- Abschätzung der elektronischen Polarisierbarkeit α und der charakteristischen Resonanzfrequenz ω_0

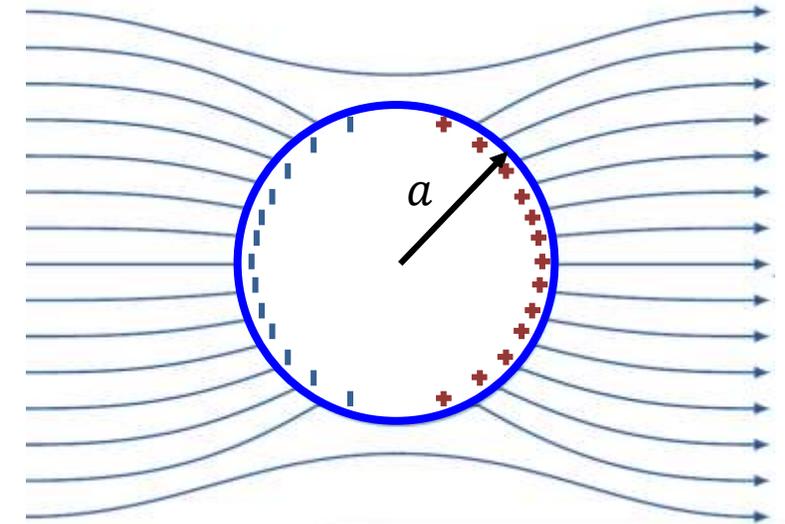
- **Modell von Mossotti:**

Atom = geladene Kugel mit Radius a und Leitfähigkeit $\sigma = \infty \Rightarrow E_{||} = 0$

- lokales Feld im Zentrum der Kugel durch Oberflächenladungen auf Kugeloberfläche entspricht Lorentz-Feld:

$$E_{\text{lok}} = -E_L = -\frac{P}{3\epsilon_0} = -\frac{p_{\text{el}} n_V}{3\epsilon_0} = -\frac{p_{\text{el}}}{3\epsilon_0} \frac{1}{\frac{4}{3}\pi a^3}$$

$\Rightarrow |p_{\text{el}}| = \epsilon_0 \underbrace{4\pi a^3}_{\alpha} E_{\text{lok}}$
Polarisierbarkeit $\alpha \simeq a^3 \simeq 10^{-24} \text{ cm}^3$
mit $a \simeq 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$



Atom/Ion	F ⁻	Cl ⁻	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
α (10^{-24} cm^3)	1.2	3	0.205	0.396	1.64	2.48	4.04	0.147	0.81	1.35	2.34

- aus $\alpha = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$ folgt:

$$\hbar\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{\alpha [10^{24} \text{ cm}^3]}} \times 10,5 \text{ eV}$$

Frequenzen im UV-Bereich



Ottaviano Fabrizio Mossotti

11.3.1 Lorentzisches Oszillatormodell

- Clausius-Mossotti-Beziehung

- bei der Ableitung von $\chi(\omega)$ und $\epsilon(\omega)$ mit dem Lorentzischen Oszillator-Modell wurde von einem einzelnen Atom ausgegangen

- in diesem Fall gilt $E_{\text{lok}} = E_{\text{ext}}$

- in FK gilt dies nicht mehr: $E_{\text{lok}} = E_{\text{ext}} + \frac{1}{\epsilon_0} P$ (wir nehmen an, das Depolarisationsfeld $E_N = 0$)

makroskopische Beziehung

$$P = \chi \epsilon_0 E_{\text{ext}}$$

mikroskopische Beziehung

$$p_{\text{el}} = \alpha \epsilon_0 E_{\text{lok}} \iff P = n_v p_{\text{el}} = n_v \alpha \epsilon_0 E_{\text{lok}}$$

$$P = n_v \alpha \epsilon_0 \left(E_{\text{ext}} + \frac{1}{\epsilon_0} P \right)$$

$$P = \frac{n_v \alpha}{1 - \frac{1}{3} n_v \alpha} \epsilon_0 E_{\text{ext}}$$

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{n_v \alpha}{1 - \frac{1}{3} n_v \alpha}$$

$$\chi = \frac{n_v \alpha}{1 - \frac{1}{3} n_v \alpha}$$

- Lorentzisches Oszillatormodell für einzelnes Atom:

$$\chi = n_v \alpha$$

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + n_v \alpha$$

- gleiches Ergebnis, falls $\frac{1}{3} n_v \alpha \ll 1 \rightarrow$ verdünntes Gas und/oder kleine Polarisierbarkeit

- **Polarisationskatastrophe**, falls $\frac{1}{3} n_v \alpha \rightarrow 1$

11.3.1 Lorentzsches Oszillatormodell

- Clausius-Mossotti-Beziehung

$$\epsilon = 1 + \frac{n_v \alpha}{1 - \frac{1}{3} n_v \alpha}$$

Auflösen nach α ergibt:

$$\frac{1}{3} n_v \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

Clausius-Mossotti-Beziehung

→ durch Messung von ϵ kann bei bekanntem n_v die Polarisierbarkeit α der Atome bestimmt werden



Rudolf Julius Emanuel Clausius
 * 2. Januar 1822 in Köslin
 † 24. August 1888 in Bonn



Ottaviano Fabrizio Mossotti
 * 18. April 1791 in Novara
 † 20. März 1863 in Pisa)

- Quantenmechanischen Berechnung der Oszillatorstärken (Vertiefungsthema)

- zeitabhängige Störungstheorie:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m^*} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla + e\mathbf{A} \right]^2 + V(\mathbf{r})$$

$\phi = 0$ und $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$
 Coulomb-Eichung

 linear Response

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_r = \mathcal{H}_0 + \frac{e}{m^*} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$$

↑ Störung, erzeugt Übergänge zwischen Zuständen

- Dipolnäherung:

$$\mathcal{H}_r = (-e) \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$$

- Übergangsmatrixelemente des Operators $\mathbf{p}_{el} = -e\mathbf{r}$:

$$-e r_{ik} = \int \Psi_i^* (-e \mathbf{r}) \Psi_k d^3r$$

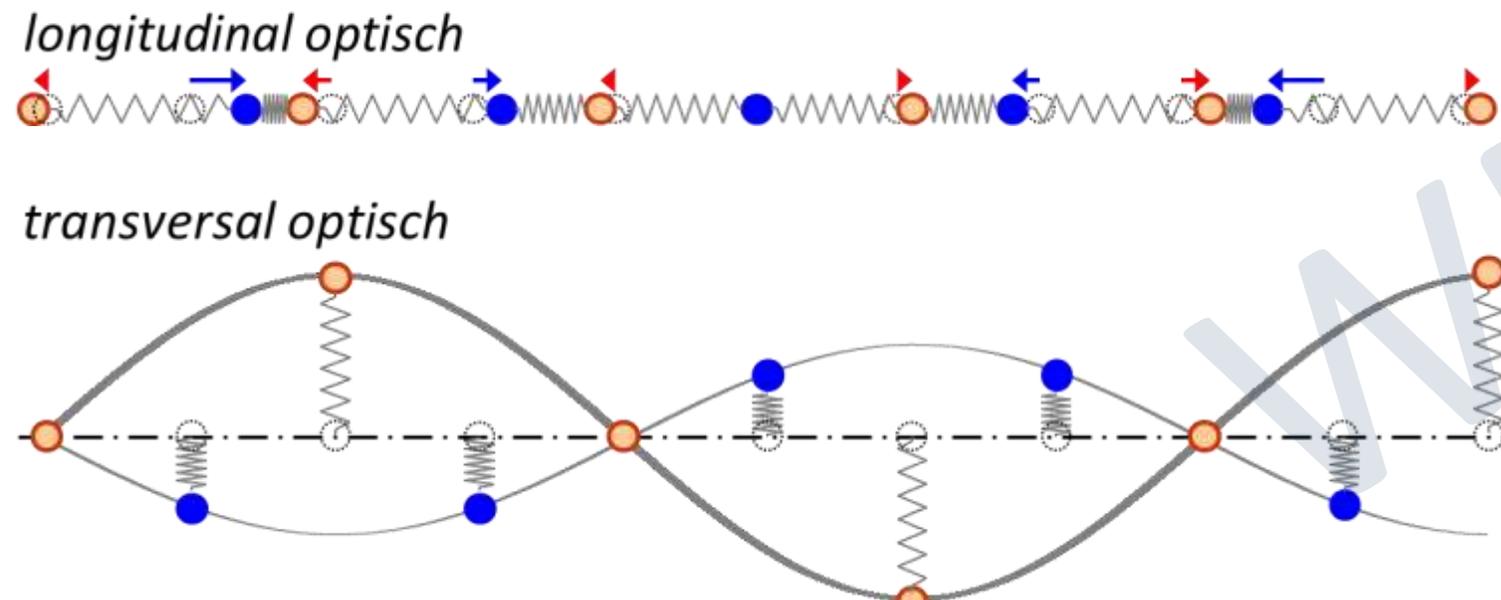
- Oszillatorstärke f_{ik} :

$$f_{ik} = \frac{2m^*}{\hbar^2} \hbar\omega_{ik} |r_{ik}|^2$$



11.4 Ionische Polarisation

- Frage: Welchen Beitrag zur dielektrischen Funktion liefert die ionische Polarisation?
 - positive und negative Ionen schwingen gegeneinander → **Polarisation**
 - mikroskopisches Bild: Stoß zwischen Photon und Phonon
 - nur **Phononen mit $q \simeq 0$** sind relevant wegen kleinem Impuls von Photon
 - nur **optische Phononen**, da bei akustischen Phononen unterschiedliche Ionen in Phase schwingen und deshalb zu keiner Polarisation führen
 - **optische Phononen** (Wiederholung)



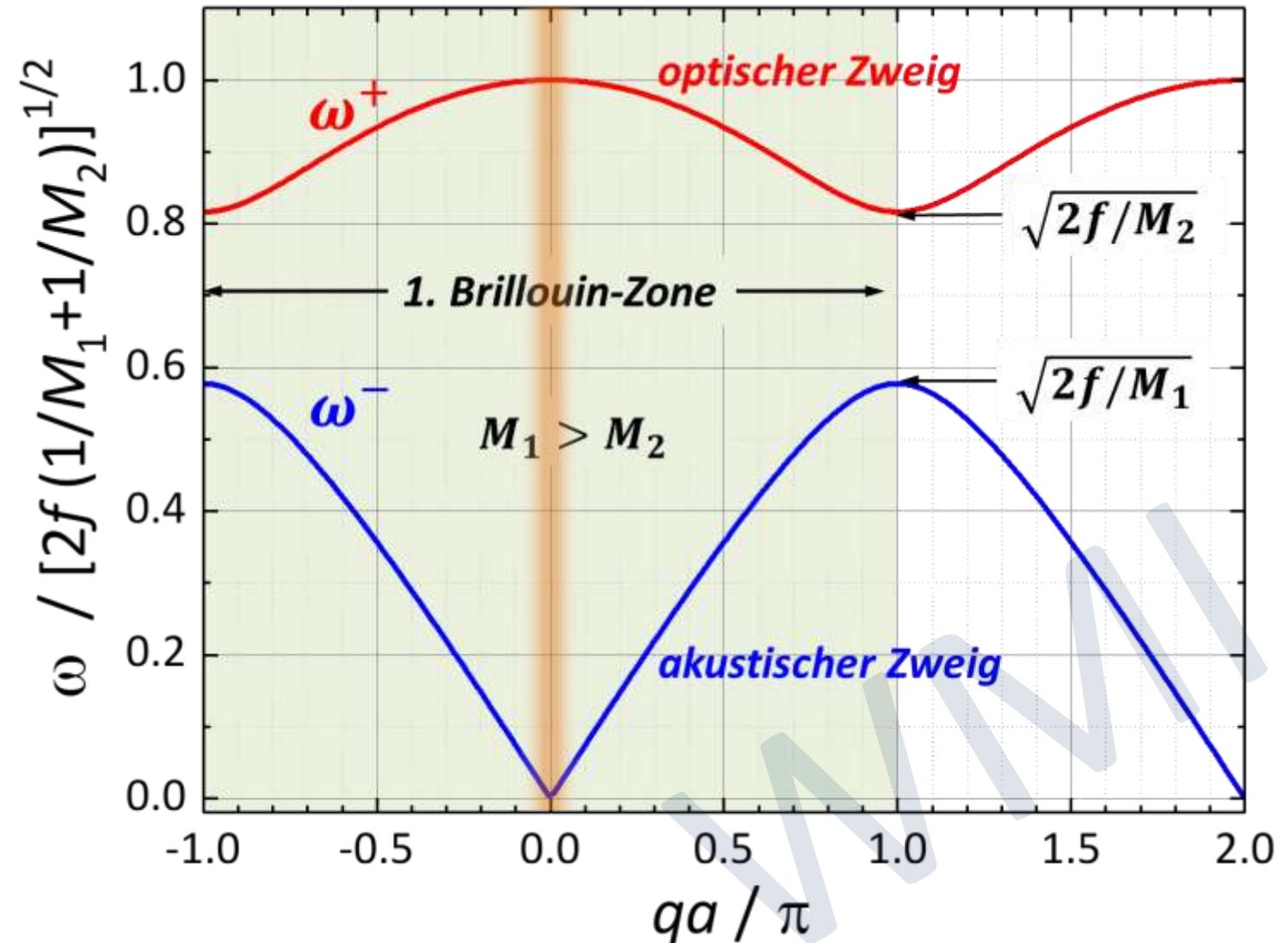
11.4 Ionische Polarisation

- Optische Phononen: Wiederholung

- optische Phononen bei $q = 0$

$$\omega_0 = \sqrt{2f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

bei Herleitung der Dispersionsrelation wurde vernachlässigt, dass die schwingende Atome geladen sein können !!



- typische Frequenzen: $10^{13} \text{ s}^{-1} < \omega_0 < 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (ferner IR-Bereich)

11.4 Ionische Polarisation

- Bewegungsgleichung mit Berücksichtigung von zusätzlicher Rückstellkraft durch lokales elektrisches Feld

- zusätzliche Rückstellkraft durch lokales Feld:

$$\mathbf{F} = q \mathbf{E}_{\text{lok}}$$

- Bewegungsgleichungen:

$$M_1 \frac{\partial^2 \mathbf{u}_1}{\partial t^2} + M_1 \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}_1}{\partial t} - 2f(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) - q \mathbf{E}_{\text{lok}} = 0$$

$$M_2 \frac{\partial^2 \mathbf{u}_2}{\partial t^2} + M_2 \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}_2}{\partial t} - 2f(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) + q \mathbf{E}_{\text{lok}} = 0$$

- Dividieren durch M_1 bzw. M_2 und Subtrahieren

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \omega_0^2 \mathbf{u} = q \mathbf{E}_{\text{lok}}$$

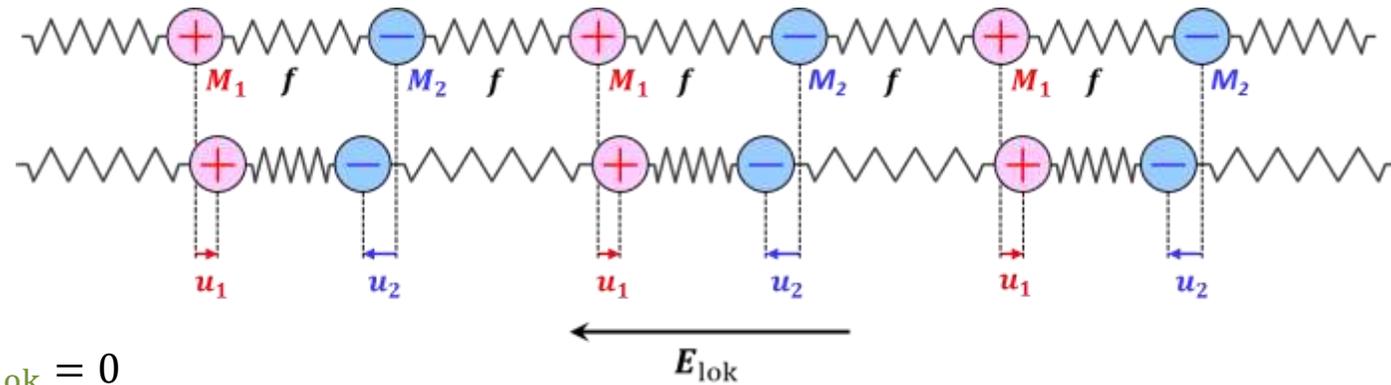
mit relativer Auslenkung $\mathbf{u} = \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2$ und reduzierte Masse: $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$

$$\omega_0 = \sqrt{2f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (\text{optische Phononen für } q = 0)$$

- stationäre Lösung von DGL für $\mathbf{E}_{\text{lok}}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$

$$u(t) = \frac{q}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} E_0 \exp(-i\omega t)$$

longitudinale optische Gitterschwingung in Ionenkristall für $q \approx 0$



(mit zusätzlicher Dämpfung Γ)

11.4.1 Eigenschwingungen von Ionenkristallen

- Frage: Wie ändert sich die Schwingungsfrequenz von longitudinal- und transversal-optischen Phononen (freie Schwingungen: $E_{\text{ext}} = 0$) bei Berücksichtigung der zusätzlichen Rückstellkraft?

– **elektronische Polarisation:** $\mathbf{P}_{\text{el}} = n_V (\alpha_{\text{el}}^+ + \alpha_{\text{el}}^-) \epsilon_0 \mathbf{E}_{\text{lok}} = n_V \alpha_{\text{el}} \epsilon_0 \mathbf{E}_{\text{lok}}$ (Beitrag der pos. und neg. Ionen)

– Ionenpaare mit Dichte n_V liefern alle das Dipolmoment $\mathbf{p}_{\text{ion}} = q\mathbf{u}_1 - q\mathbf{u}_2 = q\mathbf{u}$

→ **ionische Polarisation:** $\mathbf{P}_{\text{ion}} = n_V q\mathbf{u}$

– **Gesamtpolarisation:** $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{el}} + \mathbf{P}_{\text{ion}} = \underbrace{n_V \alpha_{\text{el}} \epsilon_0 \mathbf{E}_{\text{lok}}}_{\text{elektronisch}} + \underbrace{n_V q\mathbf{u}}_{\text{ionisch}}$

Frage: *Wie groß ist das lokale elektrische Feld \mathbf{E}_{lok} ?*



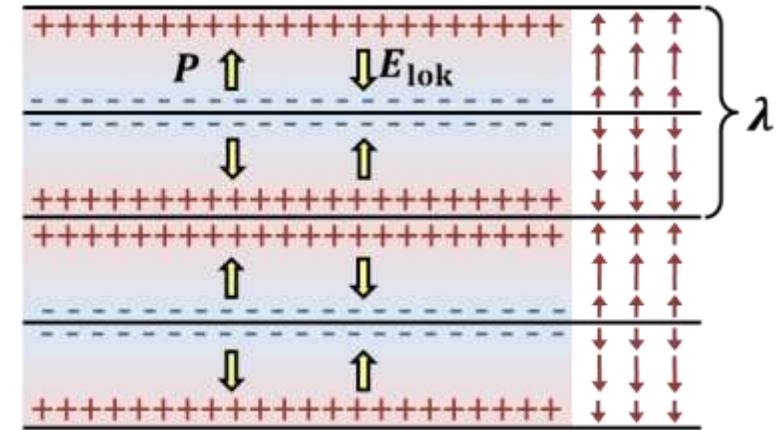
11.4.1 Eigenschwingungen von Ionenkristallen

- Lokales elektrische Feld bei longitudinal- und transversal-optischen Gitterschwingungen in Ionenkristall

i. Longitudinale Gitterschwingung:

- Polarisationswelle verläuft senkrecht zu Scheibe der Dicke der Wellenlänge λ
- Situation entspricht in etwa der einer dünnen Scheibe mit $P \perp$ Scheibe \rightarrow **Depolarisationsfaktor $N \approx 1$**

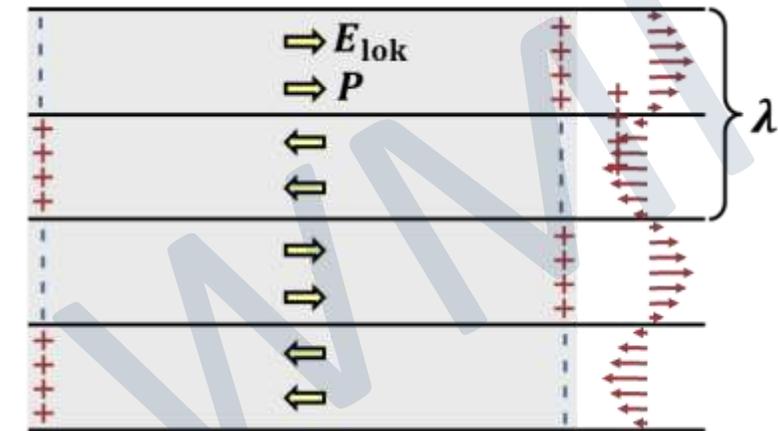
$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_N + \mathbf{E}_L = 0 - \frac{1}{\epsilon_0} N \mathbf{P} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \approx -\frac{2}{3\epsilon_0} \mathbf{P}$$



ii. Transversale Gitterschwingung:

- Polarisationswelle verläuft parallel zu Scheibe der Dicke der Wellenlänge λ
- Situation entspricht in etwa der einer dünnen Scheibe mit $P \parallel$ Scheibe \rightarrow **Depolarisationsfaktor $N \approx 0$**

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_N + \mathbf{E}_L = 0 - \frac{1}{\epsilon_0} N \mathbf{P} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \approx +\frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}$$



– Einsetzen von $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{el}} + \mathbf{P}_{\text{ion}} = n_V \alpha_{\text{el}} \epsilon_0 \mathbf{E}_{\text{lok}} + n_V q \mathbf{u}$ und Auflösen nach \mathbf{E}_{lok} ergibt lokales Feld

11.4.1 Eigenschwingungen von Ionenkristallen

- Longitudinale Eigenschwingungen in Ionenkristallen

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_N + \mathbf{E}_L = -\frac{2}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \quad \leftarrow \mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha_{el} \mathbf{E}_{\text{lok}} + n_V q \mathbf{u} \quad \mathbf{E}_{\text{ext}} = \mathbf{0} \text{ (freie Schwingung)}$$

– wir führen ionische Polarisierbarkeit α_{ion} ein: $\mathbf{p}_{\text{ion}} = \epsilon_0 \alpha_{\text{ion}} \mathbf{E}_{\text{lok}} = q \mathbf{u}$

$$\Rightarrow \mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha_{el} \mathbf{E}_{\text{lok}} + n_V \epsilon_0 \alpha_{\text{ion}} \mathbf{E}_{\text{lok}}$$

– aus DGL folgt für statischen Grenzfall $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \rightarrow 0$:

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \omega_0^2 \mathbf{u} = q \mathbf{E}_{\text{lok}}$$

$$\mathbf{u} = \frac{q \mathbf{E}_{\text{lok}}}{\mu \omega_0^2} \Rightarrow \mathbf{E}_{\text{lok}} = \frac{\mu \omega_0^2}{q} \mathbf{u} \quad \Rightarrow \mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha_{el} \mathbf{E}_{\text{lok}} + \frac{\mu \omega_0^2}{q} \epsilon_0 n_V \alpha_{\text{ion}}(0) \mathbf{u}$$

– Einsetzen in $\mathbf{E}_{\text{lok}} = -\frac{2}{3\epsilon_0} \mathbf{P}$ und auflösen nach \mathbf{E}_{lok} ergibt: $\mathbf{E}_{\text{lok}} = -\frac{1}{q} \mu \omega_0^2 \frac{\frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{2}{3} n_V \alpha_{el}} \mathbf{u}$

– Einsetzen von \mathbf{E}_{lok} in DGL ergibt:

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \omega_0^2 \mathbf{u} = q \mathbf{E}_{\text{lok}} = -\mu \omega_0^2 \frac{\frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{2}{3} n_V \alpha_{el}} \mathbf{u}$$

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \left[\omega_0^2 \left(1 + \frac{\frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{2}{3} n_V \alpha_{el}} \right) \right] \mathbf{u} = \mathbf{0}$$

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \omega_L^2 \mathbf{u} = \mathbf{0}$$

$$\omega_L = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{2}{3} n_V \alpha_{el}}}$$

$\alpha_{el}(\omega) \simeq \alpha_{el}(0)$, da $\omega_0 \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und damit weit unterhalb der elektronischen Resonanzfrequenzen liegt

$\omega_L > \omega_0$ durch zusätzliche Rückstellkraft

11.4.1 Eigenschwingungen von Ionenkristallen

- Transversale Eigenschwingungen in Ionenkristallen

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_N + \mathbf{E}_L = +\frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \quad \leftarrow \mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha_{el} \mathbf{E}_{\text{lok}} + n_V q \mathbf{u} \quad \mathbf{E}_{\text{ext}} = \mathbf{0} \text{ (freie Schwingung)}$$

– wir führen ionische Polarisierbarkeit α_{ion} ein: $\mathbf{p}_{\text{ion}} = \epsilon_0 \alpha_{\text{ion}} \mathbf{E}_{\text{lok}} = q \mathbf{u}$

$$\Rightarrow \mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha_{el} \mathbf{E}_{\text{lok}} + n_V \epsilon_0 \alpha_{\text{ion}} \mathbf{E}_{\text{lok}}$$

– aus DGL folgt für statischen Grenzfall $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \rightarrow 0$:

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \omega_0^2 \mathbf{u} = q \mathbf{E}_{\text{lok}}$$

$$\mathbf{u} = \frac{q \mathbf{E}_{\text{lok}}}{\mu \omega_0^2} \Rightarrow \mathbf{E}_{\text{lok}} = \frac{\mu \omega_0^2}{q} \mathbf{u} \quad \Rightarrow \mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha_{el} \mathbf{E}_{\text{lok}} + \frac{\mu \omega_0^2}{q} \epsilon_0 n_V \alpha_{\text{ion}}(0) \mathbf{u}$$

– Einsetzen in $\mathbf{E}_{\text{lok}} = +\frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}$ und auflösen nach \mathbf{E}_{lok} ergibt: $\mathbf{E}_{\text{lok}} = +\frac{1}{q} \mu \omega_0^2 \frac{\frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{el}} \mathbf{u}$

– Einsetzen von \mathbf{E}_{lok} in DGL ergibt:

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \omega_0^2 \mathbf{u} = q \mathbf{E}_{\text{lok}} = +\mu \omega_0^2 \frac{\frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{1}{3} n_V \alpha_{el}} \mathbf{u}$$

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \left[\omega_0^2 \left(1 - \frac{\frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{el}} \right) \right] \mathbf{u} = \mathbf{0}$$

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \omega_T^2 \mathbf{u} = \mathbf{0}$$

$$\omega_T = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{el}(0)}}$$

$\omega_T < \omega_0$ durch reduzierte Rückstellkraft

11.4.1 Eigenschwingungen von Ionenkristallen

- Lyddane-Sachs-Teller-Relation: Verhältnis von ω_L und ω_T

longitudinale Eigenschwingungen

$$\omega_L = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)}}$$

transversale Eigenschwingungen

$$\omega_T = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)}}$$

LST-Relation

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\text{stat}}}$$

Dielektrizitätskonstante für $\omega \rightarrow 0$

$$\epsilon(0) = 1 + \frac{n_V [\alpha_{\text{el}}(0) + \alpha_{\text{ion}}(0)]}{1 - \frac{1}{3} n_V [\alpha_{\text{el}}(0) + \alpha_{\text{ion}}(0)]}$$

$$\epsilon_{\text{stat}} = 1 + \frac{n_V \alpha_{\text{el}}(0)}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)}$$

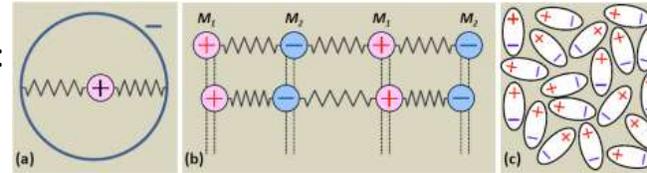
statische elektronische Dielektrizitätskonstante ($\omega \gg \omega_{\text{ion}}$ aber $\omega \ll \omega_{\text{el}}$)
 \rightarrow ionische Polarisation ≈ 0 , elektronische Polarisation \approx „statisch“

für $\frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\text{stat}}} \gg 1$ wird $\omega_T \ll \omega_L$: **weiche transversal-optische Phononen** (wichtig für Ferroelektrika)

• mikroskopische Theorie

- Analyse der WW zwischen FK und em-Feld auf mikroskopischer Ebene:

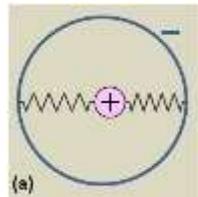
- *di-, para- und ferro-/antiferroelektrische Festkörper*
- *elektronische, ionische und Orientierungspolarisation*



• elektronische Polarisation von Isolatoren: Lorentzches Oszillatormodell

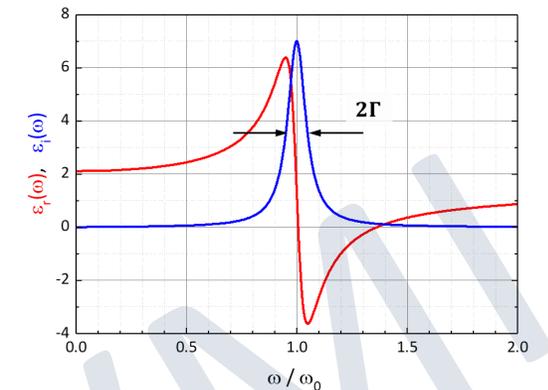
- Definition der **Polarisierbarkeit**: $\mathbf{p}_{el} = \alpha \epsilon_0 \mathbf{E}_{lok}$ oder $\mathbf{P} = n_V \alpha \epsilon_0 \mathbf{E}_{ext}$ } $\chi = n_V \alpha$ falls $E_{lok} = E_{ext}$ (z.B. für einzelnes Atom)
- Definition der **diel. Suszeptibilität**: $\mathbf{P} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E}_{ext}$ } $\epsilon = 1 + n_V \alpha$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\Gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = (-e) E_0 e^{-i\omega t} \Rightarrow x(t) = \frac{-e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t} \Rightarrow p_{el} = -ex$$



$$\Rightarrow \alpha(\omega) = \frac{(-e)}{\epsilon_0 E_0} x = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$$

$$\Rightarrow \epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$$



- in realem FK:

viele Frequenzen ω_{ik} , die Übergängen $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ zwischen elektronischen Zuständen entsprechen

→ Aufsummieren und Wichtung mit Oszillatorstärke:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{n_V e^2}{\epsilon_0 m^*} \sum_k \frac{f_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2 - i\Gamma_{ik}\omega}$$

• Polarisierbarkeit α von Atomen

- $\mathbf{p}_{el} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}_{lok}$, $\alpha \simeq a^3 \simeq 10^{24} \text{cm}^3$
mit $a = \text{Atomradius} \simeq 1\text{\AA}$

Atom/Ion	F ⁻	Cl ⁻	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$\alpha (10^{-24} \text{cm}^3)$	1.2	3	0.205	0.396	1.64	2.48	4.04	0.147	0.81	1.35	2.34

• Clausius-Mossotti Beziehung

es gilt einerseits: $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}_{\text{mak}}$

es gilt andererseits: $\mathbf{P} = n_V \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}_{\text{lok}}$

$$P = \epsilon_0 n_V \alpha \left(E_{\text{mak}} + \frac{P}{3\epsilon_0} \right) \\ = \epsilon_0 n_V \alpha E_{\text{mak}} + \frac{\epsilon_0 n_V \alpha}{3\epsilon_0} P$$

$$\chi = \frac{n_V \alpha}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha}$$

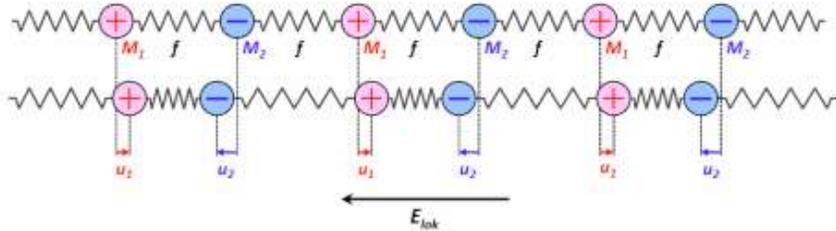
$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \frac{n_V \alpha}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha} \mathbf{E}_{\text{mak}}$$

Clausius-Mossotti-Beziehung

$$\frac{1}{3} n_V \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

→ aus gemessenem ϵ kann Aussage über Polarisierbarkeit α der Gitteratome gemacht werden

• Ionische Polarisation



$$M_1 \frac{\partial^2 \mathbf{u}_1}{\partial t^2} + M_1 \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}_1}{\partial t} + 2f(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) - q\mathbf{E}_{\text{lok}} = 0$$

$$M_2 \frac{\partial^2 \mathbf{u}_2}{\partial t^2} + M_2 \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}_2}{\partial t} + 2f(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) + q\mathbf{E}_{\text{lok}} = 0$$

zusätzliche Rückstellkraft

$$\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \mu \Gamma \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mu \omega_0^2 \mathbf{u} = q\mathbf{E}_{\text{lok}}$$

reduzierte Masse $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ und relative Auslenkung $\mathbf{u} = \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2$

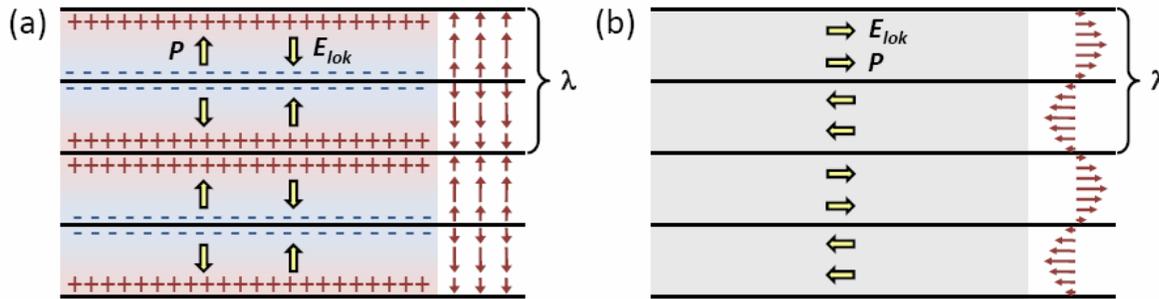
$$\omega_0 = \sqrt{2f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

DGL von gedämpftem, getriebenen harmonischen Oszillator → Lösung wie für Lorentzches Oszillator-Modell

$$u(t) = \frac{q}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t}$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{el}} + \mathbf{P}_{\text{ion}} = \underbrace{n_V \alpha_{\text{el}} \epsilon_0 \mathbf{E}_{\text{lok}}}_{\text{elektronisch}} + \underbrace{n_V q \mathbf{u}}_{\text{ionisch}}$$

• **Eigenschwingungen von Ionenkristallen ($E_{\text{ext}} = 0$)**



$$\mathbf{P} = \epsilon_0 n_V \alpha_{\text{el}} \mathbf{E}_{\text{lok}} + n_V q \mathbf{u}$$

(a) Longitudinale Schwingung ($N = 1$):

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_N + \mathbf{E}_L = -2\mathbf{P}/3\epsilon_0,$$

Rückstellkraft und damit ω_L wird höher

(b) Transversale Schwingung ($N = 0$):

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_N + \mathbf{E}_L = +\mathbf{P}/3\epsilon_0,$$

Rückstellkraft und damit ω_T wird niedriger

$$\omega_L = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 + \frac{2}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)}}$$

$$\omega_T = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{ion}}(0)}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)}}$$

LST-Relation

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\text{stat}}}$$

Dielektrizitätskonstante für $\omega \rightarrow 0$

$$\epsilon(0) = 1 + \frac{n_V [\alpha_{\text{el}}(0) + \alpha_{\text{ion}}(0)]}{1 - \frac{1}{3} n_V [\alpha_{\text{el}}(0) + \alpha_{\text{ion}}(0)]}$$

$$\epsilon_{\text{stat}} = 1 + \frac{n_V \alpha_{\text{el}}(0)}{1 - \frac{1}{3} n_V \alpha_{\text{el}}(0)}$$

statische elektronische Dielektrizitätskonstante

($\omega \gg \omega_{\text{ion}}$ aber $\omega \ll \omega_{\text{el}}$)

→ elektronisches System verhält sich quasi „statisch“