

Frank Schnetgöke,

**Ladungs- und Dipolfluktuationen zur  
Beschreibung der Gitterdynamik in  
Hochtemperatursupraleitern und  
verwandten Materialien**

– 2002 –



Theoretische Physik

**Ladungs- und Dipolfluktuationen zur  
Beschreibung der Gitterdynamik in  
Hochtemperatursupraleitern und  
verwandten Materialien**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Frank Schnetgöke  
aus Ibbenbüren

– 2002 –

Dekan:	Prof. Dr. H. Zacharias
Erster Gutachter:	Prof. Dr. C. Falter
Zweiter Gutachter :	Prof. Dr. T. Kuhn
Tag der mündlichen Prüfung(en):	06.02.2003; 10.02.2003
Tag der Promotion:	10.02.2003

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theoretische Beschreibung der Gitterdynamik</b>	<b>5</b>
1.1 Die adiabatische und die harmonische Näherung . . . . .	5
1.2 Der ideale Kristall . . . . .	9
1.3 Mikroskopische Gitterdynamik . . . . .	12
1.4 Der langwellige Grenzfall der Gitterdynamik, dielektrische Eigenschaften . . . . .	17
<b>2 Adiabatische Dichtefreiheitsgrade in Paarpotentialnäherung</b>	<b>27</b>
2.1 Das Konzept der adiabatischen Dichtefreiheitsgrade . . . . .	27
2.2 Ladungs- und Dipolfuktuationen in Paarpotentialnäherung . . . . .	30
2.3 Berechnung atomarer Größen . . . . .	37
2.3.1 Berechnung der atomaren Dichten . . . . .	38
2.3.2 Das modifizierte Sternheimer-Verfahren . . . . .	40
2.4 Offsite-Ladungsfluktuationen . . . . .	46
2.5 Berechnung und Modellierung der Polarisierbarkeiten . . . . .	48
<b>3 Kristallstrukturen ausgewählter Hochtemperatur-Supraleiter</b>	<b>53</b>
3.1 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	54
3.2 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . . . . .	57
3.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ . . . . .	58
<b>4 Festlegen der ionischen Referenzmodelle</b>	<b>61</b>
4.1 Beschreibung der kovalenten Bindungsanteile . . . . .	62
4.2 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	63
4.3 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . . . . .	67
4.4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ . . . . .	71

<b>5</b>	<b>Einfluß der Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade</b>	<b>79</b>
5.1	$\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	80
5.2	$\text{La}_2\text{NiO}_4$ . . . . .	87
5.3	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Dipolfuktuationen</b>	<b>99</b>
6.1	$\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	99
6.2	$\text{La}_2\text{NiO}_4$ . . . . .	108
6.3	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Phononanomalien</b>	<b>123</b>
<b>8</b>	<b>Phononische Zustandsdichten</b>	<b>147</b>
<b>9</b>	<b>Optische Phononen in den HTSL</b>	<b>163</b>
9.1	IR-aktive Phononen und dielektrische Eigenschaften . . . . .	163
9.2	Raman-aktive Phononen . . . . .	183
<b>10</b>	<b><math>c</math>-Achsen-Phononen in <math>\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4</math></b>	<b>197</b>
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>209</b>
<b>A</b>	<b>Berechnung des langwelligen Verhaltens</b>	<b>215</b>
A.1	Das langwellige Verhalten im allgemeinen Formalismus . . . . .	215
A.2	Das langwellige Verhalten in Konzept der adiabatischen Freiheitsgrade . . . . .	219
A.3	Makroskopisch phänomenologische Beschreibung der Gitterdynamik . . . . .	224
A.4	Einfluß der Kristallsymmetrie auf gitterdynamische Größen . . . . .	232
<b>B</b>	<b>Polarisierbarkeit effektiver Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade</b>	<b>237</b>
B.1	Ladungsfluktuationpolarisierbarkeit im Tight-Binding-Formalismus . . . . .	237
B.2	Effektive Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade . . . . .	242
<b>C</b>	<b>Gruppentheoretische Überlegungen</b>	<b>247</b>
<b>D</b>	<b>Übersicht über die Modelle</b>	<b>255</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>265</b>

# Einleitung

Seit der Entdeckung der Supraleitung in La-Ba-Cu-O-Verbindungen durch Bednorz und Müller [1] sind mehr als 15 Jahre vergangen. Trotzdem ist der Mechanismus der Paarbildung in dieser Materialklasse, der Kuprat-Hochtemperatursupraleiter (HTSL), bei denen Sprungtemperaturen von über 130 K [2] beobachtet werden, bis heute ungeklärt. In konventionellen Supraleitern führt eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung (EPW) zu Sprungtemperaturen von bis zu 39 K. Dies konnte aktuell für  $\text{MgB}_2$  gezeigt werden [3], einem Material dessen supraleitende Eigenschaften seit dem Jahr 2001 bekannt sind [4]. Ein experimenteller aber nicht zwingender Hinweis für eine starke EPW ist die Abhängigkeit der Sprungtemperatur  $T_C$  von den Isotopenmassen  $M$  ( $T_C \sim M^{-\alpha}$ , mit  $\alpha \approx \frac{1}{2}$  für viele konventionelle Supraleiter). In den HTSL ist der Isotopeneffekt z. T. schwach ausgeprägt. Daher wurden alternative Mechanismen für die Paarbildung in den HTSL vorgeschlagen, die nicht auf der Elektron-Phonon-Wechselwirkung basieren, wobei vor allem wegen der starken Elektronen-Korrelation die Kopplung über die Spin-Freiheitsgrade favorisiert wird (siehe z. B. Ref. [5]). Es gibt allerdings gerade in letzter Zeit eine Reihe von experimentellen Befunden dafür, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in den HTSL eine wichtige Rolle spielt. So zeigt die Phonondispersion in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  eine starke Abhängigkeit bestimmter hochfrequenter Cu-O-, „bond-stretching“-Moden von der Dotierung (Phononanomalien). Ein entsprechender Effekt wird auch in dem zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  isostrukturellen Isolator  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  beobachtet. Neben der Evidenz aus Neutronen-, Infrarot-, und Ramanspektroskopie [6, 7, 8] und Tunnelexperimenten [9, 10, 11] zeigen aktuelle direkte Untersuchungen der elektronischen Quasiteilchendisersion mit Hilfe der Photoemission in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  und verschiedenen Bi-Kupraten von Lanzara et al. [12], daß die Dynamik der Elektronen in diesen Materialien sehr stark von den Kopplungen an die Phononen beeinflusst wird.

Die Kristallstrukturen der Hochtemperatursupraleiter sind durch einen Schichtaufbau gekennzeichnet, bei dem Kupfer-Oxid-Schichten mit ionisch-metallisch-kovalenten Charakter, in denen die Supraleitung stattfindet, durch ionische Schichten getrennt sind. Diese Schichtstruktur führt zu stark anisotropen elektronischen Eigenschaften. Ähnlich wie in den Perowskiten, von denen sich die Kristallstrukturen der HTSL ableiten, zeigen sich neben dem Übergang vom ionischen antiferromagnetischen Isolator zum Metall als Folge der Dotierung in den diesen Materialien auch strukturelle Phasenübergänge. In vielen der Kuprat-Supraleiter liegt bei tiefen Temperaturen eine orthorhombische Kristallstruktur vor, dagegen wird in den meisten theoretischen und z. T. auch in experimentellen Untersuchungen eine näherungsweise eine tetragonale Struktur angenommen. Ein Aspekt der u. a. in dieser Arbeit in diesem Zusammenhang untersucht werden soll, ist der Einfluß des strukturellen Übergangs in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  von der tetragonalen Hochtemperaturphase in eine orthorhombische Tiefemperaturphase auf die Gitterdynamik. Dies erlaubt es abzuschätzen, inwieweit die Annahme einer (idealisierten) tetragonalen Kristallstruktur bei der Untersuchung der Gitterdynamik der Hochtemperatursupraleiter gerechtfertigt ist.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der Gitterdynamik der Supraleiter  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  in der tetragonalen Kristallstruktur. Weiter sollen die dielektrischen

und Infrarot-Eigenschaften dieser HTSL studiert werden.  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  gehört wegen seiner verglichen mit den anderen HTSL einfachen Kristallstruktur zu den experimentell und theoretisch am besten untersuchten Kupraten. Die supraleitenden Eigenschaften der Kuprate hängen stark von ihrer Dotierung ab. Stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist ein ionischer antiferromagnetischer Isolator und wird erst durch Dotieren mit Ba oder Sr metallisch und bei tiefen Temperaturen supraleitend. Bei einer zu starken Dotierung verschwindet die Fähigkeit zur Supraleitung wieder. Die maximale Sprungtemperatur von  $T_C \approx 35$  K wird in  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  erreicht.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $T_C \approx 90$  K) kann durch Substitution von Ca durch Y in einen ionischen Halbleiter überführt werden.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  hat eine Sprungtemperatur von  $T_C \approx 9$  K. Die Betrachtung des zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  isostrukturellen ionischen Isolators  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  stellt eine wichtige Vergleichsmöglichkeit dar. Dieses Material bleibt allerdings auch bei hohen Dotierungen nichtleitend. Als Ausdruck einer starken EPW werden experimentell in dotiertem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  analoge Phononanomalien wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  beobachtet. Die Betrachtung der Bi-Kuprate soll zeigen, daß die in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  beobachteten Effekte typisch und vermutlich generisch für die HTSL sind und ihre Ursache in den elektronischen Eigenschaften der CuO-Ebene haben.

Die Grundlage der theoretischen Untersuchung von Festkörpereigenschaften auf mikroskopischer Ebene ist i. a. die Born-Oppenheimer- oder adiabatische Näherung, die zu einer Entkopplung der Bewegung der Elektronen von der der Kerne führt. Diese Näherung erlaubt es ein Potential für die Kernbewegung zu definieren, welches sich aus der Coulomb-Wechselwirkung der Kerne untereinander und einem elektronischen Anteil zusammensetzt. Dieses Potential wird im Rahmen der harmonischen Näherung bis zur zweiten Ordnung in den Ionenauslenkungen entwickelt. Höhere anharmonische Ordnungen, die eine u. a. Untersuchung thermischer Eigenschaften der Festkörper erlauben, werden vernachlässigt. Die Entwicklungskoeffizienten werden als Kraftkonstanten bezeichnet. Durch Fouriertransformation wird aus den Kraftkonstanten die dynamische Matrix bestimmt, die die Ausgangsgröße zur Berechnung der Phonondispersion und anderer gitterdynamischer Größen darstellt.

Die Berechnung des elektronischen Anteils des Kern-Kern-Potentials kann im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) in lokaler Dichtenäherung (LDA, local density approximation) erfolgen. Die Grundlage der von Sham sowie Pick, Cohen und Martin entwickelten mikroskopischen Theorie der Gitterdynamik ist die auslenkungsinduzierte Dichteänderung, die angibt, wie sich die elektronische Dichte des Kristalls bei einer Auslenkung der Ionen verhält [13, 14]. Das Verhalten der dynamischen Matrix wird in adiabatischer Näherung durch die statische elektronische Polarisierbarkeit bestimmt, die die Änderung der elektronischen Dichte des Kristalls bei einer Variation des effektiven Kohn-Sham-Einteilchen-Potentials für die Elektronen angibt. Das langwellige Verhalten der statischen elektronischen Polarisierbarkeit unterscheidet sich im Isolator grundsätzlich von dem eines Metalls, was u. a. dazu führt, daß die LO-TO-Aufspaltungen, die im Isolator beobachtet werden, im Metall geschlossen sind.

Die Berechnung der auslenkungsinduzierten Dichteänderung ist insbesondere bei so komplexen Materialien wie den HTSL mit einem sehr hohem Aufwand verbunden. Das von Falter, Klenner und Ludwig vorgeschlagene mikroskopische Modell zur Berechnung dieser Größe [15] stellt eine erfolgreiche Alternative dar, was sowohl das Konzept wie auch dessen numerische Umsetzung betrifft. Im Sinne des allgemeinen Quasi-Ionen-Konzeptes für einen Festkörper [16] wird der lokale (ionische) Anteil des Dichteresponse und der EPW durch ein ab-initio-Modell starrer Ionen approximiert. Der nichtlokale Anteil wird durch adiabatische elektronische Freiheitsgrade (z. B. Ladungs- und Dipolfluktuationen) beschrieben, die im Rahmen des Modells festgelegt werden. Die Kristallenergie wird durch einen Paarpotential-Ansatz approximiert, der von Gordon und Kim vorgeschlagen [17] und auf anisotrope Paarwechselwirkungen verallgemeinert wurde. Die Paarpotentiale lassen sich mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnen. Die in den HTSL neben den dominanten ionischen Bin-



dungsanteilen auftretenden kovalenten Bindungskomponenten werden zum einen global durch die Verwendung effektiver Ionenladungen berücksichtigt, die von den nominellen Ionenladungen abweichen (*ion softening*). Weiterhin werden kovalente Aspekte der Bindungen durch eine Modifikation des kurzreichweitigen Anteils ausgewählter Paarpotentiale simuliert. Das so bestimmte Starre-Ionen-Modell dient als Referenzmodell für die Isolatorphase der HTSL und als Ausgangspunkt, um den Einfluß der nichtlokalen Anteile des Dichteresponse insbesondere in der metallischen Phase zu untersuchen. Um die auslenkungsinduzierte Dichteänderung zu bestimmen, wird die Elektronendichte durch einen Satz elektronischer Freiheitsgrade (vom Ladungsfluktuations- und Dipoltyp) parametrisiert. Die mit der Auslenkung der Ionen verbundenen räumliche Änderung der Elektronendichte wird im Rahmen des Modells für die Freiheitsgrade vorgegeben. Die Abhängigkeit dieser Freiheitsgrade von den Auslenkungen der Ionen wird durch Minimieren der Energie des elektronischen Systems bei gegebener Ionenkonfiguration bestimmt. Die Berechnung der relevanten Kopplungsparameter in der Paarpotentialnäherung erfolgt dann im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie.

Für die Hochtemperatursupraleiter werden adiabatische Freiheitsgrade vom Ladungsfluktuations- und vom Dipoltyp betrachtet. Durch die Ladungsfluktuationen können nichtlokale, langreichweitige Abschirmungseffekte beschrieben werden, die vor allem in der metallischen Phase der Hochtemperatursupraleiter eine wichtige Rolle spielen. Die entscheidende Größe ist die elektronische Polarisierbarkeit, die die Ladungsänderung auf einem Atom mit der Änderungen des effektiven Potentials auf einem anderen Atom verknüpft. Im langwelligen Grenzfall gelten für die Polarisierbarkeit Summenregeln, die es erlauben, zwischem metallischem und Isolatorverhalten zu unterscheiden. Die Polarisierbarkeit kann in Rahmen des Tight-Binding-Formalismus berechnet werden, was relativ aufwendig ist. Nur für wenige HTSL liegen aus einer ab-initio-Bandstruktur-Rechnung gewonnene Parametrisierungen vor. Daher bietet sich an, für die Polarisierbarkeit auch geeignete Modellansätze zu verwenden. Werden die Modellparameter aus der Analyse von Tight-Binding-Bandstrukturen bestimmt, so zeigen die berechneten Phonondispersionskurven, die mit Hilfe der Modell-Polarisierbarkeit gewonnen wurden, nur geringe Unterschiede zu denen, die man mit Hilfe der vollständigen Tight-Binding-Polarisierbarkeit erhält. Die Modellierung der Polarisierbarkeit ermöglicht es weiterhin, die Abhängigkeit der phononischen Eigenschaften der HTSL von der Dotierung zu simulieren. Dieser Aspekt ermöglicht eine Untersuchung der Phononanomalien, die in diesen Substanzen beim Isolator-Metall-Übergang auftreten. Innerhalb der ionischen Schichten spielen die Ladungsfluktationsfreiheitsgrade eine untergeordnete Rolle, hier dominieren Polarisierungseffekte vom Dipoltyp. Zur Simulation der starken Anisotropie der HTSL werden nur solche Dipolfreiheitsgrade betrachtet, die parallel zur  $z$ -Achse polarisiert sind. Die Berechnung der Polarisierbarkeit dieser Freiheitsgrade erfolgt mit Hilfe eines modifizierten Sternheimer-Verfahrens im Rahmen der DFT.

Die Elektron-Phonon-Kopplungseffekte in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sind von Falter und Mitarbeitern in einer Reihe von Arbeiten untersucht worden. Eines der zentralen Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt, daß das Auftreten der Phononanomalien in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  die Folge von nichtlokalen Elektron-Phonon-Wechselwirkungen vom Ladungsfluktuationstyp ist. Für das Auftreten dieser starken Elektron-Phonon-Kopplung ionischen Ursprungs ist eine spezielle Mischung lokalisierter und delocalisierter Zustände in der CuO-Ebene am Fermi-Niveau verantwortlich. Dieses läßt erwarten, daß derartige Polarisierungseffekte generisch für die Hochtemperatursupraleiter sind und somit auch in weiteren Vertretern dieser Materialklasse wie  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  auftreten sollten. Ähnliche Phononanomalien wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  werden auch in dotiertem, nichtstöchiometrischem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  beobachtet. Daher soll in dieser Arbeit untersucht werden, inwieweit auch hier die nichtlokale Elektron-Phonon-Kopplung vom Ladungsfluktuationstyp für das Auftreten der Phononanomalien verantwortlich ist.

Die Berechnung phononischer Zustandsdichten stellt nicht nur eine Vergleichsmöglichkeit zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen dar, sie liefert auch — zusammen mit der Diskussion der Phonondispersion — Informationen über das Phasenraumvolumen von Moden, die eine starke Elektron-Phonon-Kopplung zeigen. Schließlich liefert eine Betrachtung der optischen Phononen und der dielektrischen Eigenschaften Informationen über das langwellige Verhalten der HTSL und stellt eine weitere wichtige Vergleichsmöglichkeit zwischen Theorie und Experiment (Infrarot- und Ramanspektroskopie) dar, insbesondere für solche Materialien, wie den Bi-basierten HTSL, für die keine gemessenen Phonondispersionskurven vorliegen.

Bei der Untersuchung der parallel zur  $c$ -Achse polarisierten optischen Phononen in dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  führen Infrarot-Messungen und die Untersuchung mittels inelastischer Neutronenstreuung zu scheinbar widersprüchlichen Ergebnissen. Hierfür kann eine Erklärung angegeben werden, wenn für Phononen, welche entlang der  $c$ -Achse und in einem kleinen Bereich um sie herum propagieren, eine dynamische Abschirmung angenommen wird. Diese führt zu einer Kopplung zwischen den Phononen mit energetisch tiefliegenden Plasmonen (Phonon-Plasmon-Mixing), und macht eine nicht-adiabatische Erweiterung des vorgestellten Formalismus erforderlich.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Im ersten Kapitel werden die grundlegenden Konzepte der Gitterdynamik in adiabatischer und harmonischer Näherung behandelt. Die Grundzüge der mikroskopischen Gitterdynamik auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie werden vorgestellt. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Behandlung des langwelligen Grenzfalles der Gitterdynamik. Im zweiten Kapitel wird das Konzept der adiabatischen Freiheitsgrade vorgestellt. Es wird gezeigt, wie die Kopplungen für die Ladungsfluktuations- und Dipolfreiheitsgrade im Rahmen einer Paarpotentialnäherung zu berechnen sind und welche Ausdrücke der Bestimmung der elektronischen Polarisierbarkeit zugrunde liegen. Die Kristallstrukturen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen werden in Kapitel 3 vorgestellt. Kapitel 4 zeigt, wie die ionischen Referenzmodelle festgelegt werden, auf denen die Untersuchungen der Effekte der Ladungsfluktuations- und Dipolfreiheitsgrade in den Kapiteln 5 und 6 aufbauen. Das Studium der Phononanomalien in den Sauerstoff-bond-stretching-Moden erfolgt in Kapitel 7. Das achte Kapitel widmet sich den phononischen Zustandsdichten. Die optischen Phononen und die dielektrischen bzw. Infrarot-Eigenschaften der verschiedenen betrachteten Substanzen werden im Kapitel 9 diskutiert. Im zehnten und letzten Kapitel wird schließlich untersucht, wie groß der Einfluß nichtadiabatischer Effekte auf die  $c$ -Achsen-Phononen in dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sind. In Anhang A werden Rechnungen zum langwelligen Grenzfall der Gitterdynamik bei verschiedenen Zugängen (DFT; Konzept der adiabatischen Freiheitsgrade und makroskopisch, phänomenologisch) dargestellt und es wird gezeigt, welchen Einfluß die Kristallsymmetrie auf die dielektrischen Größen hat. Die Berechnung der Polarisierbarkeit effektiver Ladungsfluktationsfreiheitsgrade im Tight-Binding-Formalismus wird in Anhang B vorgestellt. Den gruppentheoretischen Überlegungen in Anhang C kann u. a. die Klassifikation der Phononen nach ihren irreduzibeln Darstellungen entnommen werden und welche adiabatischen Freiheitsgrade an Phononmoden bestimmter irreduzibler Darstellungen koppeln. In Anhang D sind die wichtigsten Daten der in dieser Arbeit diskutierten Modelle für die verschiedenen Substanzen zusammengestellt.

# Kapitel 1

## Theoretische Beschreibung der Gitterdynamik

In diesem Kapitel werden zuerst die wichtigsten Näherungen der theoretischen Gitterdynamik vorgestellt. Diese sind die adiabatische oder Born-Oppenheimer-Näherung [18, 19], die zu einer Entkopplung der Bewegungen der Elektronen und Kerne führt. Daneben wird durch diese Näherung ein Potential für die Kernbewegung definiert. Die zweite wichtige Näherung ist die harmonische Näherung, die lineare Gleichungen für die Kernbewegung liefert. Im zweiten Abschnitt über den idealen Kristall werden die wichtigsten Bezeichnungen, die in dieser Arbeit Verwendung finden, vorgestellt und wichtige Begriffe wie der dynamischen Matrix eingeführt. Die Formulierung einer mikroskopischen Gitterdynamik auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird im dritten Abschnitt beschrieben. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels befaßt sich mit dem langwelligem Grenzfall der Gitterdynamik. Es wird gezeigt, wie sich das unterschiedliche langwellige Verhalten von Metallen und Isolatoren aus den Eigenschaften der Dichteresponsefunktion ergibt. Für Isolatoren werden die Dielektrizitätskonstanten eingeführt.

### 1.1 Die adiabatische und die harmonische Näherung

Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen ist der allgemeine Hamilton-Operator eines „Moleküls“ aus  $N_K$  Atomkernen und  $N_e$  Elektronen. Dieser kann in der Form:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{\alpha=1}^{N_K} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ &= \mathcal{T}_K + \mathcal{T}_e + U(\mathbf{r}, \mathbf{R})\end{aligned}\tag{1.1}$$

geschrieben werden. Dabei ist  $\mathcal{T}_K = \sum_{\alpha=1}^{N_K} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}$  die kinetische Energie der Atomkerne mit den Massen  $M_{\alpha}$ ,  $\mathcal{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e}$  ist die kinetische Energie der Elektronen, und die Größe  $U(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen und Kerne, wobei mit  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}_{i=1, N_e}$  die Gesamtheit der Elektronenkoordinaten und mit  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_{\alpha}\}_{\alpha=1, N_K}$  die Gesamtheit aller Kernkoordinaten gemeint ist. Bei

Vernachlässigung des Spins ist diese Kopplung durch die Coulomb-Wechselwirkung gegeben:

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \frac{e^2}{2} \sum'_{\alpha, \beta} \frac{K_\alpha K_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} && \text{Kern-Kern-Wechselwirkung} \\
 &+ \frac{e^2}{2} \sum'_{i, j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} && \text{Elektron-Elektron-Wechselwirkung} \\
 &- e^2 \sum_\alpha \sum_i \frac{K_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} && \text{Elektron-Kern-Kopplung.}
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

Die  $K_\alpha$  sind die Kernladungszahlen.

Zur Beschreibung des Festkörpers ist also die Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H} |\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle \tag{1.3}$$

zu lösen, wobei  $|\Psi\rangle$  die Gesamtwellenfunktion des Festkörpers ist. Der Operator  $\mathcal{T}_K$  kann in der Form

$$\mathcal{T}_K = \kappa^4 \mathcal{H}_1 \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}_1 := \sum_\alpha \frac{M_0}{M_\alpha} \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{2m_e} \tag{1.4}$$

dargestellt werden, dabei ist  $\kappa$  durch

$$\kappa := \left( \frac{m_e}{M_0} \right)^{\frac{1}{4}} \tag{1.5}$$

definiert,  $M_0$  ist die mittlere Kernmasse [18]. Mit dieser Überlegung ergibt sich für die Schrödinger-Gleichung (1.3):

$$\mathcal{H} |\Psi\rangle = (\mathcal{H}_0 + \kappa^4 \mathcal{H}_1) |\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle \tag{1.6}$$

mit

$$\mathcal{H}_0 := \mathcal{T}_e + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \tag{1.7}$$

Wegen des Verhältnisses  $m_e/M_0 \ll 1$  kann  $\mathcal{H}_1$  als Störung des elektronischen Systems für eine feste Kernkonfiguration  $\mathbf{R}^0$  aufgefaßt werden.<sup>1</sup> Die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}_0 |\psi_n(\mathbf{R}^0)\rangle = \varepsilon_n(\mathbf{R}^0) |\psi_n(\mathbf{R}^0)\rangle \tag{1.8}$$

seien als bekannt vorausgesetzt. Die Wellenfunktionen  $|\psi_n(\mathbf{R}^0)\rangle$  und die Energien  $\varepsilon_n(\mathbf{R}^0)$  hängen parametrisch von der betrachteten Kernkonfiguration  $\mathbf{R}^0$  ab. Für eine feste Kernkonfiguration bilden die  $|\psi_n(\mathbf{R}^0)\rangle$  eine vollständige Basis im Hilbert-Raum der Elektronen. Nach dieser Basis kann die Gesamtwellenfunktion  $|\Psi\rangle$  entwickelt werden:

$$|\Psi\rangle = \sum_n v_n(\mathbf{R}^0) |\psi_n(\mathbf{R}^0)\rangle. \tag{1.9}$$

<sup>1</sup>Das Massenverhältnis  $m_e/M_0 = \kappa^4$  liegt im Bereich  $2.3 \cdot 10^{-6} < \kappa < 5.4 \cdot 10^{-4}$ . Damit gilt:  $0.04 < \kappa < 0.15$ .

Wird dieser Ansatz in die Schrödinger-Gleichung (1.3) eingesetzt, so erhält man durch Multiplikation mit  $\langle \psi_m(\mathbf{R}^0) |$  von links:

$$(\mathcal{T}_K + \varepsilon_m) v_m + \sum_n C_{mn} v_n = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} v_m; \quad (1.10)$$

mit den Operatoren:

$$C_{mn} := \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} (A_{mn}(\alpha) \mathbf{P}_{\alpha} + B_{mn}(\alpha)) \quad (1.11)$$

und

$$A_{mn}(\alpha) := \langle \psi_m | \mathbf{P}_{\alpha} | \psi_m \rangle, \quad (1.12)$$

$$B_{mn}(\alpha) := \frac{1}{2} \langle \psi_m | \mathbf{P}_{\alpha}^2 | \psi_n \rangle. \quad (1.13)$$

Für einen zeitumkehrinvarianten Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_0$  (kein äußeres Magnetfeld) kann die Wellenfunktion  $|\psi_m\rangle$  reell gewählt werden. Damit lassen sich die Diagonalelemente der Matrix  $\mathbf{A}$  bestimmen:

$$\begin{aligned} A_{mn} &= \langle \psi_m | \mathbf{P}_{\alpha} | \psi_m \rangle \\ &= \frac{\hbar}{i} \int d^3r \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ &= \frac{\hbar}{2i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \int d^3r \psi_m^2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Damit ist der Operator  $\mathbf{A}_{mm}$  unabhängig von Impulsoperator  $\mathbf{P}_{\alpha}$  der Kerne und Gl. (1.10) kann in der Form:

$$(\mathcal{T}_K + \Phi_m) v_m + \sum_{n \neq m} C_{mn} v_n = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} v_m \quad (1.15)$$

mit

$$\Phi_m := \varepsilon_m + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} B_{mm}(\alpha) \quad (1.16)$$

geschrieben werden. Der zweite Summand kann vernachlässigt werden, da die kinetischen Energien der Kerne klein gegenüber den elektronischen Energien sind. Die  $C_{mn}$  beschreiben die Kopplungen verschiedener stationärer elektronischer Zustände. Können diese vernachlässigt werden, so definieren die  $\Phi_m$  das (durch die Elektronen erzeugte) adiabatische Potential in dem sich die Kerne bewegen. Gl. (1.15) bekommt dann die Form einer Schrödinger-Gleichung für die Entwicklungskoeffizienten  $v_m$ :

$$(\mathcal{T}_K + \Phi_m) v_m = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} v_m. \quad (1.17)$$

Für Isolatoren und Halbleiter stellt die Existenz einer Bandlücke des elektronischen Systems die Gültigkeit der adiabatischen Näherung sicher. Für Metalle gilt die adiabatische Näherung nur, wenn

die Elektron-Phonon-Kopplung gering ist [20]. Dieses ist dann der Fall, wenn die Bewegung der Kerne nur eine kleine Störung für die Bewegung der Elektronen darstellt. Diese Annahme ist z. B. in der supraleitenden Phase von Metallen verletzt. In diesem Fall führt die Elektron-Phonon-Kopplung zu einer effektiven Anziehung der Elektronen, welche sich nicht störungstheoretisch behandeln läßt [21, 22].

Die Energien,  $\varepsilon_n$ , die sich aus der Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung (1.8) ergeben, enthalten einen Anteil, der nur von den Kernkonfigurationen aber nicht von den Elektronenkoordinaten abhängt:

$$U_{KK}(\mathbf{R}) := \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}.$$

Dieser Term gibt die Energie an, die aus der Repulsion der Kerne resultiert und stellt für die Lösung des elektronischen Problems nur eine Verschiebung des Energienullpunktes dar. Daher kann man — wenn man nur an den elektronischen Eigenschaften des Festkörpers interessiert ist — statt Gl. (1.8) die Schrödinger-Gleichung

$$\overline{\mathcal{H}}_0 |\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0)\rangle = \bar{\varepsilon}_n |\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0)\rangle \quad (1.18)$$

mit

$$\overline{\mathcal{H}}_0 := \mathcal{T}_e + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_\alpha \sum_i \frac{K_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (1.19)$$

lösen. Die Energien  $\bar{\varepsilon}_n$  unterscheiden sich um die Konstante  $U_{KK}(\mathbf{R})$  von den Energien  $\varepsilon_n$  aus Gl. (1.8).

Die *harmonische Näherung* folgt aus der Entwicklung der adiabatischen Potentiale  $\Phi_m$  um die Gleichgewichtslagen  $\mathbf{R}^0$  der Ionen:

$$\Phi_m = \Phi_m^0 + \sum_{\alpha, i} \left. \frac{\partial \Phi_m}{\partial R_i^\alpha} \right|_0 u_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, i} \sum_{\beta, j} \left. \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \right|_0 u_i^\alpha u_j^\beta + \dots \quad (1.20)$$

Für kleine Auslenkungen  $\mathbf{u}^\alpha := \mathbf{R}^\alpha - \mathbf{R}_0^\alpha$  kann diese Entwicklung nach dem quadratischen Term in  $\mathbf{u}$  abgebrochen werden (harmonische Näherung). Der erste Summand in Gl. (1.20) führt nur zu einer Verschiebung des Energie-Nullpunkts und kann daher weggelassen werden. Die Vernachlässigung der Nullpunktsschwingungen führt zum Verschwinden der ersten Ableitungen des Potentials nach den Kernorten, da in diesem Fall die potentielle Energie der Ionen in den Ruhelagen minimal ist. Mit diesen Überlegungen vereinfacht sich Gl. (1.17) zu:

$$\left( \sum_\alpha \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{2 M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, i} \sum_{\beta, j} \left. \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \right|_0 u_i^\alpha u_j^\beta \right) v_m = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} v_m. \quad (1.21)$$

Dies ist die Schrödinger-Gleichung eines Systems gekoppelter dreidimensionaler harmonischer Oszillatoren.

Für die zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte  $\langle u_i^\alpha \rangle$  gilt nach dem Ehrenfestschem Theorem:

$$\frac{d}{dt} \langle u_i^\alpha \rangle = \langle [u_i^\alpha, \mathcal{H}] \rangle + i\hbar \left\langle \frac{\partial u_i^\alpha}{\partial t} \right\rangle. \quad (1.22)$$

Der relevante Hamilton-Operator ist durch die Klammer auf der linken Seite von Gl. (1.21) gegeben. Für die zeitlichen Entwicklungen der Auslenkungs- und Impulsoperatoren folgt mit der Vertauschungsrelation  $[u_i^\alpha, p_i^\alpha] = i \hbar \delta_{ij} \delta_{\alpha,\beta}$ :

$$\frac{d}{dt} \langle u_i^\alpha \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [u_i^\alpha, \mathcal{H}] \rangle = \frac{1}{M_\alpha} \langle p_i^\alpha \rangle \quad (1.23)$$

und

$$\frac{d}{dt} \langle p_i^\alpha \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [p_i^\alpha, \mathcal{H}] \rangle = - \left\langle \frac{\partial}{\partial u_i^\alpha} \frac{1}{2} \sum_{\substack{\beta,\gamma \\ j,k}} \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial R_j^\beta \partial R_k^\gamma} \Big|_0 u_j^\beta u_k^\gamma \right\rangle = - \left\langle \sum_{\beta,j} \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \Big|_0 u_j^\beta \right\rangle. \quad (1.24)$$

Diese beiden Gleichungen lassen sich zusammenfassen zu:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \langle u_i^\alpha \rangle &= \frac{1}{M_\alpha} \frac{d}{dt} \langle p_i^\alpha \rangle = - \frac{1}{M_\alpha} \left\langle \sum_{\beta,j} \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \Big|_0 u_j^\beta \right\rangle \\ \Leftrightarrow M_\alpha \frac{d^2}{dt^2} \langle u_i^\alpha \rangle &= - \sum_{\beta,j} \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \Big|_0 \langle u_j^\beta \rangle. \end{aligned} \quad (1.25)$$

D. h. die quantenmechanischen Erwartungswerte der Kernausslenkungen erfüllen die klassischen Bewegungsgleichungen:

$$M_\alpha \ddot{u}_i^\alpha = - \sum_{\beta,j} \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \Big|_0 u_j^\beta. \quad (1.26)$$

Bei gegebenem Potential kann daher die Bewegung der Kerne — solange man nur an den Erwartungswerten der Kernausslenkungen interessiert ist — im Rahmen der klassischen Mechanik berechnet werden. Dies gilt allerdings nur im Rahmen der harmonischen Näherung. Über die harmonische Näherung muß hinausgegangen werden, wenn z. B. thermische Eigenschaften wie die Wärmeausdehnung des Festkörpers betrachtet werden sollen. Für die Untersuchung solcher Phänomene ist die Annahme kleiner Auslenkungen der Ionen nicht mehr gerechtfertigt.

## 1.2 Der ideale Kristall

Ein idealer Kristall kann als periodische Wiederholung einer Gruppe von  $s$  Atomen in allen drei Raumrichtungen beschrieben werden. Diese Gruppe von Atomen wird als Basis des Kristalls bezeichnet. Die periodische Wiederholung der Basis kann mit Hilfe von Basistranslationen  $\mathbf{a}_i$ ,  $i = 1, \dots, 3$ , beschrieben werden. Durch die Beziehung

$$\mathbf{R}^m := \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{a}_i, \quad \mathbf{m} = (m_1, m_2, m_3), \quad m_i \in \mathbb{Z} \quad (1.27)$$

wird das sogenannte Bravais-Gitter definiert. An jedem  $\mathbf{R}^m$  ist eine Basis lokalisiert. Das Volumen, das die Basis einnimmt, wird als Elementarzelle bezeichnet und ist durch

$$V_Z := \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (1.28)$$

gegeben. Wird die Basis des Kristalls so gewählt, daß das Volumen der Elementarzelle  $V_Z$  minimal ist, so werden die  $\mathbf{a}_i$  als primitive Basistranslationen und das Volumen  $V_Z$  als primitive Elementarzelle oder Einheitszelle bezeichnet. Werden die Positionen der Atome innerhalb der Basis mit  $\boldsymbol{\tau}_\alpha, \alpha = 1, \dots, s$  bezeichnet, so ist durch

$$\mathbf{R}_\alpha^m := \mathbf{R}^m + \boldsymbol{\tau}_\alpha \quad (1.29)$$

die Position eines jeden Atoms eindeutig festgelegt,  $\mathbf{R}_\alpha^m$  bezeichnet das Atom  $\alpha$  in der Elementarzelle  $m$ . Zu dem in Gl. (1.27) definierten Bravais-Gitter kann ein reziprokes Gitter eingeführt werden, dessen Basisvektoren  $\mathbf{b}_i$  durch die Bedingung

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, 3 \quad (1.30)$$

festgelegt werden. Die  $\mathbf{b}_i$  lassen sich aus der Beziehung

$$\mathbf{b}_i = \frac{2\pi}{V_Z} (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k), \quad (i, j, k) \text{ zyklische Vertauschung von } (1, 2, 3) \quad (1.31)$$

berechnen. Die reziproken Gittervektoren ergeben sich analog zu Gl. (1.27):

$$\mathbf{G}^n = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{b}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (1.32)$$

Das Periodizitätsvolumen im reziproken Gitter ist durch

$$V_Z^* = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{V_Z} \quad (1.33)$$

gegeben. Für beliebige Vektoren des reziproken und des Bravais-Gitters gilt:

$$\mathbf{R}^n \cdot \mathbf{G}^m = 2\pi k, \quad k \in \mathbb{Z}. \quad (1.34)$$

Wird bei der Berechnung der Kernbewegungen nur der elektronische Grundzustand betrachtet, so lautet das relevante Potential

$$\Phi(\mathbf{r}) := \Phi_0(\mathbf{r}) = \Phi_{m=0}(\mathbf{r}).$$

Aus der Periodizität der Anordnung der Atome im idealen Kristall folgt, daß dieses Potential ebenfalls gitterperiodisch mit der Periode  $\mathbf{a}_i, i = 1, \dots, 3$ , ist, d. h. es gilt:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}^m), \quad \text{mit } m_i \in \mathbb{Z} \text{ beliebig.} \quad (1.35)$$

Bezeichnet  $u_i^\alpha$  die Auslenkung des Atoms  $\alpha$  in der Elementarzelle  $m$  in Richtung  $i$ , so kann die Bewegungsgleichung (1.26) in der Form:

$$M_\alpha \ddot{u}_i^\alpha = - \sum_{\beta, j} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \right|_0 u_j^\beta \quad (1.36)$$



dargestellt werden. Die *Kraftkonstante*

$$\Phi_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{n}} := \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial R_i^{\mathbf{m}} \partial R_j^{\mathbf{n}}} \right|_0 \quad (1.37)$$

gibt also das Negative der Kraft auf das Atom  $(\mathbf{m}, \alpha)$  in Richtung  $i$  an, wenn das Atom  $(\mathbf{n}, \beta)$  um eine Einheit in Richtung  $j$  ausgelenkt wird, und alle anderen Atome sich in ihren Ruhelagen befinden.

Die Kraftkonstanten erfüllen eine Reihe von Symmetrierelationen, von denen hier nur einige betrachtet werden [23]. Direkt aus der Definition folgt:

$$\Phi_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{n}} = \Phi_{j i}^{\mathbf{n} \mathbf{m}}. \quad (1.38)$$

Aus der Periodizität des Potentials  $\Phi$  ergibt sich weiterhin:

$$\Phi_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{n}} = \Phi_{i+h j+h}^{\mathbf{m}+\mathbf{h} \mathbf{n}+\mathbf{h}} = \Phi_{i j}^{\mathbf{0} \mathbf{n}-\mathbf{m}}. \quad (1.39)$$

(diskrete Translationsinvarianz)

Wird der gesamte Kristall gleichmäßig um  $\varepsilon$  verschoben, so dürfen auf die Atome keine Kräfte wirken, d. h. :

$$\sum_{\mathbf{n}, \beta, j} \Phi_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{n}} \varepsilon_j = 0. \quad (1.40)$$

Da  $\varepsilon$  als beliebig vorausgesetzt wurde, gilt die Summenregel:

$$\sum_{\mathbf{n}, \beta} \Phi_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{n}} = 0. \quad (1.41)$$

(infinitesimale Translationsinvarianz)

Diese Beziehung kann dazu benutzt werden, den Selbstterm der Kraftkonstanten zu bestimmen:

$$\Phi_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{m}} = - \sum_{(\mathbf{n}, \beta) \neq (\mathbf{m}, \alpha)} \Phi_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{n}}. \quad (1.42)$$

Die Periodizität der Kraftkonstanten legt den Bloch-Ansatz ebener Wellen zur Lösung der Bewegungsgleichung (1.36) nahe. Wird der Ansatz

$$u_i^{\mathbf{m}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} e_i^\alpha(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}} - \omega(\mathbf{q})t)} \quad (1.43)$$

in die Bewegungsgleichung eingesetzt, so führt dies auf die Relation

$$\omega^2(\mathbf{q}) e_i^\alpha(\mathbf{q}) = \sum_{\beta, i} t_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) e_j^\beta(\mathbf{q}). \quad (1.44)$$

Dabei wurde die *dynamische Matrix*:

$$t_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) := \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_{\mathbf{n}} \Phi_{i j}^{\mathbf{0} \mathbf{n}} e^{i \mathbf{q} (\mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}} - \tau_\alpha)} \quad (1.45)$$

eingeführt. Durch den Ansatz aus Gl. (1.43) wurde das  $3sN$ -dimensionale Problem der Bewegungsgleichung (1.36) auf die Berechnung von  $3s$  Eigenwerte und Eigenvektoren einer i. a. hermiteschen Matrix reduziert.

Der Selbstterm der dynamischen Matrix kann unter Ausnutzung der Summenregel Gl. (1.42) eliminiert werden, dazu wird die Hilfsgröße

$$\bar{\Phi}_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{n}} := \begin{cases} \Phi_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{n}} & \text{falls } (\mathbf{m}, \alpha) \neq (\mathbf{n}, \beta), \\ \text{beliebig sonst.} & \end{cases} \quad (1.46)$$

definiert. Die Kraftkonstanten können damit in der Form

$$\Phi_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{n}} = \bar{\Phi}_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{n}} - \delta_{\mathbf{m} \mathbf{n}} \delta_{\alpha \beta} \sum_{\mathbf{h}, \gamma} \bar{\Phi}_{i j}^{\mathbf{m} \mathbf{h}} \quad (1.47)$$

geschrieben werden. Für  $(\mathbf{m}, \alpha) \neq (\mathbf{n}, \beta)$  stimmt diese Beziehung mit Gl. (1.42) überein. Einsetzen in die Definition der dynamischen Matrix liefert:

$$t_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\beta}}} \left( \sum_{\mathbf{n}} \bar{\Phi}_{i j}^{\mathbf{0} \mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}} - \tau_{\alpha})} - \delta_{\alpha \beta} \sum_{\mathbf{h}, \gamma} \bar{\Phi}_{i j}^{\mathbf{0} \mathbf{h}} \right). \quad (1.48)$$

Mit der Definition

$$\Lambda_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) := \sum_{\mathbf{n}} \bar{\Phi}_{i j}^{\mathbf{0} \mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}} - \tau_{\alpha})} \quad (1.49)$$

wird daraus:

$$t_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\beta}}} \left( \Lambda_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) - \delta_{\alpha \beta} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_{\gamma} \Lambda_{i j}^{\alpha \gamma}(\mathbf{q}) \right). \quad (1.50)$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß der Grenzübergang in dieser Gleichung und die  $\mathbf{n}$ -Summation in Gl. (1.49) i. a. nicht vertauscht werden dürfen, da die Reihe i. a. nicht absolut konvergent ist. Das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten der Größe  $\Lambda_{i j}^{\alpha \beta}$  wird in Kap. 1.4 näher untersucht.

### 1.3 Mikroskopische Gitterdynamik

Aus Kap. 1.1 läßt sich folgendes prinzipielles Vorgehen zur Berechnung der Gitterdynamik in adiabatischer und harmonischer Näherung ableiten:

1. Bestimmen der Eigenwerte und -funktionen des Hamilton-Operators  $\mathcal{H}_0$  bzw.  $\bar{\mathcal{H}}_0$  (in der Umgebung der a priori unbekanntes Gleichgewichtskonfiguration  $\mathbf{R}^0$ ).
2. Berechnung des Potentials  $\Phi_m$  gemäß Gl. (1.16) und Lösen der Schrödinger-Gleichung (1.21).

Das Lösen der Schrödinger-Gleichung (1.18) ist für einen realistischen Festkörper mit  $N_e \approx 10^{23}$  Elektronen praktisch nicht möglich. Einen Ausweg, insbesondere bei periodischen Hamilton-Operatoren, bietet die Dichtefunktionaltheorie, bei der nicht die Wellenfunktionen der Elektronen, die von *allen* Elektronenkoordinaten abhängen, sondern die Gesamtdichte des elektronischen Systems betrachtet wird. Diese hängt nur von den drei Raumkoordinaten ( $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ) ab, wenn man vom Spin der Elektronen absieht.

Grundlage der Dichtefunktionaltheorie sind die Theoreme von Hohenberg und Kohn [24]:

- Die nichtentartete Grundzustandsenergie  $E_G$  eines Systems wechselwirkender spinloser Elektronen in einem statischen externen Potential ist ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte.
- Dieses Funktional nimmt für die korrekte Grundzustandsdichte sein Minimum an.

Dieses sogenannte *Hohenberg-Kohn-Funktional* kann in der Form

$$E[\rho, V_{\text{ext}}] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mathcal{F}[\rho] \quad (1.51)$$

geschrieben werden. Das erste Integral gibt die Kopplung der Elektronen an das externe Potential an, das zweite (Doppel-) Integral, der Hartree-Term, liefert den Beitrag der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Das Funktional  $\mathcal{F}[\rho]$  enthält die kinetischen und Austausch- und Korrelationsanteile der Grundzustandsenergie. Dieses Funktional ist unabhängig von externen Potential und daher universell.

Die Berechnung von  $E[\rho, V_{\text{ext}}]$  erfolgt meistens in der *lokalen Dichte-Näherung (local density approximation, LDA)* [25]. Zuerst wird von dem Potential  $\mathcal{F}[\rho]$  die kinetische Energie eines wechselwirkungsfreien Elektronengases abgespalten:

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{T}_s[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho]. \quad (1.52)$$

Die Größe  $E_{\text{XC}}[\rho]$  gibt die Austausch-Korrelationsenergie eines wechselwirkenden Elektronengases an.<sup>2</sup> Für schwach variierende Elektronendichten kann  $E_{\text{XC}}[\rho]$  in der Form

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (1.53)$$

geschrieben werden. Dabei ist  $\varepsilon_{\text{XC}}(\rho)$  die Austausch- und Korrelationsenergiedichte eines homogenen Elektronengases der Dichte  $\rho$ .<sup>3</sup> Die kinetische Energie  $\mathcal{T}_s$  des wechselwirkungsfreien Elektronengases kann durch Einführen von Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r})$  mit

$$\rho_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r}) = |\psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r})|^2 \quad (1.54)$$

berechnet werden. Die Gesamtdichte  $\rho(\mathbf{r})$  im Grundzustand ist durch die Superposition der besetzten Einteilchenzustände gegeben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ.}} \rho_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r}). \quad (1.55)$$

<sup>2</sup>Neben diesen Anteilen enthält  $E_{\text{XC}}$  auch noch Korrekturen zur kinetischen Energie eines wechselwirkenden Elektronengases.

<sup>3</sup>Dieses ist der Kerngedanke der LDA. Die Resultate für das homogene Elektronengas werden als lokale Näherung (d. h. nur am Ort  $\mathbf{r}$ ) für das inhomogene Elektronengas benutzt.

Die kinetische Einteilchenenergie ist durch

$$\mathcal{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int d^3 r [\psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r})]^* \Delta \psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r}) \quad (1.56)$$

gegeben. Die hier eingeführten Wellenfunktionen  $\psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r})$  hängen nur von der Ortskoordinate  $\mathbf{r}$  ab. Die Wellenfunktionen, die sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung (1.18) ergeben, hängen dagegen von den Koordinaten *aller* Elektronen ab.

Setzt man die Gl. (1.52) bis (1.56) in das Hohenberg-Kohn-Funktional, Gl. (1.51), ein und variiert diese bezüglich der Wellenfunktion  $[\psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r})]^*$  unter der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung

$$N_e = \int d^3 r \rho(\mathbf{r}) = \sum_i \int d^3 r \rho_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r}) = \text{const.} \quad (1.57)$$

ergeben sich die *Kohn-Sham-Gleichungen*:

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r}). \quad (1.58)$$

In dieser Form der Kohn-Sham-Gleichungen ist die Energieeinheit DRy. Die  $\varepsilon_i$  sind *Lagrange-Parameter* zur Bestimmung der  $\psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r})$  bzw. der Grundzustandsdichte  $\rho(\mathbf{r})$  nach Gl. (1.55), die die Teilchenzahlerhaltung sicherstellen. Das effektive Potential  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  ist durch

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) := V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (1.59)$$

mit

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) := \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho} = \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{\text{XC}}(\rho)}{d\rho}(\mathbf{r}) \quad (1.60)$$

gegeben. Die Berechnung der Grundzustandswellenfunktionen  $\psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r})$  und der Lagrange-Parameter  $\varepsilon_i$  hat selbstkonsistent zu erfolgen. Sind diese Größen bekannt, so kann die Grundzustandsenergie berechnet werden. Die kinetische Energie im Grundzustand folgt aus Gl. (1.58):

$$\mathcal{T}_s[\rho_G] = -\frac{1}{2} \sum_i \int d^3 r [\psi_{i,G}^{\text{DFT}}(\mathbf{r})]^* \Delta \psi_{i,G}^{\text{DFT}}(\mathbf{r}) = \sum_i \varepsilon_i - \int d^3 r V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rho_G(\mathbf{r}). \quad (1.61)$$

Einsetzen in das Hohenberg-Kohn-Funktional liefert:

$$E_G = E[\rho_G, V_{\text{ext}}] = \sum_i \varepsilon_i - \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\rho_G(\mathbf{r}) \rho_G(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - E_{\text{XC}}[\rho_G] - \int d^3 r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho_G(\mathbf{r}). \quad (1.62)$$

Bevor mit Hilfe des Hohenberg-Kohn-Funktional die Bewegungsgleichungen für die Atome hergeleitet werden, einige abschließende Bemerkungen zur Dichtefunktionaltheorie:

- Die Kohn-Sham-Gleichungen haben die Form einer stationären Schrödinger-Gleichung für die  $\psi_i^{\text{DFT}}(\mathbf{r})$ . Daher liegt es nahe die Lagrange-Parameter  $\varepsilon_i$  näherungsweise als Einteilchenenergien zu interpretieren. Hierfür gibt es *keinen Beweis*. Teilweise erhält man eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden. Es gibt aber auch prinzipielle Fehler. In diesem Zusammenhang sei das *Bandgap-Problem* in Halbleitern und Isolatoren genannt.

- Es gibt keinen exakten analytischen Ausdruck für die Austausch-Korrelations-Energie  $E_{XC}$  bzw. deren Energiedichte  $\varepsilon_{XC}$  in LDA. Man ist hier auf Näherungen angewiesen, die allerdings häufig zu guten Resultaten führen. (z. B. Falter et al. [26], Gunnarson und Lundqvist [27] oder Perdew und Zunger [28] letztere wird in dieser Arbeit verwendet.)
- Für Systeme mit lokalisierten Elektronen (z. B. Atome) führt die Dichtefunktionaltheorie in der hier vorgestellten lokalen Dichtenäherung zu falschen Ergebnissen, da der Hartree-Term die Wechselwirkung der Elektronen mit sich selbst enthält. Für solche Systeme sind Selbstwechselwirkungskorrekturen vorzunehmen (vgl. Kap. 2.3).

Eine ausführliche Diskussion dieser Problematik findet sich bei Perdew und Zunger [28].

Das Hohenberg-Kohn-Funktional stellt den Teil der Kern-Kern-Kopplung dar, der über die Elektronen vermittelt wird. Mit der direkten Kern-Kern-Kopplung, die durch die Coulomb-Energie gegeben ist, ist dann das Gesamt-Potential gegeben, in dem sich die Kerne bewegen:

$$\begin{aligned}\Phi &= \Phi^{\text{el}} + \Phi^{\text{ion}} \\ &= E[\rho_G, V_{\text{ext}}] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{m} \alpha \\ \mathbf{n} \beta}}' \frac{K_\alpha K_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}}|}.\end{aligned}\quad (1.63)$$

Diese Gleichung stellt den Ausgangspunkt zur Formulierung einer mikroskopischen Gitterdynamik dar [13, 14].

Durch zweimaliges Ableiten nach den Kernkoordinaten lassen sich die Kraftkonstanten berechnen. Für den ionischen Anteil gilt:

$$\Phi^{\text{ion}}{}_{\alpha\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}}{}_{ij} = \frac{K_\alpha K_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}}|^3} \left( \delta_{ij} - \frac{(R_i^{\mathbf{m}} - R_i^{\mathbf{n}})(R_j^{\mathbf{m}} - R_j^{\mathbf{n}})}{|\mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}}|^2} \right).\quad (1.64)$$

Den elektronischen Anteil der Kraftkonstanten liefert das zweimalige Ableiten des Hohenberg-Kohn-Funktional:

$$\Phi^{\text{el}}{}_{\alpha\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}}{}_{ij} = \frac{\partial^2 E[\rho_G, V_{\text{ext}}]}{\partial R_i^{\mathbf{m}} \partial R_j^{\mathbf{n}}}.\quad (1.65)$$

Wie auch in Kap. 1.1 sind Ableitungen nach den Kernkoordinaten an den Ruhelagen der Ionen auszuwerten. Dieses wird ab hier nicht mehr explizit durch das Symbol  $|_0$  angedeutet.

Berücksichtigt man die Tatsache, daß sich das externe Potential als Summe von an den Kernen lokalisierten Coulomb-Potentialen schreiben läßt:

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m} \alpha} V_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}) = \sum_{\mathbf{m} \alpha} \frac{K_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}|},\quad (1.66)$$

so lautet der elektronische Anteil der Kraftkonstanten für  $(\mathbf{m}, \alpha) \neq (\mathbf{n}, \beta)$ :

$$\Phi^{\text{el}}{}_{\alpha\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}}{}_{ij} = \int d^3r \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial R_j^{\mathbf{n}}} \frac{\partial V_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}})}{\partial R_i^{\mathbf{m}}}.\quad (1.67)$$

Der erste Faktor des Integranden gibt an, wie sich die Dichte  $\rho$  am Ort  $\mathbf{r}$  bei Verschiebung des Ions  $(\mathbf{n}, \beta)$  in Richtung  $j$  ändert. Diese Größe wird als *auslenkungsinduzierte Dichteänderung*  $\mathbf{P}_\beta^n(\mathbf{r})$  bezeichnet:

$$P_{j\beta}^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) := \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j^{\mathbf{n}}}. \quad (1.68)$$

Analog kann die *auslenkungsinduzierte Änderung des externen Potentials*  $V_\alpha^{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$  definiert werden:

$$V_{i\alpha}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) := \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_i^{\mathbf{m}}} = \frac{\partial V_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}})}{\partial \mathbf{R}_i^{\mathbf{m}}}. \quad (1.69)$$

Im Rahmen der *linearen Dichteresponsetheorie* in statischer Näherung besteht der Zusammenhang:

$$P_{j\beta}^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = - \int d^3 r' D(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V_{j\beta}^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}'). \quad (1.70)$$

Die Größe  $D(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ist die *statische lineare Dichteresponsefunktion*. Diese Funktion gibt an, wie sich die Dichte  $\rho$  am Ort  $\mathbf{r}$  ändert, wenn das externe Potential  $V_{\text{ext}}$  am Ort  $\mathbf{r}'$  variiert wird:

$$D(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := - \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}')}. \quad (1.71)$$

Ließe sich diese Funktion berechnen, so wäre eine exakte Berechnung des elektronischen Anteil der Kraftkonstanten möglich:

$$\Phi_{i\alpha\beta}^{\text{el}\mathbf{m}\mathbf{n}} = - \int d^3 r \int d^3 r' V_{i\alpha}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) D(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V_{j\beta}^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}'). \quad (1.72)$$

Die Reaktion der Dichte auf eine Änderung des effektiven Einteilchen-Potentials  $V_{\text{eff}}$  (Kohn-Sham-Potential) ist durch die *statische elektronische Polarisierbarkeit* gegeben:

$$\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := - \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}')}. \quad (1.73)$$

Die *statische inverse dielektrische Funktion* gibt die Änderung des Einteilchen-Potentials bei einer Variation des externen Potentials an (Abschirmung des externen Potentials durch die Elektronen):

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := \frac{\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}')}. \quad (1.74)$$

Zwischen diesen beiden Größen und der linearen Dichteresponsefunktion gilt die Beziehung:

$$D(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d^3 r'' \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'). \quad (1.75)$$

Die statische dielektrische Funktion kann mit Hilfe der Definition des effektiven Potentials, Gl. (1.59) bestimmt werden [29]:

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \int d^3 r'' \tilde{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \Pi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'). \quad (1.76)$$

Die Größe  $\tilde{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  bezeichnet dabei die effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Diese setzt sich aus dem Coulomb- und dem Austausch-Korrelations-Anteil zusammen:

$$\tilde{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') := \frac{\delta V_H(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}'')} + \frac{\delta V_{XC}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}'')} = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} + \frac{\delta V_{XC}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}'')}. \quad (1.77)$$

Aus der Definition des Austausch-Korrelations-Potentials, Gl. (1.60) folgt schließlich:

$$\begin{aligned} \tilde{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') &= \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} + \frac{\delta^2 E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}'') \delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \left( 2 \frac{d \varepsilon_{XC}(\rho)}{d \rho}(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d^2 \varepsilon_{XC}(\rho)}{d \rho^2}(\mathbf{r}) \right). \end{aligned} \quad (1.78)$$

## 1.4 Der langwellige Grenzfall der Gitterdynamik, dielektrische Eigenschaften

Die Schwierigkeiten bei der Herleitung der Ausdrücke, die das langwellige Verhalten der dynamischen Matrix beschreiben, resultieren aus der Richtungsabhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkung für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  (Nichtanalytizität der Coulomb-Wechselwirkung). Diese geht an zwei Stellen in die dynamische Matrix ein; einmal direkt bei der Ion-Ion-Wechselwirkung und zum zweiten indirekt beim elektronischen Anteil der dynamischen Matrix. Beim ionischen Anteil der dynamischen Matrix läßt sich der nichtanalytische Anteil leicht abseparieren und mit Hilfe der Ewald-Methode berechnen [19, 30]:

$$\begin{aligned} \Lambda^{\text{ion}}_{ij}{}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) &= K_\alpha K_\beta \left[ \eta^3 \sum_{\mathbf{n}} F_{ij}(\eta |\mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\tau}_\beta|) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\tau}_\beta)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{4\pi}{V_Z} \sum_{\mathbf{G}} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G})_i (\mathbf{q} + \mathbf{G})_j}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2}{4\eta^2} - i\mathbf{G}(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\beta)\right) \right] \\ &= \hat{\Lambda}^{\text{ion}}_{ij}{}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + \frac{4\pi K_\alpha K_\beta}{V_Z} \frac{q_i q_j}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right). \end{aligned} \quad (1.79)$$

Dabei ist  $\hat{\Lambda}^{\text{ion}}_{ij}{}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  definiert als:

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda}^{\text{ion}}_{ij}{}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) &:= K_\alpha K_\beta \left[ \eta^3 \sum_{\mathbf{n}} F_{ij}(\eta |\mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\tau}_\beta|) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\tau}_\beta)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{4\pi}{V_Z} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G})_i (\mathbf{q} + \mathbf{G})_j}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2}{4\eta^2} - i\mathbf{G}(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\beta)\right) \right]. \end{aligned} \quad (1.80)$$

Die Funktion  $F_{ij}(x)$  lautet:

$$F_{ij}(x) := \begin{cases} - \left[ 3 \operatorname{erfc}(x) + \frac{2x}{\sqrt{\pi}} (3 + 2x^2) e^{-x^2} \right] \frac{x_i x_j}{x^5} \\ \quad + \frac{1}{x^3} \left[ \operatorname{erfc}(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \right] \delta_{ij} & \text{für } x \neq 0, \\ 0 & \text{für } x = 0. \end{cases} \quad (1.81)$$

Die Größe  $\hat{\Lambda}_{i j}^{\text{ion } \alpha \beta}(\mathbf{q})$  ist analytisch, d. h. der Grenzwert ist eindeutig und existiert unabhängig von der Richtung  $\mathbf{q}$ :

$$\hat{\Lambda}_{i j}^{\text{ion } \alpha \beta}(\mathbf{0}) := \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \hat{\Lambda}_{i j}^{\text{ion } \alpha \beta}(\mathbf{q}). \quad (1.82)$$

Dagegen ist das Verhalten des zweiten Summanden richtungsabhängig:

$$\frac{4\pi K_\alpha K_\beta}{V_Z} \frac{q_i q_j}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{4\pi K_\alpha K_\beta}{V_Z} \hat{q}_i \hat{q}_j \quad (1.83)$$

mit

$$\hat{q}_i := \frac{q_i}{|\mathbf{q}|}. \quad (1.84)$$

Das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten des ionischen Anteils der dynamischen Matrix ist also durch:

$$\hat{\Lambda}_{i j}^{\text{ion } \alpha \beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \hat{\Lambda}_{i j}^{\text{ion } \alpha \beta}(\mathbf{0}) + \frac{4\pi K_\alpha K_\beta}{V_Z} \hat{q}_i \hat{q}_j \quad (1.85)$$

gegeben. Das langwellige Verhalten des elektronischen Beitrags zur dynamischen Matrix läßt sich leider nicht so einfach von den entsprechenden Ausdrücken abseparieren. Ausgangspunkt für deren Berechnung ist die Fouriertransformation des elektronischen Anteils der Kraftkonstanten.

Die Fouriertransformierte einer Größe  $f(\mathbf{r})$  ist durch

$$f(\mathbf{k}) = \int d^3 r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

gegeben. Für Funktionen der Form  $A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  wird die Fouriertransformation durch

$$A(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{V} \int d^3 r \int d^3 r' A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}'}$$

definiert. Dabei ist  $V$  das Periodizitätsvolumen. Aus der Translationssymmetrie des Kristalls folgt, daß  $A(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  verschwindet, sofern sich  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  nicht um einen reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  unterscheiden, d. h. man kann die Vektoren  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  in obigen Definitionen durch  $\mathbf{q} + \mathbf{G}$  bzw.  $\mathbf{q} + \mathbf{G}'$  ersetzen, wobei  $\mathbf{q}$  ein Wellenvektor aus der ersten Brillouinzone ist;  $\mathbf{G}$  und  $\mathbf{G}'$  sind beliebige reziproke Gittervektoren.

Damit gilt für den elektronischen Anteil der dynamischen Matrix:

$$\begin{aligned} \Lambda_{i j}^{\text{el } \alpha \beta}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{V_Z} \sum_{\mathbf{G}} (V_i^\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}))^* P_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \\ &= -\frac{1}{V_Z} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} (V_i^\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}))^* D(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') V_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}), \end{aligned} \quad (1.86)$$

mit

$$P_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}) = -\sum_{\mathbf{G}'} D(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') V_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \quad (1.87)$$



und

$$V_i^\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}) = -i(\mathbf{q} + \mathbf{G})_i V_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G} \tau_\alpha}. \quad (1.88)$$

$P_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G})$ ,  $V_i^\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G})$  und  $V_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G})$  sind abkürzende Schreibweisen für:

$$P_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}) = P_j^\beta(\mathbf{q} + \mathbf{G}) e^{-\mathbf{G} \tau_\alpha}, \quad (1.89)$$

$$V_i^\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}) = V_j^\beta(\mathbf{q} + \mathbf{G}) e^{-\mathbf{G} \tau_\alpha} \quad (1.90)$$

und

$$V_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}) = V_\alpha(\mathbf{q} + \mathbf{G}) e^{-\mathbf{G} \tau_\alpha}. \quad (1.91)$$

Dabei sind  $P_j^\beta(\mathbf{q})$ ,  $V_i^\alpha(\mathbf{q})$  und  $V_\alpha(\mathbf{q})$  die Fouriertransformierten der auslenkungsinduzierten Dichteänderung,  $P_j^\beta(\mathbf{r})$ , Gl. (1.68), der auslenkungsinduzierten Änderung des externen Potentials,  $V_i^\alpha(\mathbf{r})$ , Gl. (1.69), bzw. der atomaren Potentiale  $V_\alpha(\mathbf{r})$ .

Die  $\mathbf{G}$ -Summationen in den Gln. (1.86) und (1.87) können als Skalarprodukt im  $\mathbf{G}$ -Raum interpretiert werden, was sich durch die Schreibweise

$$\begin{aligned} \Lambda_{ij}^{\text{el } \alpha \beta}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{V_Z} \left( \mathbf{V}_i^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \mathbf{P}_j^\beta(\mathbf{q}) \\ &= -\frac{1}{V_Z} \left( \mathbf{V}_i^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \mathbf{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_j^\beta(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (1.92)$$

ausdrücken läßt. Damit wird Gl. (1.87) zu:

$$\mathbf{P}_j^\beta(\mathbf{q}) = -\mathbf{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_j^\beta(\mathbf{q}) \quad (1.93)$$

Das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten des Vektorfeldes  $V_i^\alpha$  kann direkt angegeben werden [31]: Aus

$$V_\alpha(\mathbf{q}, 0) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{4\pi K_\alpha}{q^2} \quad (1.94)$$

folgt:

$$V_{0i}^\alpha(\mathbf{q}) := V_i^\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{0}) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} -i q_i \frac{4\pi K_\alpha}{q^2} \sim \frac{1}{q}. \quad (1.95)$$

Es bleibt das Verhalten der auslenkungsinduzierten Dichteänderung bzw. der Dichteresponsefunktion zu untersuchen. Dabei ist zwischen den  $\mathbf{G} = 0$ - und den  $\mathbf{G} \neq 0$ -Beiträgen zu unterscheiden. Dies geschieht am einfachsten durch eine Darstellung als Blockmatrizen [31]:<sup>4</sup>

$$\mathbf{P}_j^\beta(\mathbf{q}) := \begin{pmatrix} P_{0j}^\beta(\mathbf{q}) \\ \mathbf{P}_{Cj}^\beta(\mathbf{q}) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) := \begin{pmatrix} D_0(\mathbf{q}) & \mathbf{D}_R(\mathbf{q}) \\ \mathbf{D}_C(\mathbf{q}) & \mathbf{D}_B(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{V}_j^\alpha(\mathbf{q}) := \begin{pmatrix} V_{0i}^\alpha(\mathbf{q}) \\ \mathbf{V}_{Cj}^\alpha(\mathbf{q}) \end{pmatrix}. \quad (1.96)$$

<sup>4</sup>Dabei steht  $R$  für *row*,  $C$  für *column* und  $B$  für *body*.

Die einzelnen Blöcke sind definiert durch:

$$\begin{aligned}
P_0^\beta(\mathbf{q}) &:= P_j^\beta(\mathbf{q}, 0); & \mathbf{P}_C^\beta(\mathbf{q}) &:= P_C^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}), \mathbf{G} \neq 0; \\
D_0(\mathbf{q}) &:= D(\mathbf{q}, \mathbf{q}); & \mathbf{D}_R(\mathbf{q}) &:= D(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}), \mathbf{G} \neq 0; \\
\mathbf{D}_C(\mathbf{q}) &:= D(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}), \mathbf{G} \neq 0; & \mathbf{D}_B(\mathbf{q}) &:= D(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'), \mathbf{G}, \mathbf{G}' \neq 0; \\
V_0^\alpha(\mathbf{q}) &:= V_i^\alpha(\mathbf{q}, 0); & \mathbf{V}_C^\alpha(\mathbf{q}) &:= V_i^\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}), \mathbf{G} \neq 0.
\end{aligned} \tag{1.97}$$

Aus der Hermitizität der Dichteresponsefunktion folgt:

$$\mathbf{D}_C(\mathbf{q}) = [\mathbf{D}_R(\mathbf{q})]^\dagger. \tag{1.98}$$

Die Größen  $P_0^\beta(\mathbf{q})$  und  $\mathbf{P}_C^\beta(\mathbf{q})$  lassen sich nun in folgender Form darstellen:

$$P_0^\beta(\mathbf{q}) = -D_0(\mathbf{q}) V_0^\alpha(\mathbf{q}) - \mathbf{D}_R(\mathbf{q}) \bullet \mathbf{P}_C^\alpha(\mathbf{q}), \tag{1.99a}$$

$$\mathbf{P}_C^\beta(\mathbf{q}) = -\mathbf{D}_C(\mathbf{q}) V_0^\alpha(\mathbf{q}) - \mathbf{D}_B(\mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_C^\alpha(\mathbf{q}). \tag{1.99b}$$

Der elektronische Anteil der dynamischen Matrix kann damit als

$$\begin{aligned}
\Lambda_{ij}^{\text{el}\alpha\beta}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{V_Z} \left[ \left( V_0^\alpha(\mathbf{q}) \right)^* D_0(\mathbf{q}) V_0^\beta(\mathbf{q}) + \left( V_0^\alpha(\mathbf{q}) \right)^* \mathbf{D}_R(\mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_C^\beta(\mathbf{q}) \right. \\
\left. + \left( \mathbf{V}_C^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \mathbf{D}_C(\mathbf{q}) V_0^\beta(\mathbf{q}) + \left( \mathbf{V}_C^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \mathbf{D}_B(\mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_C^\beta(\mathbf{q}) \right] \tag{1.100}
\end{aligned}$$

geschrieben werden. D. h. um das langwellige Verhalten der auslenkungsinduzierten Dichteänderung zu bestimmen, ist das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten der Dichteresponsefunktion zu untersuchen. Diese ist durch

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}) (\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{q}) \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}))^{-1} \tag{1.101}$$

gegeben. Nichtanalytizitäten der Dichteresponsefunktion resultieren daher aus dem Verhalten der Elektron-Elektron-Kopplung  $\tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{q})$ . Diese sind eine Folge des Hartree-Terms und werden abgespalten. Dazu wird die Größe

$$\hat{\mathbf{v}}(\mathbf{q}) := \begin{pmatrix} \hat{v}_0(\mathbf{q}) & \hat{\mathbf{v}}_R(\mathbf{q}) \\ \hat{\mathbf{v}}_C(\mathbf{q}) & \hat{\mathbf{v}}_B(\mathbf{q}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{v}_0(\mathbf{q}) & \tilde{\mathbf{v}}_R(\mathbf{q}) \\ \tilde{\mathbf{v}}_C(\mathbf{q}) & \tilde{\mathbf{v}}_B(\mathbf{q}) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} v_0(\mathbf{q}) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{q}) - \mathbf{v}_0(\mathbf{q}) \tag{1.102}$$

betrachtet.  $v_0(\mathbf{q})$  ist die Fouriertransformierte des Hartree-Terms:

$$v_0(\mathbf{q}) = v(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2}. \tag{1.103}$$

Im folgenden wird ausschließlich der Grenzfall langer Wellen betrachtet, d. h.:

$$\tilde{v}_0(\mathbf{q}) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} v_0(\mathbf{q}). \tag{1.104}$$

Analog zu den Definitionen der dielektrischen Funktion, Gl. (1.75), und der Dichteresponsefunktion, Gl. (1.76), werden folgende Größen eingeführt:

$$\hat{\boldsymbol{\epsilon}}(\mathbf{q}) := \mathbf{1} + \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{q}) \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}) \tag{1.105}$$

und

$$\widehat{\mathbf{D}}(\mathbf{q}) := \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}) \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{-1}(\mathbf{q}). \quad (1.106)$$

Diese Größen sind analytisch für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . Es gelten folgende Beziehungen zur Dichteresponsefunktion und zur dielektrischen Funktion [29]:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}) = \left( \mathbf{1} - \tilde{v}_0(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{D}}(\mathbf{q}) \right) \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{q}) \quad (1.107)$$

und

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \widehat{\mathbf{D}}(\mathbf{q}) (\mathbf{1} + \tilde{v}_0(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{D}}(\mathbf{q}))^{-1}. \quad (1.108)$$

Mit der Definition

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}) := \mathbf{1} + \tilde{v}_0(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{D}}_0(\mathbf{q}) \quad (1.109)$$

erhält man das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten der Dichteresponsefunktion:

$$D_0(\mathbf{q}) = \frac{\widehat{D}_0(\mathbf{q})}{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q})}, \quad (1.110a)$$

$$\mathbf{D}_R(\mathbf{q}) = -\widehat{D}_0(\mathbf{q}) \frac{\tilde{v}_0(\mathbf{q})}{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q})} \widehat{\mathbf{D}}_R(\mathbf{q}) + \widehat{\mathbf{D}}_R(\mathbf{q}) = \frac{\widehat{\mathbf{D}}_R(\mathbf{q})}{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q})}, \quad (1.110b)$$

$$\mathbf{D}_C(\mathbf{q}) = \frac{\widehat{\mathbf{D}}_C(\mathbf{q})}{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q})}, \quad (1.110c)$$

und

$$\mathbf{D}_B(\mathbf{q}) = -\widehat{\mathbf{D}}_C(\mathbf{q}) \bullet \frac{\tilde{v}_0(\mathbf{q})}{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q})} \widehat{\mathbf{D}}_R(\mathbf{q}) + \widehat{\mathbf{D}}_B(\mathbf{q}). \quad (1.110d)$$

Wird Gl. (1.110a) in die Definitionsgleichung der dielektrischen Funktion eingesetzt, so läßt diese durch den  $\mathbf{G} = 0$ -Anteil der Dichteresponsefunktion ausdrücken:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\mathbf{1} - \tilde{v}_0(\mathbf{q}) D_0(\mathbf{q})}. \quad (1.111)$$

Mit diesen Überlegungen kann Gl. (1.100) weiter umgeformt:

$$\begin{aligned} \Lambda^{\text{el}\alpha\beta}_{ij}(\mathbf{q}) = & -\frac{1}{V_Z} \left[ \left( V_0^\alpha{}_i(\mathbf{q}) \right)^* \frac{\widehat{D}_0(\mathbf{q})}{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q})} V_0^\beta{}_j(\mathbf{q}) + \left( V_0^\alpha{}_i(\mathbf{q}) \right)^* \frac{\widehat{\mathbf{D}}_R(\mathbf{q})}{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q})} \bullet \mathbf{V}_{Cj}^\beta(\mathbf{q}) \right. \\ & + \left( \mathbf{V}_{Ci}^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \frac{\widehat{\mathbf{D}}_C(\mathbf{q})}{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q})} V_0^\beta{}_j(\mathbf{q}) + \left( \mathbf{V}_{Ci}^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \widehat{\mathbf{D}}_B(\mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_{Cj}^\beta(\mathbf{q}) \\ & \left. - \left( \mathbf{V}_{Ci}^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \widehat{\mathbf{D}}_C(\mathbf{q}) \frac{\tilde{v}_0(\mathbf{q})}{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q})} \widehat{\mathbf{D}}_R(\mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_{Cj}^\beta(\mathbf{q}) \right]. \quad (1.112) \end{aligned}$$

Für den vierten Summanden ist der Grenzübergang  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  eindeutig. Dies erlaubt die Definition:

$$\hat{\Lambda}^{\text{el}\alpha\beta}_{ij}(\mathbf{q}) := -\frac{1}{V_Z} \left( \mathbf{V}_{Ci}^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \widehat{\mathbf{D}}_B(\mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_{Cj}^\beta(\mathbf{q}). \quad (1.113)$$

Diese Größe gibt den Teil des elektronischen Beitrages zur dynamischen Matrix an, der unabhängig vom langreichweitigen Verhalten der Dichteresponsefunktion, einen endlichen Wert annimmt.

Für die einzelnen Summanden innerhalb der eckigen Klammern von Gl. (1.112) ist das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten zu untersuchen, dieses hängt von Verhalten der Polarisierbarkeit  $\Pi$  für kleine  $\mathbf{q}$ -Vektoren ab.

Für ein Metall nimmt die Polarisierbarkeit für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  einen endlichen Wert an. Daher ist folgende Entwicklung möglich:

$$\Pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = \Pi^{(0)}(0, 0) + \mathcal{O}(q^2), \quad (1.114a)$$

$$\Pi(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}) = \Pi^{(0)}(0, \mathbf{G}) + \sum_j \Pi_j^{(1)}(0, \mathbf{G}) q_j + \mathcal{O}(q^2), \quad (1.114b)$$

$$\Pi(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}) = \Pi^{(0)}(\mathbf{G}, 0) + \sum_i q_i \Pi_i^{(1)}(\mathbf{G}, 0) + \mathcal{O}(q^2) \quad (1.114c)$$

und

$$\Pi(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') = \Pi(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + \mathcal{O}(q). \quad (1.114d)$$

Dieses Verhalten überträgt sich auf die in Gl. (1.106) definierte Größe  $\hat{D}$ :

$$\hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = \hat{D}^{(0)}(0, 0) + \mathcal{O}(q^2), \quad (1.115a)$$

$$\hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}) = \hat{D}^{(0)}(0, \mathbf{G}) + \sum_j \hat{D}_j^{(1)}(0, \mathbf{G}) q_j + \mathcal{O}(q^2), \quad (1.115b)$$

$$\hat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}) = \hat{D}^{(0)}(\mathbf{G}, 0) + \sum_i q_i \hat{D}_i^{(1)}(\mathbf{G}, 0) + \mathcal{O}(q^2), \quad (1.115c)$$

und

$$\hat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') = \hat{D}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + \mathcal{O}(q). \quad (1.115d)$$

Aus den Gln. (1.103), (1.109) und (1.115a) folgt, daß die dielektrische Funktion für ein Metall divergiert:

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 + \tilde{v}_0(\mathbf{q}) \hat{D}_0(\mathbf{q}) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} 1 + \frac{4\pi}{q^2} \hat{D}^{(0)}(0, 0) \rightarrow \infty. \quad (1.116)$$

Für das langwellige Verhalten des elektronischen Anteils der dynamischen Matrix eines Metalls folgt aus den Gln. (1.112) und (1.115 a - d), wie in Anh. A.1 gezeigt wird:

$$\Lambda_{\text{Met}}^{\text{el}} \alpha \beta \begin{matrix} i & j \end{matrix} (\mathbf{q} \rightarrow 0) = \hat{\Lambda}^{\text{el}} \alpha \beta \begin{matrix} i & j \end{matrix} (\mathbf{0}) - \frac{4\pi}{V_Z} K_\alpha K_\beta \frac{q_i q_j}{q^2} - \frac{(4\pi)^2}{V_Z} \frac{K_\alpha K_\beta}{D^{(0)}(0, 0)} \left( \sum_{\mathbf{G}'} \frac{G'_i}{G'^2} \hat{D}^{(0)}(\mathbf{G}', 0) e^{i\mathbf{G}'\tau_\alpha} \right) \left( \sum_{\mathbf{G}} \frac{G_j}{G^2} \hat{D}^{(0)}(0, \mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\tau_\beta} \right). \quad (1.117)$$

Ein Isolator ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polarisierbarkeit für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  verschwindet, so daß folgende Entwicklung möglich ist [32]:

$$\Pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = \sum_{i,j} q_i \Pi_{ij}^{(2)}(0, 0) q_j + \mathcal{O}(q^4), \quad (1.118a)$$

$$\Pi(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}) = \sum_j \Pi_j^{(1)}(0, \mathbf{G}) q_j + \mathcal{O}(q^2), \quad (1.118b)$$

$$\Pi(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}) = \sum_i q_i \Pi_i^{(1)}(\mathbf{G}, 0) + \mathcal{O}(q^2) \quad (1.118c)$$

und

$$\Pi(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') = \Pi(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + \mathcal{O}(q). \quad (1.118d)$$

Entsprechend gilt für die in Gl. (1.106) definierte Größe  $\hat{\mathbf{D}}$  [13, 14]:

$$\hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = \sum_{i,j} q_i \hat{D}_{ij}^{(2)}(0, 0) q_j + \mathcal{O}(q^4), \quad (1.119a)$$

$$\hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}) = \sum_j \hat{D}_j^{(1)}(0, \mathbf{G}) q_j + \mathcal{O}(q^2), \quad (1.119b)$$

$$\hat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}) = \sum_i q_i \hat{D}_i^{(1)}(\mathbf{G}, 0) + \mathcal{O}(q^2) \quad (1.119c)$$

und

$$\hat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') = \hat{D}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + \mathcal{O}(q). \quad (1.119d)$$

Für die dielektrische Funktion  $\varepsilon(\mathbf{q})$  folgt damit aus den Gln. (1.103), (1.109) und (1.119a) für einen Isolator:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{q}) &= 1 + \tilde{v}_0(\mathbf{q}) \hat{D}_0(\mathbf{q}) \\ &\xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} 1 + \frac{4\pi}{q^2} \mathbf{q} \hat{D}^{(2)}(0, 0) \mathbf{q} \\ &= 1 + 4\pi \hat{\mathbf{q}} \hat{D}^{(2)}(0, 0) \hat{\mathbf{q}} \\ &=: \varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}}). \end{aligned} \quad (1.120)$$

$\varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}})$  ist die (longitudinale) makroskopische hochfrequente dielektrische Konstante. „Hochfrequent“ bezeichnet im hier diskutierten Zusammenhang Frequenzen, die groß gegenüber den Phononfrequenzen sind, aber unterhalb der elektronischen Anregungen liegen.

Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so erhält man für das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten des elektronischen Anteils der dynamischen Matrix im Falle des Isolators (siehe dazu auch Anh. A.1);

$$\Lambda_{\text{Iso } i j}^{\text{el } \alpha \beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \hat{\Lambda}_{i j}^{\text{el } \alpha \beta}(\mathbf{0}) - \frac{4\pi}{V_Z} K_\alpha K_\beta \frac{q_i q_j}{q^2} + \frac{4\pi}{V_Z} \sum_{k,l} \frac{q_k}{q} \frac{(Z_{\alpha,ki}^\top)^* Z_{\beta,jl}^\top q_l}{\varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}}) q}. \quad (1.121)$$

Die Komponenten der transversalen Ladungstensoren sind definiert als [33]:

$$Z_{\beta,jl}^T := K_\beta \delta_{jl} - 4\pi K_\beta \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{G'_j}{G^2} \widehat{D}_l^{(1)}(0, \mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\tau_\beta}. \quad (1.122)$$

Nachdem das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten des elektronischen Anteils für ein Metall und einen Isolator bestimmt wurde, soll nun abschließend für beide Fälle das langwellige Verhalten der gesamten dynamischen Matrix angegeben werden.

Für ein Metall ergibt sich aus den Gln. (1.85) und (1.117):

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{Met}}^{\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) &= \Lambda_{\text{Met}}^{\text{ion}\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) + \Lambda_{\text{Met}}^{\text{el}\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) \\ &= \widehat{\Lambda}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{0}) - \frac{(4\pi)^2}{V_Z} \frac{K_\alpha K_\beta}{\widehat{D}^{(0)}(0,0)} \left( \sum_{\mathbf{G}'} \frac{G'_i}{G'^2} \widehat{D}^{(0)}(\mathbf{G}', 0) e^{i\mathbf{G}'\tau_\alpha} \right) \left( \sum_{\mathbf{G}} \frac{G_j}{G^2} \widehat{D}^{(0)}(0, \mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\tau_\beta} \right). \end{aligned} \quad (1.123)$$

Dabei wurde als Abkürzung definiert:

$$\widehat{\Lambda}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{0}) := \widehat{\Lambda}_{ij}^{\text{ion}\alpha\beta}(\mathbf{0}) + \widehat{\Lambda}_{ij}^{\text{el}\alpha\beta}(\mathbf{0}). \quad (1.124)$$

D. h. die dynamische Matrix ist für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  analytisch!

Wie in Anh. A.4 gezeigt wird verschwindet der zweite Summand in Gl. (1.123) für *inversionssymmetrische symmorph Kristalle*, und es gilt:

$$\Lambda_{\text{Met}}^{\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \widehat{\Lambda}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{0}). \quad (1.125)$$

Aus den Gln. (1.85) und (1.121) folgt das langwellige Verhalten des Isolators:

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{Iso}}^{\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) &= \Lambda_{\text{Iso}}^{\text{ion}\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) + \Lambda_{\text{Iso}}^{\text{el}\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) \\ &= \widehat{\Lambda}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{0}) + \frac{4\pi}{V_Z} \sum_{k,l} \frac{q_k}{q} \frac{(Z_{\alpha,ki}^T)^* Z_{\beta,jl}^T}{\varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}})} \frac{q_l}{q}. \end{aligned} \quad (1.126)$$

D. h. für ein Isolator ist die dynamische Matrix für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  richtungsabhängig.

Sind die transversalen Ladungen bekannt, können die Dipolmomente je Elementarzelle berechnet werden:

$$p_i(\sigma) = \sum_{\alpha,j} Z_{\alpha,ij}^T \frac{f_j^\alpha(\sigma)}{\sqrt{M_\alpha}}. \quad (1.127)$$

Dabei nummeriert  $\sigma$  die optischen Frequenzen der Matrix  $\widehat{\Lambda}(\mathbf{0})$  und die  $\mathbf{f}(\sigma)$  sind die dazu gehörenden Eigenvektoren. Diese ergeben sich aus der Lösung der Eigenwertgleichung:

$$\omega_D^2(\sigma) \mathbf{f}(\sigma) = \widehat{\Lambda}(\mathbf{0}) \mathbf{f}(\sigma). \quad (1.128)$$

Die  $3s - 3$  von Null verschiedenen Frequenzen,  $\omega_D^2(\sigma)$ ,  $\sigma = 4, \dots, 3s$  ( $s$ : Anzahl der Atome in der Elementarzelle), die sich als Lösung dieser Gleichung ergeben, werden als Dispersionsfrequenzen bezeichnet. Wie in Anh. A.4 gezeigt wird, stimmen diese nur bei *hinreichend hoher Symmetrie* (d.

h. mindestens orthorhombischer Symmetrie) des betrachteten Kristalls mit den transversal optischen Frequenzen, die sich aus Gl. (1.126) ergeben, überein!

Aus den Dipolmomenten je Elementarzelle können die Oszillatorstärken

$$\Omega_{ij}(\sigma) := \frac{4\pi}{V_Z} p_i(\sigma) p_j^*(\sigma) \quad (1.129)$$

berechnet werden. Daraus lassen sich dann die Komponenten des makroskopischen dielektrischen Tensors bestimmen:

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon_{\infty,ij} + \sum_{\sigma=4}^{3s} \frac{\Omega_{ij}(\sigma)}{\omega_D^2(\sigma) - \omega^2}. \quad (1.130)$$

Die Komponenten des Tensors  $\varepsilon_{\infty}$  sind durch die longitudinale Projektion

$$\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}}) = \hat{\mathbf{q}} \varepsilon_{\infty} \hat{\mathbf{q}} \quad (1.131)$$

eindeutig festgelegt. Aus Gl. (1.130) kann schließlich noch die statische Dielektrizitätskonstante zu

$$\varepsilon_{0,ij} := \varepsilon_{ij}(\omega = 0) = \varepsilon_{\infty,ij} + \sum_{\sigma=4}^{3s} \frac{\Omega_{ij}(\sigma)}{\omega_D^2(\sigma)}. \quad (1.132)$$

bestimmt werden.

Häufig wird statt der in Gl. (1.129) definierten Größe  $\Omega_{ij}(\sigma)$  die Größe

$$S_{ij}(\sigma) := \frac{\Omega_{ij}(\sigma)}{\omega_D^2(\sigma)} \quad (1.133)$$

betrachtet, die ebenfalls als Oszillatorstärke bezeichnet wird. Mit dieser Definition wird Gl. (1.132) zu:

$$\varepsilon_{0,ij} = \varepsilon_{\infty,ij} + \sum_{\sigma=4}^{3s} S_{ij}(\sigma). \quad (1.134)$$

$S_{ij}(\sigma)$  gibt also den Beitrag der Phononmode  $\sigma$  zur statischen dielektrischen Konstanten an.





# Kapitel 2

## Adiabatische Dichtefreiheitsgrade in Paarpotentialnäherung

Die im vorangegangenen Kapiteln vorgestellte mikroskopische Gitterdynamik auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie ist für eine konkrete Berechnung dynamischer Eigenschaften so komplexer Materialien, wie z. B. den Hochtemperatursupraleitern nur schwer durchführbar, da die Berechnung der Dichteresponsefunktion sehr aufwendig ist. Das Konzept der adiabatischen Freiheitsgrade, welches im ersten Abschnitt vorgestellt wird, führt auf einen erfolgreichen mikroskopischen Ansatz zur Modellierung der auslenkungsinduzierten Dichteänderung. Dieses Verfahren bietet auch die Möglichkeit mikroskopische Ursachen bestimmter gitterdynamischer Eigenschaften anzugeben. Der zweite Abschnitt stellt die Formulierung dieses Konzeptes in einer Paarpotentialnäherung vor, wenn als adiabatische Freiheitsgrade auf den Atomen lokalisierte Ladungs- und Dipolfluktuationen betrachtet werden. Die als Eingangsinformationen benötigten atomaren Größen werden im dritten Abschnitt berechnet. Dazu werden die Kohn-Sham-Gleichungen auf atomarer Ebene gelöst und das modifizierte Sternheimer-Verfahren vorgestellt, mit dem die atomaren Dipolgrößen berechnet werden. Bevor im letzten Abschnitt gezeigt wird, wie sich die Polarisierbarkeiten berechnen lassen, werden Offsite-Ladungsfluktuationen als weitere adiabatische Dichtefreiheitsgrade eingeführt, um kovalente Bindungsanteile zu modellieren.

### 2.1 Das Konzept der adiabatischen Dichtefreiheitsgrade

Das Konzept der adiabatischen Freiheitsgrade ist eine Methode die auslenkungsinduzierte Dichteänderung zu beschreiben [15]. Ausgangspunkt ist die Darstellung der elektronischen Dichte des Kristalls durch geeignete „Basisfunktionen“  $\eta$ . Diese hängen ihrerseits wieder von verschiedenen Parametern wie Abklingkonstanten, Amplituden etc. ab. Als elektronische Freiheitsgrade werden diejenigen dieser Parameter bezeichnet, die sich bei der Auslenkung der Ionen aus ihren Ruhelagen ändern (dürfen). Diese Freiheitsgrade werden durch einen Satz generalisierter Koordinaten  $\zeta = \{\dots \zeta_{\kappa}^{\mathbf{n}} \dots\}$  dargestellt. Dabei bezeichnet  $\mathbf{n}$  die Elementarzelle und  $\tau_{\kappa}$  den Lokalisierungsort des Freiheitsgrades  $\kappa$  innerhalb der Elementarzelle. Für die elektronische Dichte gilt also folgende Darstellung:

$$\rho = \rho(\mathbf{r}, \zeta). \quad (2.1)$$

Es wird vorausgesetzt, daß sich die elektronischen Freiheitsgrade  $\zeta$  adiabatisch einstellen, d. h., daß der zu einer gegebenen Ionenkonfiguration  $\mathcal{R}$  gehörende Parametersatz  $\zeta = \zeta(\mathcal{R})$  durch die Bedin-

gung

$$E[\rho(\mathbf{r}, \zeta), V_{\text{ext}}(\mathcal{R})] = \min_{\xi} E[\rho(\mathbf{r}, \xi), V_{\text{ext}}(\mathcal{R})] \quad (2.2)$$

festgelegt ist, d. h.:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \zeta_{\kappa}^{\mathbf{n}}} \right|_{\mathcal{R}, \zeta(\mathcal{R})} = 0. \quad (2.3)$$

Für die auslenkungsinduzierte Dichteänderung  $\mathbf{P}_{\beta}^{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ , Gl. (1.68), erhält man damit:

$$\begin{aligned} P_{\beta}^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) &= \frac{d\rho(\mathbf{r})}{dR_j^{\mathbf{n}}} = \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial R_j^{\mathbf{n}}} + \sum_{\mathbf{m}, \kappa} \frac{\partial\rho}{\partial \zeta_{\kappa}^{\mathbf{m}}} \frac{\partial \zeta_{\kappa}^{\mathbf{m}}}{\partial R_j^{\mathbf{n}}} \\ &= \left[ P_{\beta}^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \right]_{\text{expl.}} - \sum_{\mathbf{m}, \kappa} \tilde{\rho}_{\kappa}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) X_{\kappa\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Der erste explizite Term beschreibt den Anteil der auslenkungsinduzierten Dichteänderung, der auf das starre Verschieben der Basisfunktionen  $\eta$  zurückzuführen ist, der zweite Term gibt den Beitrag der adiabatischen Dichtefreiheitsgrade an. Durch Festlegen der Formfaktoren

$$\tilde{\rho}_{\kappa}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) := \tilde{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\kappa}^{\mathbf{m}}) := \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial \zeta_{\kappa}^{\mathbf{m}}} \quad (2.5)$$

wird dann ein bestimmtes mikroskopisches Modell definiert. Die Größe

$$X_{\kappa\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} := -\frac{\partial \zeta_{\kappa}^{\mathbf{m}}}{\partial R_j^{\mathbf{n}}} \quad (2.6)$$

gibt an, wie der Freiheitsgrad  $(\mathbf{m}, \kappa)$  auf die Auslenkung des Ions  $(\mathbf{n}, \beta)$  in Richtung  $j$  reagiert. Weiteres Ableiten der Minimalitätsbedingung (2.3) nach den Ionenlagen liefert:

$$\frac{d}{dR_i^{\mathbf{m}}} \frac{\partial E}{\partial \zeta_{\kappa}^{\mathbf{n}}} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i^{\mathbf{m}} \partial \zeta_{\kappa}^{\mathbf{n}}} + \sum_{\mathbf{h}, \kappa'} \frac{\partial \zeta_{\kappa'}^{\mathbf{h}}}{\partial R_i^{\mathbf{m}}} \frac{\partial^2 E}{\partial \zeta_{\kappa'}^{\mathbf{h}} \partial \zeta_{\kappa}^{\mathbf{n}}} = 0 \quad (2.7)$$

Daraus ergibt sich für die Reaktion der Freiheitsgrade auf die Auslenkung der Ionen [15]:

$$X_{\kappa\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{h}, \kappa'} \frac{\partial^2 E}{\partial R_i^{\mathbf{m}} \partial \zeta_{\kappa'}^{\mathbf{h}}} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \zeta \partial \zeta} \right)_{\mathbf{h}\mathbf{n}}^{-1}{}_{\kappa'\kappa}. \quad (2.8)$$

Die Kraftkonstanten liefert die zweite Ableitung des Hohenberg-Kohn-Funktionalis;

$$\Phi_{ij}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} = \frac{d^2 E[\rho, V]}{dR_i^{\mathbf{m}} dR_j^{\mathbf{n}}} = A_{ij}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} - \sum_{\substack{\mathbf{h}\kappa \\ \mathbf{g}\kappa'}} B_{\kappa\alpha}^{\mathbf{h}\mathbf{m}} (C^{-1})_{\kappa\kappa'}^{\mathbf{h}\mathbf{g}} B_{\kappa'\beta}^{\mathbf{g}\mathbf{n}}, \quad (2.9)$$

bzw. in Matrixschreibweise:

$$\Phi = \mathbf{A} - \mathbf{B}^{\dagger} \mathbf{C}^{-1} \mathbf{B} = \mathbf{A} - \mathbf{B}^{\dagger} \mathbf{X}. \quad (2.10)$$

Das zweite Gleichheitszeichen folgt aus der Matrixdarstellung der Gln. (2.7) und (2.8):

$$\mathbf{B}^T - \mathbf{X}^T \mathbf{C} = 0 \Leftrightarrow \mathbf{X}^T = \mathbf{B}^T \mathbf{C}^{-1} \Leftrightarrow \mathbf{X} = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{B}.$$

Dabei wurde ausgenutzt, daß die Matrix  $\mathbf{C}$  symmetrisch ist.

Die Elemente der einzelnen Matrizen Gl. (2.9) bzw. (2.10) sind definiert als:

$$A_{i j}^{\mathbf{m n}} := \frac{\partial^2 E[\rho, V]}{\partial R_{i \alpha}^{\mathbf{m}} \partial R_{j \beta}^{\mathbf{n}}} \quad \text{expliziter Anteil,} \quad (2.11a)$$

$$B_{\kappa' j}^{\mathbf{g n}} := \frac{\partial^2 E[\rho, V]}{\partial \zeta_{\kappa'}^{\mathbf{g}} \partial R_{j \beta}^{\mathbf{n}}} \quad \text{Freiheitsgrad-Ion-Kopplung,} \quad (2.11b)$$

$$C_{\kappa \kappa'}^{\mathbf{h g}} := \frac{\partial^2 E[\rho, V]}{\partial \zeta_{\kappa}^{\mathbf{h}} \partial \zeta_{\kappa'}^{\mathbf{g}}} \quad \text{Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung.} \quad (2.11c)$$

Diese Ausdrücke sind in der Gleichgewichtskonfiguration des Kristalls auszuwerten. Werden bei der Berechnung der Kraftkonstanten in Gl. (2.10) die Größen  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{C}$  vernachlässigt, so spricht man von einem *starr*en *Quasi-Ionen-Modell* [16], bzw. *Starre-Ionen-Modell* (Rigid-Ion-Model, RIM), da in diesem Fall nur der explizite Anteil der Dichteänderung berücksichtigt wird, der das starre Verschieben der Elektronendichte mit den Ionen beschreibt.

Die Kraftkonstanten in Gl. (2.9) erfüllen die Summenregel Gl. (1.41), daher gilt:

$$0 = \sum_{\mathbf{n}, \beta} \Phi_{i j}^{\mathbf{m n}} \boldsymbol{\varepsilon} = \sum_{\mathbf{n}, \beta} A_{i j}^{\mathbf{m n}} \boldsymbol{\varepsilon} - \sum_{\mathbf{n}, \beta} \sum_{\substack{\mathbf{h} \kappa \\ \mathbf{g} \kappa'}} B_{\kappa \alpha}^{\mathbf{h m}} (C^{-1})_{\kappa \kappa'}^{\mathbf{h g}} B_{\kappa' j}^{\mathbf{g n}} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.12)$$

$$= \sum_{\mathbf{n}, \beta} A_{i j}^{\mathbf{m n}} \boldsymbol{\varepsilon} - \sum_{\substack{\mathbf{h} \kappa \\ \mathbf{g} \kappa'}} B_{\kappa \alpha}^{\mathbf{h m}} (C^{-1})_{\kappa \kappa'}^{\mathbf{h g}} \sum_{\mathbf{n}, \beta} B_{\kappa' j}^{\mathbf{g n}} \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (2.13)$$

Da der explizite Anteil der dynamischen Matrix die Translationsinvarianz erfüllt, muß dies auch für die Freiheitsgrad-Ion-Kopplung gelten, d. h. die Größe  $\mathbf{B}$  gehorcht der Summenregel:

$$\sum_{\mathbf{n}, \beta} B_{\kappa' j}^{\mathbf{g n}} = 0. \quad (2.14)$$

Die dynamische Matrix wird durch Fouriertransformation der Kraftkonstanten aus Gl. (2.9) bzw. (2.10) bestimmt:

$$\mathbf{t}(\mathbf{q}) = \mathbf{A}(\mathbf{q}) - \mathbf{B}^\dagger(\mathbf{q}) \mathbf{C}^{-1}(\mathbf{q}) \mathbf{B}(\mathbf{q}). \quad (2.15)$$

$\mathbf{A}(\mathbf{q})$ ,  $\mathbf{B}(\mathbf{q})$  bzw.  $\mathbf{C}(\mathbf{q})$  sind die Fouriertransformierten der in Gl. (2.11a - c) definierten Größen. Im Hinblick auf konkrete Berechnungen der dynamischen Matrix ist es sinnvoll, von der Matrix  $\mathbf{C}$  den kinetischen Anteil  $\mathbf{C}^{\text{kin}}$  abzuspalten und durch die inverse Polarisierbarkeit  $\mathbf{\Pi}^{-1}$  auszudrücken. Der verbleibende potentielle Anteil wird mit  $\tilde{\mathbf{V}}$  bezeichnet:

$$\mathbf{C}(\mathbf{q}) = \mathbf{C}^{\text{kin}}(\mathbf{q}) + \tilde{\mathbf{V}}(\mathbf{q}) = \mathbf{\Pi}^{-1}(\mathbf{q}) + \tilde{\mathbf{V}}(\mathbf{q}) \quad (2.16)$$

Wie sich leicht nachrechnen läßt, gilt mit dieser Aufspaltung für die zu  $\mathbf{C}(\mathbf{q})$  inverse Matrix

$$\mathbf{C}^{-1}(\mathbf{q}) = \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}) \boldsymbol{\varepsilon}^{-1}(\mathbf{q}) \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}) := \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}}(\mathbf{q}) \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}). \quad (2.17)$$

Die Größe  $\varepsilon$  kann mit der dielektrischen Funktion identifiziert werden.

Aus Gl. (2.6) kann bestimmt werden, wie stark der Freiheitsgrad  $(\mathbf{m}, \kappa)$  bei Auslenkung des Ions  $(\mathbf{n}, \beta)$  in Richtung  $j$  angeregt wird.

$$\delta\zeta_{\kappa}^{\mathbf{m}} = -X_{\kappa}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} u_j^{\beta}. \quad (2.18)$$

Durch den Übergang zu fouriertransformierten Größen kann die mit einer Phononmode  $(\mathbf{q}, \sigma)$  verbundene Anregungsamplitude des Freiheitsgrades bestimmt werden:

$$\delta\zeta_{\kappa}^{\mathbf{m}}(\mathbf{q}, \sigma) = \left[ -\sum_{\alpha} X_{\kappa}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) u_j^{\beta}(\mathbf{q}, \sigma) \right] e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{\kappa}^{\mathbf{m}}}. \quad (2.19)$$

Er reicht aus, den Ausdruck innerhalb der eckigen Klammern auszuwerten, der die Anregungsamplituden der Freiheitsgrade innerhalb der Elementarzelle am Ursprung angibt. Aus den Eigenvektoren  $\mathbf{e}^{\beta}(\mathbf{q}, \sigma)$  erhält man durch eine entsprechende Gewichtung realistische Werte für die thermische Auslenkung der Ionen:

$$u_j^{\beta}(\mathbf{q}, \sigma) = \sqrt{\frac{\hbar}{2 M_{\alpha} |\omega_{\sigma}(\mathbf{q})|}} e_j^{\beta}(\mathbf{q}, \sigma). \quad (2.20)$$

Mit der Auslenkung der Ionen durch ein Phonon ist eine entsprechende Änderung des selbstkonsistenten effektiven Potentials am Ort  $\mathbf{r}$  verbunden, welches ein Elektron spürt:

$$\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}; \mathbf{q}, \sigma) := \sum_{\mathbf{m}\alpha i} \frac{\partial V_{\text{eff}}}{\partial R_{\alpha}^{\mathbf{m}}} u_i^{\alpha}(\mathbf{q}, \sigma). \quad (2.21)$$

Wird diese Größe mit den Formfaktoren der Freiheitsgrade  $\tilde{\rho}_{\kappa}^{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\kappa}^{\mathbf{n}})$  gewichtet, ergibt sich ein Ausdruck für die mit dem Freiheitsgrad  $(\mathbf{n}, \kappa)$  verbundenen gemittelten Änderung des selbstkonsistenten Potentials bei Anregung eines Phonons:

$$\delta V_{\kappa}^{\mathbf{n}}(\mathbf{q}, \sigma) := \int d^3 r \tilde{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\kappa}^{\mathbf{n}}) \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}; \mathbf{q}, \sigma). \quad (2.22)$$

Diese Größe ist ein direktes Maß für die Elektron-Phonon-Kopplung in der Phononmode  $(\mathbf{q}, \sigma)$  [15, 34].

## 2.2 Ladungs- und Dipolfluktuationen in Paarpotentialnäherung

In diesem Abschnitt wird beschrieben, welche adiabatischen Freiheitsgrade betrachtet werden, und wie die Kopplungen zwischen diesen im Rahmen einer Paarpotentialnäherung zu berechnen sind.

Für Systeme mit dominanter ionischer Bindung kann in guter Näherung die Dichte der Elektronen im Kristall als Superposition atomarer Dichten dargestellt werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}, \alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}}) \quad (2.23)$$

Als adiabatische Freiheitsgrade werden zunächst Ladungs- und Dipolfuktuationen betrachtet, von denen angenommen wird, daß diese in der Gleichgewichtskonfiguration des Kristalls nicht angeregt sind. Unter diesen Annahmen kann die gestörte Dichte eines Ions in der Form

$$\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}^0(\mathbf{r}) - \sum_{\lambda} Q_{\lambda} \rho_{\lambda}^{\text{LF}}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^3 p_i^{\alpha} \hat{r}_i \rho_i^{\text{D}\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

dargestellt werden.<sup>1</sup> Der Index  $\lambda$  faßt den Lokalisierungsort  $\alpha$  und die Quantenzahlen  $n$  und  $l$  des Orbitals zusammen auf dem die Ladungsfuktuation lokalisiert ist:  $\lambda = (\alpha; n, l, m)$ . Es werden Ladungsfuktuationen auf verschiedenen Orbitalen  $nlm$  des Atoms  $\alpha$  betrachtet. Es bedeuten:

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha}^0(\mathbf{r}) & \quad \text{atomare Elektronendichte in der Gleichgewichtskonfiguration,} \\ Q_{\lambda} \rho_{\lambda}^{\text{LF}}(\mathbf{r}) & \quad \text{Ladungsfuktuation mit der Amplitude } Q_{\lambda} \text{ und Formfaktor } \rho_{\lambda}^{\text{LF}}(\mathbf{r}), \\ p_i^{\alpha} \hat{r}_i \rho_i^{\text{D}\alpha}(\mathbf{r}) & \quad \text{Dipolfuktuation mit Amplitude } p_i^{\alpha} \text{ und Formfaktor } \hat{r}_i \rho_i^{\text{D}\alpha}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Die Ladungsfuktuationsformfaktoren  $\rho_{\lambda}^{\text{LF}}(\mathbf{r})$  erfüllen die Normierungsbedingung

$$\int d^3r \rho_{\lambda}^{\text{LF}}(\mathbf{r}) = -1. \quad (2.25)$$

Damit kann  $Q_{\lambda}$  als Änderung der Ladung des Atoms bei Anregung des Freiheitsgrades  $\lambda$  interpretiert werden.  $Q_{\lambda} > 0$  bedeutet, daß Elektronen von dem betrachteten Orbital abfließen

Als nächste Näherung, welche die Berechnung der Kopplungen wesentlich vereinfacht, werden die in Gl. (2.24) auftretenden Dichten als sphärisch symmetrisch angenommen. Für die Ladungsfuktuationsformfaktoren wird dies durch eine Mittelung über die magnetische Quantenzahl  $m$  erreicht ( $\lambda = (\alpha; n, l, m) \rightarrow (\alpha; n, l)$ , Kap. 2.3). Die Dipoldichten werden für alle drei kartesischen Raumrichtungen gleichgesetzt, d. h.:

$$\rho_i^{\text{D}\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}^{\text{D}}(r), \quad \forall i. \quad (2.26)$$

Für die Dipoldichten  $\rho_{\alpha}^{\text{D}}(r)$  gelten die Normierungsbedingungen:

$$\frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} dr r^3 \rho_{\alpha}^{\text{D}}(r) = 1. \quad (2.27)$$

Damit kann  $p_i^{\alpha}$  als Dipolmoment des Atoms  $\alpha$  in Richtung  $i$  aufgefaßt werden.  $p_i^{\alpha} > 0$  bedeutet, daß Elektronen in positive kartesische Richtung verschoben werden.

Mit diesen Annahmen gilt für die Dichte eines Ions:

$$\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}^0(r) + \sum_{\lambda} Q_{\lambda} \rho_{\lambda}^{\text{LF}}(r) + \sum_{i=1}^3 p_i^{\alpha} \hat{r}_i \rho_{\alpha}^{\text{D}}(r). \quad (2.28)$$

<sup>1</sup>In Kap. 2.4 werden Offsite-Ladungsfuktuationen als weitere adiabatische Freiheitsgrade betrachtet. Diese können an beliebigen Positionen innerhalb der Elementarzelle lokalisiert sein. Wenn diese Freiheitsgrade betrachtet werden, läßt sich die Elektronendichte des Kristalls nicht mehr in der in Gl. 2.23 angegebenen Form darstellen.

Zur Berechnung des Kristallpotentials wird angenommen, daß sich am jedem Punkt  $\mathbf{r}$  des Kristalls die Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  als Superposition von *maximal* zwei atomaren Dichten schreiben läßt. Mit dieser Annahme kann das Kristallpotential  $E(\mathcal{R}) = E[\rho, V_{\text{ext}}]$  in der Form

$$E(\mathcal{R}) = \sum_{\mathbf{m}, \alpha} E_{\alpha}^{\mathbf{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{m} \alpha \\ \mathbf{n} \beta}}' \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}} - \mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}}) \quad (2.29)$$

dargestellt werden. D. h. die Gesamtenergie des Kristalls setzt sich aus den atomaren Energien  $E_{\alpha}^{\mathbf{m}} := E[\rho_{\alpha}, V_{\alpha}]$  und der Summe von Paarpotentialen  $\Phi_{\alpha\beta}$  zusammen. Für die Selbstenergien  $E_{\alpha}^{\mathbf{m}}$  wird angenommen, daß diese nur über die Amplituden  $Q_{\lambda}$ ,  $p_i^{\alpha}$  der adiabatischen Freiheitsgrade von den Ionendichten  $\rho_{\alpha}(r)$  abhängen, und die Dichte  $\rho_{\alpha}^0(r)$  sich starr mit den Auslenkungen der Ionen mitbewegt. Für Ionenkristalle ist der Einfluß des Umgebungspotentials auf die strukturellen und gitterdynamischen Eigenschaften in [35] untersucht worden. Die Berechnung der Paarpotentiale folgt dem von Gordon und Kim [17] vorgeschlagenem Formalismus. Dabei erfolgt die Berechnung der Paarpotentiale zweier Ionen in der lokalen Dichtenäherung der Dichtefunktionaltheorie. Die *Wechselwirkungsenergie* zweier Ionen ist durch den Ausdruck

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{K_{\alpha} K_{\beta}}{R} + E[\rho_{\alpha} + \rho_{\beta}, V_{\alpha} + V_{\beta}] - E[\rho_{\alpha}, V_{\alpha}] - E[\rho_{\beta}, V_{\beta}] \quad (2.30)$$

gegeben. Die atomaren Energien werden abgezogen, damit  $\Phi_{\alpha\beta}$  die Wechselwirkungsenergie des betrachteten Paares und nicht dessen Gesamtenergie angibt. Bei der Berechnung der Paarpotentiale kann der langreichweitige Beitrag abgespalten werden. Dieser Beitrag zur Kristallenergie kann mit der Ewald-Methode exakt berechnet werden. Einsetzen der an einem Atompaar beteiligten Ionendichten in das Hohenberg-Kohn-Funktional Gl. (1.51) führt auf:

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) &= \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R} - (Z_{\alpha} \mathbf{p}_{\beta} + Z_{\beta} \mathbf{p}_{\alpha}) \frac{\mathbf{R}}{R^3} + \frac{\mathbf{p}_{\alpha} \mathbf{p}_{\beta}}{R^3} - 3 \frac{(\mathbf{p}_{\alpha} \mathbf{R})(\mathbf{R} \mathbf{p}_{\beta})}{R^5} \\ &\quad + K_{\alpha} U_{\beta}(\mathbf{R}) + K_{\beta} U_{\alpha}(\mathbf{R}) + W_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) + G_{\alpha\beta}^{\text{kin}}(\mathbf{R}) + G_{\alpha\beta}^{\text{XC}}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Die letzten fünf Summanden in der zweiten Zeile dieser Gleichung stellen den rein kurzreichweitigen Paarpotentialanteil dar:

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) := K_{\alpha} U_{\beta}(\mathbf{R}) + K_{\beta} U_{\alpha}(\mathbf{R}) + W_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) + G_{\alpha\beta}^{\text{kin}}(\mathbf{R}) + G_{\alpha\beta}^{\text{XC}}(\mathbf{R}). \quad (2.32)$$

Die  $Z_{\alpha}$  sind die variablen Ionenladungen bei angeregten adiabatischen Freiheitsgraden:

$$\begin{aligned} Z_{\alpha} &= K_{\alpha} - \int d^3 r \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) \\ &= K_{\alpha} - \int d^3 r \rho_{\alpha}^0(\mathbf{r}) - \sum_{\lambda} Q_{\lambda} \int d^3 r \rho_{\lambda}^{\text{LF}}(\mathbf{r}) \\ &= Z_{\alpha} + \sum_{\lambda} Q_{\lambda}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Es ist über alle auf dem betrachteten Atom  $\alpha$  lokalisierten Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade  $\lambda = (\alpha; n, l)$  zu summieren  $Z_{\alpha}$  ist die Ionenladung in der Gleichgewichtskonfiguration:

$$Z_{\alpha} = K_{\alpha} - \int d^3 r \rho_{\alpha}^0(\mathbf{r}). \quad (2.34)$$

Die kurzreichweitigen Paarpotentialanteile im Gl. (2.32) sind durch folgende Integrale gegeben:

$$U_\alpha(\mathbf{R}) = - \int d^3 r \rho_\alpha(\mathbf{r}) \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} - \frac{1}{R} - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}}{R^3} \right), \quad (2.35a)$$

$$W_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \int d^3 r \int d^3 r' \rho_\alpha(\mathbf{r}) \rho_\beta(\mathbf{r}') \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}|} - \frac{1}{R} - \frac{(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \cdot \mathbf{R}}{R^3} \right), \quad (2.35b)$$

$$G_{\alpha\beta}^F(\mathbf{R}) = \int d^3 r [\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \varepsilon_F(\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r})) - \rho_\alpha(\mathbf{r}) \varepsilon_F(\rho_\alpha(\mathbf{r})) - \rho_\beta(\mathbf{r}) \varepsilon_F(\rho_\beta(\mathbf{r}))] \quad (2.35c)$$

mit  $F = \text{kin, XC}$  und

$$\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) := \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.36)$$

Zur Berechnung des kinetischen Anteils der Paarpotentiale wird die Thomas-Fermi-Näherung benutzt. In dieser Näherung ist die kinetischen Energie eines Elektronengases durch das Funktional

$$\mathcal{T}_s[\rho] = \int d^3 r \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{kin}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.37)$$

mit

$$\varepsilon_{\text{kin}}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{3}{10} (3 \pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{\frac{2}{3}} \quad (2.38)$$

gegeben. Zusammenfassend ergibt sich für das Kristallpotential, Gl. (2.29):

$$\begin{aligned} E(\mathcal{R}) &= \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{m} \alpha \\ \mathbf{n} \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\beta^n - \mathbf{R}_\alpha^m|} - \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{m} \alpha \\ \mathbf{n} \beta}} (Z_\alpha \mathbf{p}_\beta + Z_\beta \mathbf{p}_\alpha) \frac{\mathbf{R}_\beta^n - \mathbf{R}_\alpha^m}{|\mathbf{R}_\beta^n - \mathbf{R}_\alpha^m|^3} \\ &+ \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{m} \alpha \\ \mathbf{n} \beta}} \left( \frac{\mathbf{p}_\alpha \mathbf{p}_\beta}{|\mathbf{R}_\beta^n - \mathbf{R}_\alpha^m|^3} - 3 \frac{[\mathbf{p}_\alpha (\mathbf{R}_\beta^n - \mathbf{R}_\alpha^m)] \cdot [(\mathbf{R}_\beta^n - \mathbf{R}_\alpha^m) \mathbf{p}_\beta]}{|\mathbf{R}_\beta^n - \mathbf{R}_\alpha^m|^5} \right) \\ &+ \sum_{\mathbf{m}, \alpha} E_\alpha^{\mathbf{m}} + \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{m} \alpha \\ \mathbf{n} \beta}} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_\beta^n - \mathbf{R}_\alpha^m). \end{aligned} \quad (2.39)$$

Dieser Ausdruck stellt die Näherung für das Hohenberg-Kohn-Funktional in Gl. (1.63) dar. Entsprechend der Gl. (2.11a) bis (2.11c) können die einzelnen Beiträge zu den Kraftkonstanten berechnet werden. Für den expliziten Anteil gilt:

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}^{\text{RIM}}{}_{ij}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} &:= A_{ij}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} = \frac{\partial^2 E(\mathcal{R})}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \left( \sum_{\mathbf{h}\gamma} E_\gamma^{\mathbf{h}} + \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{h}\gamma \\ \mathbf{g}\eta}} \frac{Z_\gamma Z_\eta}{|\mathbf{R}_\eta^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_\gamma^{\mathbf{h}}|} + \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{h}\gamma \\ \mathbf{g}\eta}} \tilde{\Phi}_{\gamma\eta}^{\text{RIM}}(\mathbf{R}_\eta^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_\gamma^{\mathbf{h}}) \right). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Wird ausschließlich dieser Beitrag zur dynamischen Matrix betrachtet, so spricht man vom *Starre-Ionen-Modell* (RIM: Rigid-Ion-Modell), da dieser Ausdruck nur die Beiträge zu den Kraftkonstanten

angibt, die aus einem starren Verschieben der atomaren Elektronendichten mit den Kernen resultieren. Wird weiterhin vorausgesetzt, daß die Selbstenergien  $E_\gamma^h$  unabhängig von den Auslenkungen der Ionen sind, so kann der entsprechende Term weggelassen werden und Gl. (2.40) vereinfacht sich zu:

$$\Phi_{\alpha\beta}^{\text{RIM} \mathbf{m} \mathbf{n}} = \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^{\mathbf{m}} \partial R_\beta^{\mathbf{n}}} \left( \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{h} \gamma \\ \mathbf{g} \eta}}' \frac{Z_\gamma Z_\eta}{|\mathbf{R}_\eta^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_\gamma^{\mathbf{h}}|} \right)}_{\text{ionischer Beitrag, langreichweitig}} + \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^{\mathbf{m}} \partial R_\beta^{\mathbf{n}}} \left( \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{h} \gamma \\ \mathbf{g} \eta}}' \tilde{\Phi}_{\gamma\eta}^{\text{RIM}}(\mathbf{R}_\eta^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_\gamma^{\mathbf{h}}) \right)}_{\text{elektronischer Beitrag, kurzreichweitig}}. \quad (2.41)$$

Der langreichweitige Anteil kann direkt angegeben werden:

$$\frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^{\mathbf{m}} \partial R_\beta^{\mathbf{n}}} \left( \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{h} \gamma \\ \mathbf{g} \eta}}' \frac{Z_\gamma Z_\eta}{|\mathbf{R}_\eta^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_\gamma^{\mathbf{h}}|} \right) = \frac{Z_\alpha Z_\beta \delta_{ij}}{|\mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}}|^3} - 3 Z_\alpha Z_\beta \frac{(R_\alpha^{\mathbf{m}} - R_\beta^{\mathbf{n}}) (R_\alpha^{\mathbf{m}} - R_\beta^{\mathbf{n}})}{|\mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}}|^5}. \quad (2.42)$$

Der kurzreichweitige Anteil ist dadurch gegeben, daß in den Gln. (2.35a – c) die Dichten  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$  durch die Dichten in der Gleichgewichtskonfiguration,  $\rho_\alpha^0(\mathbf{r})$ , ersetzt werden.

Bei der Berechnung der Kopplungskonstanten  $B$  und  $C$  ist nach den einzelnen Freiheitsgraden, die betrachtet werden, zu unterscheiden. Zuerst wird die Freiheitsgrad-Ion-Kopplung  $B$  betrachtet. Hier kann auf die Berechnung der Onsite-Terme ( $\text{lok}(\kappa') = \beta$ ) verzichtet werden, da sich diese mit Hilfe der Summenregel (2.14) bestimmen lassen.<sup>2</sup> Die Ableitungen der Größen  $U_\alpha$ ,  $W_{\alpha\beta}$  und  $G_{\alpha\beta}^{\text{F}}$  in den Gln. (2.35a – c) lassen sich wie folgt berechnen. Zuerst wird die Größe

$$\mathbf{b}_\kappa^{\mathbf{m}} := \frac{\partial E(\mathcal{R})}{\partial \zeta_\kappa^{\mathbf{m}}} \quad (2.43)$$

bestimmt. Die Ableitung nach den Ortskoordinaten liefert dann die Elemente der Matrix  $\mathbf{B}^\dagger$ :

$$B_{j\kappa}^{\mathbf{n} \mathbf{m}} := \frac{\partial \mathbf{b}_\kappa^{\mathbf{m}}}{\partial R_j^{\mathbf{n}}} = \frac{\partial^2 E(\mathcal{R})}{\partial R_j^{\mathbf{n}} \partial \zeta_\kappa^{\mathbf{m}}}. \quad (2.44)$$

Der kurzreichweitige Anteil  $\tilde{\mathbf{b}}_\kappa^{\mathbf{m}}$  der Größe  $\mathbf{b}_\kappa^{\mathbf{m}}$  ergibt sich aus dem kurzreichweitigen Paarpotentialanteil der Kristallenergie  $E(\mathcal{R})$ :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{b}}_\lambda^{\mathbf{m}} &:= \frac{\partial}{\partial \zeta_\lambda^{\mathbf{m}}} \left( \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{h} \gamma \\ \mathbf{g} \eta}}' \tilde{\Phi}_{\lambda\eta}(\mathbf{R}_\eta^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_\gamma^{\mathbf{h}}) \right) \\ &= \sum_{(\mathbf{g}, \eta) \neq (\mathbf{m}, \alpha)} [K_\eta U_\kappa(\mathbf{R}_\eta^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}) + W_{\kappa\eta}(\mathbf{R}_\eta^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}) + G_{\kappa\eta}^{\text{kin}}(\mathbf{R}_\eta^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}) \\ &\quad + G_{\kappa\eta}^{\text{XC}}(\mathbf{R}_\eta^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}})]. \end{aligned} \quad (2.45)$$

<sup>2</sup>Der Ausdruck  $\text{lok}(\kappa')$  bezeichnet den Lokalisierungsort des Freiheitsgrades  $\kappa'$ .



Die einzelnen Summanden in den eckigen Klammern ergeben sich über Gl. (2.32) durch Ableiten der Größen  $U_\alpha$ ,  $W_{\alpha\beta}$  und  $G_{\alpha\beta}^F$  aus den Gln. (2.35 a – c):

$$U_\kappa(\mathbf{R}) = \frac{\partial U_\alpha(\mathbf{R})}{\partial \zeta_\lambda^m} = - \int d^3 r \tilde{\rho}_\kappa(\mathbf{r}) \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} - \frac{1}{R} - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}}{R^3} \right), \quad (2.46a)$$

$$W_{\kappa,\eta}(\mathbf{R}) = \frac{\partial W_{\alpha\beta}(\mathbf{R})}{\partial \zeta_\lambda^m} = \int d^3 r \int d^3 r' \tilde{\rho}_\kappa(\mathbf{r}) \rho_\beta^0(\mathbf{r}') \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}|} - \frac{1}{R} - \frac{(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \cdot \mathbf{R}}{R^3} \right) \quad (2.46b)$$

und

$$G_{\kappa\eta}^F(\mathbf{R}) = \frac{\partial G_{\alpha\beta}^F}{\partial \zeta_\lambda^m} = \int d^3 r \tilde{\rho}_\kappa(\mathbf{r}) \left[ \mu_F^{(1)}(\rho_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r})) - \mu_F^{(1)}(\rho_\alpha^0(\mathbf{r})) \right]. \quad (2.46c)$$

Dabei wurden als Abkürzungen definiert:

$$\rho_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}) := \rho_\alpha^0(\mathbf{r}) + \rho_\beta^0(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.47)$$

und

$$\mu_F^{(1)}(\rho) := \varepsilon_F(\rho) + \frac{d \varepsilon_F(\rho)}{d \rho}. \quad (2.48)$$

Beim langreichweitigen Anteil  $\bar{b}_\kappa^m$  der Freiheitsgrad-Ion-Kopplung ist zwischen den einzelnen Freiheitsgraden, die betrachtet werden zu unterscheiden. Dieser Anteil ergibt sich aus den ersten drei Summen in Gl. (2.39). Werden Ladungsfluktuationen ( $\zeta_\kappa^m \hat{=} Q_\lambda^m$ ) betrachtet, so gilt:

$$\bar{b}_\kappa^{\text{LF} m} = \sum_{(g,\eta) \neq (m,\alpha)} \frac{Z_\beta}{|\mathbf{R}_\eta^g - \mathbf{R}_\alpha^m|}. \quad (2.49)$$

Für die Kopplung zwischen Dipolen ( $\zeta_\kappa^m \hat{=} p_i^m$ ) und Ionen ergibt sich:

$$\bar{b}_\kappa^{\text{D} m} = - \sum_{(h\gamma) \neq (m,\alpha)} Z_\gamma \frac{R_i^\alpha - R_i^\gamma}{|\mathbf{R}_\eta^g - \mathbf{R}_\alpha^m|^3}. \quad (2.50)$$

Bei der Berechnung der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung  $\mathbf{C}$  wird der Beitrag der kinetischen Energie abgespalten und gesondert behandelt. Dieser Beitrag kann mit der inversen Polarisierbarkeit identifiziert werden. Das Abspalten der kinetischen Energie ist auch deshalb erforderlich, da die Thomas-Fermi-Näherung, mit deren Hilfe der kinetische Anteil der Paarpotentiale berechnet wird, grundsätzlich zu einem metallischem Verhalten der dynamischen Matrix führt.

Da für die Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplungen keine Summenregeln wie für die Freiheitsgrad-Ion-Kopplung gelten, sind die Onsite-Terme, d. h. die Terme, bei denen beide betrachteten Freiheitsgrade auf demselben Ion lokalisiert sind, gesondert zu berechnen. Diese setzen sich aus zwei Anteilen zusammen: Dem eigentlichem Onsite-Term  $\mathbf{U}$ , der sich durch zweimaliges Ableiten der Selbstenergie ergibt<sup>3</sup> und Korrekturtermen  $\Delta \mathbf{U}$ , die aus dem kurzreichweitigem Paarpotentialanteil resultieren.

<sup>3</sup>Die Bezeichnung „Selbstterm“ ist nicht angebracht, da diese Größe auch die Kopplung zweier Freiheitsgrade beschreibt, die auf demselben Atom lokalisiert sind.

Die Matrix  $\mathbf{C}$  der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung kann daher in drei Summanden aufgespalten werden:

$$\mathbf{C}(\mathbf{R}) = \widehat{\mathbf{C}}(\mathbf{R}) + \mathbf{U} + \Delta\mathbf{U}. \quad (2.51)$$

Dabei bezeichnet  $\widehat{\mathbf{C}}$  den Intersite-Anteil der Kopplungsmatrix. Dieser Anteil, bei dem die betrachteten Freiheitsgrade auf verschiedenen Ionen lokalisiert sind, soll zuerst diskutiert werden.

Der kurzreichweitige Anteil  $\widetilde{\mathbf{C}}$  von  $\widehat{\mathbf{C}}$  kann wieder unabhängig von den betrachteten Freiheitsgraden angegeben werden. Ohne den kinetischen Anteil lauten die kurzreichweitigen Paarpotentiale:

$$\widetilde{\Phi}_{\gamma\eta}^{\text{p}}(\mathbf{R}) := K_{\gamma} U_{\eta}(\mathbf{R}) + K_{\eta} U_{\gamma}(\mathbf{R}) + W_{\gamma\eta}(\mathbf{R}) + G_{\gamma\eta}^{\text{XC}}(\mathbf{R}) \quad (2.52)$$

Zweimaliges Ableiten nach den Freiheitsgraden liefert den kurzreichweitigen Anteil der Kopplungsmatrix  $\widetilde{\mathbf{C}}$ . Zu diesem tragen nur der Hartree- und der XC-Term aus Gl. (2.52) bei:

$$\widetilde{C}_{\kappa\kappa'}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} = \frac{\partial^2}{\partial\zeta_{\kappa}^{\mathbf{m}} \partial\zeta_{\kappa'}^{\mathbf{n}}} \left( \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{h}\gamma \\ \mathbf{g}\eta}}' \widetilde{\Phi}_{\gamma\eta}^{\text{p}}(\mathbf{R}_{\eta}^{\mathbf{g}} - \mathbf{R}_{\gamma}^{\mathbf{h}}) \right) = W_{\kappa\kappa'}(\mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}}) + G_{\kappa\kappa'}^{\text{XC}}(\mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}}) \quad (2.53)$$

mit

$$W_{\kappa\kappa'}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 W_{\alpha\beta}}{\partial\zeta_{\kappa}^{\mathbf{m}} \partial\zeta_{\kappa'}^{\mathbf{n}}} = \int d^3r \int d^3r' \tilde{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}_{\kappa'}(\mathbf{r}') \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}|} - \frac{1}{R} - \frac{(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \cdot \mathbf{R}}{R^3} \right) \quad (2.54a)$$

und

$$G_{\kappa\kappa'}^{\text{XC}}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 G_{\alpha\beta}^{\text{XC}}}{\partial\zeta_{\kappa}^{\mathbf{m}} \partial\zeta_{\kappa'}^{\mathbf{n}}} = \int d^3r \tilde{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}_{\kappa'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \mu_{\text{XC}}^{(2)}(\rho_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r})); \quad (2.54b)$$

$\mu_{\text{XC}}^{(2)}(\rho)$  ist definiert durch:

$$\mu_{\text{XC}}^{(2)}(\rho) := 2 \frac{d \varepsilon_{\text{XC}}(\rho)}{d\rho} + \rho \frac{d^2 \varepsilon_{\text{XC}}(\rho)}{d\rho^2}. \quad (2.55)$$

Beim langreichweitigen Anteil  $\overline{\mathbf{C}}$  der Kopplungsmatrix  $\widehat{\mathbf{C}}$  ist wieder nach den betrachteten Freiheitsgraden zu unterscheiden. Der langreichweitige Anteil der Ladungsfluktuations-Ladungsfluktuations-Kopplung lautet:<sup>4</sup>

$$\overline{C}_{\lambda\nu}^{\text{LL}\mathbf{m}\mathbf{n}} = \frac{1}{|\mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}}|}. \quad (2.56)$$

Die langreichweitige Kopplung zweier Dipole ist durch

$$\overline{C}_{\alpha\beta}^{\text{DD}\mathbf{m}\mathbf{n}} = \frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}}|^3} - 3 \frac{\left( R_{\alpha}^{\mathbf{m}} - R_{\beta}^{\mathbf{n}} \right)_i \left( R_{\alpha}^{\mathbf{m}} - R_{\beta}^{\mathbf{n}} \right)_j}{|\mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}}|^5} \quad (2.57)$$

<sup>4</sup>Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß die Indizes  $\lambda$  und  $\mu$  die Lokalisierungsorte und die Quantenzahlen der betrachteten Orbitale umfassen:  $\lambda = (\alpha; n, l)$ ,  $\nu = (\beta; n', l')$ .

gegeben. Es bleiben die Kopplungen zwischen den Ladungsfluktuationen und den Dipolen zu bestimmen. Hier lautet der langreichweitige Anteil:

$$\overline{C}^{\text{LD}}_{\lambda\beta}{}^{\mathbf{m}\mathbf{n}}_i = -\frac{R_i^{\mathbf{m}\alpha} - R_i^{\mathbf{n}\beta}}{|\mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}}|^3}. \quad (2.58)$$

Der Dipol-Ladungsfluktuations-Kopplungblock der Kopplungsmatrix  $\mathbf{C}$  kann über die Hermitezität dieser Matrix bestimmt werden. Als nächstes werden die Onsite-Terme:

$$U_{\kappa\kappa'} := \frac{\partial^2}{\partial\zeta_\kappa \partial\zeta_{\kappa'}} \left( \sum_{\mathbf{m},\alpha} E^{\text{P}}{}^{\mathbf{m}}_\alpha \right) \quad (2.59)$$

der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung berechnet.  $E^{\text{P}}$  gibt den potentiellen Anteil der ionischen Selbstenergien an. Da die Formfaktoren  $\rho_\alpha^{\text{LF}}(r)$  der Ladungsfluktuationen symmetrisch und die der Dipolfreiheitsgrade  $\hat{\mathbf{r}}\rho^{\text{D}}(r)$  antisymmetrisch bezüglich der Inversion sind, gibt es keine Onsite-Terme über die diese Freiheitsgrade wechselseitig gekoppelt werden. Für die Onsite-Terme beider Freiheitsgrade gilt jeweils für sich:

$$U_{\kappa\kappa'} = \frac{\partial^2 (E_{\text{H}}[\rho_\alpha, V_\alpha] + E_{\text{XC}}[\rho_\alpha, V_\alpha])}{\partial\zeta_\kappa \partial\zeta_{\kappa'}} = \int d^3r \int d^3r' \frac{\tilde{\rho}_\kappa(\mathbf{r}) \tilde{\rho}_{\kappa'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3r \tilde{\rho}_\kappa(\mathbf{r}) \tilde{\rho}_{\kappa'}(\mathbf{r}) \mu_{\text{XC}}^{(2)}(\rho_\alpha^0(\mathbf{r})) \quad (2.60)$$

Es bleiben die Korrekturen zu den Onsite-Termen zu berechnen; diese ergeben sich aus den kurzreichweitigen Paarpotentialanteil des Kristallpotentials  $E(\mathcal{R})$ . Dabei wird vorausgesetzt, daß beide betrachteten Freiheitsgrade auf dem Atom  $\alpha$  lokalisiert sind. Es gilt:

$$\Delta U_{\kappa\kappa'} = \frac{\partial^2}{\partial\zeta_\kappa \partial\zeta_{\kappa'}} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\text{P}}(\mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\tau}_\alpha) = \sum_{(\mathbf{n},\beta) \neq (0,\alpha)} Y_{\kappa\kappa'}^\beta(\mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\tau}_\alpha) \quad (2.61)$$

mit

$$Y_{\kappa\kappa'}^\beta(\mathbf{R}) := \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\text{P}}(\mathbf{R})}{\partial\zeta_\kappa \partial\zeta_{\kappa'}}. \quad (2.62)$$

Aus der Definition der einzelnen Summanden des kurzreichweitigen Paarpotentialanteils liest man direkt ab:

$$\frac{\partial^2}{\partial\zeta_\kappa \partial\zeta_{\kappa'}} (K_\alpha U_\beta(\mathbf{R})) = \frac{\partial^2}{\partial\zeta_\kappa \partial\zeta_{\kappa'}} (K_\beta U_\alpha(\mathbf{R})) = \frac{\partial^2}{\partial\zeta_\kappa \partial\zeta_{\kappa'}} W_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = 0. \quad (2.63)$$

D. h. zu den Korrekturtermen trägt nur der XC-Anteil der Paarpotentiale bei:

$$Y_{\kappa\kappa'}^\beta(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 G_{\kappa\kappa'}^{\text{XC}}(\mathbf{R})}{\partial\zeta_\kappa \partial\zeta_{\kappa'}} = \int d^3r \tilde{\rho}_\kappa(\mathbf{r}) \tilde{\rho}_{\kappa'}(\mathbf{r}) \left[ \mu_{\text{XC}}^{(2)}(\rho_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r})) - \mu_{\text{XC}}^{(2)}(\rho_\alpha^0(\mathbf{r})) \right]. \quad (2.64)$$

## 2.3 Berechnung atomarer Größen

Die Größen, die die Basis für die Berechnung der Gitterdynamik bilden, sind die Dichte  $\rho_\alpha^0(\mathbf{r})$  der Ionen und die Formfaktoren  $\rho_\lambda^{\text{LF}}(\mathbf{r})$  und  $\rho_\alpha^{\text{D}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{r}}\rho^{\text{D}}(r)$ . Die Berechnung der atomaren Dichten erfolgt

im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichtenäherung, wobei zusätzlich Selbstwechselwirkungen berücksichtigt werden. Als Ladungsfluktuationsformfaktoren werden die Dichten der äußeren Orbitale gewählt. Diese ergeben sich aus der Berechnung der Ionendichten. Zur Berechnung der Dipoldichten  $\rho_\alpha^D(r)$  ist die Reaktion der Elektronendichte  $\rho_\alpha^0(\mathbf{r})$  auf ein homogenes elektrisches Feld zu bestimmen. Dieses erfolgt mit Hilfe der Sternheimer-Methode [36, 37], die eine Alternative zur Störungstheorie darstellt.

### 2.3.1 Berechnung der atomaren Dichten

Zur Berechnung der Elektronendichte eines Ions ist die Kohn-Sham-Gleichung

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right) \psi_\mu(\mathbf{r}) = \varepsilon_\mu \psi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.65)$$

mit dem effektiven Potential

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -\frac{K}{r} + \int d^3 r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (2.66)$$

zu lösen. Dabei ist  $K$  die Kernladung des betrachteten Atoms. Die Gesamtdichte ergibt sich als Summe der besetzten Orbitale

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_\mu |\psi_\mu(\mathbf{r})|^2 = \sum_\mu \rho_\mu(\mathbf{r}). \quad (2.67)$$

Da das Kernpotential  $\frac{K}{r}$  sphärisch symmetrisch ist, können die Wellenfunktionen  $\psi_\mu(\mathbf{r})$  in Radial- und Winkelanteil separiert werden:

$$\psi_\mu(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (2.68)$$

Die  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  sind die Kugelflächenfunktionen.  $(n, l, m)$  sind die Haupt-, Neben- und magnetische Quantenzahl des betrachteten Orbitals. Die angenommenen sphärisch symmetrischen Orbitaldichten ergeben sich durch Mittelung über die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$ :

$$\begin{aligned} \rho_{nl}(r) &= \frac{1}{\Omega} \int d\Omega |\psi_\mu(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^\pi d\vartheta r^2 \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |\psi_\mu(\mathbf{r})|^2 \\ &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^\pi d\vartheta r^2 \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \\ &= \frac{\sigma_{nl}(r)}{4\pi r^2}. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Die Orbitalflächendichten  $\sigma_{nl}(r)$  sind durch

$$\sigma_{nl}(r) := P_{nl}^2(r) = (r R_{nl}(r))^2 \quad (2.70)$$

definiert. Die Gesamtdichte des Atoms erhält man durch Addition der mit den Besetzungszahlen  $w_{nl}$  gewichteten Orbitaldichten:

$$\rho(r) = \sum_{n,l} w_{nl} \rho_{nl}(r) = \sum_{n,l} w_{nl} \frac{\sigma_{nl}(r)}{4\pi r^2} = \frac{\sigma(r)}{4\pi r^2}. \quad (2.71)$$

Die  $w_{nl}$  sind von außen vorzugeben und können z. B. aus einer Tight-Binding-Rechnung ermittelt werden [38].

Mit den sphärisch gemittelten Orbitaldichten wird auch das effektive Potential  $V_{\text{eff}}$  aus Gl. (2.66) sphärisch symmetrisch. Zur Bestimmung des Radialteils der Wellenfunktion ist daher folgende Differentialgleichung zu lösen:

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{\text{eff}}([\rho]; r) \right) P_{nl}(r) = E_{nl} P_{nl}(r) \quad (2.72)$$

mit

$$V_{\text{eff}}([\rho]; r) := -\frac{K}{r} + V_{\text{H}}([\rho]; r) + V_{\text{XC}}([\rho]; r). \quad (2.73)$$

Ein Defizit der Dichtefunktionaltheorie ist die falsche Asymptotik des effektiven Kohn-Sham-Potentials. Bei Systemen mit lokalisierten Elektronen, wie sie Atome darstellen, darf diese Tatsache nicht ignoriert werden. Perdew und Zunger [28] haben eine Modifikation des effektiven Potentials vorgeschlagen, die die korrekte Asymptotik sicherstellt:<sup>5</sup>

$$V_{\text{SIC}}([\rho], r) := V_{\text{H}}([\rho]; r) + V_{\text{XC}}([\rho]; r) - \frac{\sum_{\mu} \rho_{\mu}^p(r) V_{\text{H}}([\rho_{\mu}]; r) + V_{\text{XC}}([\rho_{\mu}]; r)}{\sum_{\mu} \rho_{\mu}^p(r)}. \quad (2.74)$$

Für denen Exponenten wird i. a.  $p = 1$  gewählt. Damit lautet das effektiven Potential in Gl. (2.72):

$$V_{\text{eff}}^{\text{SIC}}([\rho]; r) := -\frac{K}{r} + V_{\text{SIC}}([\rho]; r). \quad (2.75)$$

Zur Simulation der Kristallumgebung und zur Stabilisierung der Kohn-Sham-Gleichung für Anionen, wird ein zusätzliches externes Potential eingeführt. Dieses kann nach Watson als Potential einer homogen geladenen Kugelschale der Ladung  $Q_{\text{WS}}$  und dem Radius  $R_{\text{WS}}$  gewählt werden [39]:

$$V_{\text{WS}}(r) := \begin{cases} V_{\text{WS}}^0 & \text{falls } r < R_{\text{WS}}, \\ -\frac{Q_{\text{WS}}}{r} & \text{falls } r \geq R_{\text{WS}} \end{cases}, \quad (2.76)$$

dieses wird daher auch als *Watson-Sphere-Potential* bezeichnet.

Der Radius  $R_{\text{WS}}$  wird über die Bedingung festgelegt, daß  $V_{\text{WS}}(r)$  stetig sein soll:

$$V_{\text{WS}}(R_{\text{WS}}) = V_{\text{WS}}^0 = -\frac{Q_{\text{WS}}}{R_{\text{WS}}}. \quad (2.77)$$

Die Ladung  $Q_{\text{WS}}$  wird über die Ladungsneutralität des Kristalls festgelegt. Aus dieser folgt, daß die Umgebung eines Ions mit der Ladung  $Z$  gerade die Ladung  $-Z$  besitzt. Es wird also  $Q_{\text{WS}} = -Z$

<sup>5</sup>SIC: self interaction correction, Selbstwechselwirkungskorrektur

gesetzt. Zur Bestimmung des verbleibenden freien Parameters  $V_{\text{WS}}^0$  wurde vorgeschlagen, diesen mit dem Negativen des Madelung-Potentials  $V_{\text{Mad}}$  gleichzusetzen. Dieses hat sich nicht immer als praktikabel erwiesen, da die berechneten Dipolpolarisierbarkeiten sehr empfindlich von Potential  $V_{\text{WS}}(r)$  abhängen. Daher wird hier für alle Sauerstoffionen ein mittlerer Wert von  $V_{\text{WS}}^0 = -0.75 \text{ DRy}$  benutzt, der zu realistischen Dipolpolarisierbarkeiten führt. Dieser Wert entspricht in etwa dem negativen Madelung-Potential der Sauerstoff-Ionen in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bei der Verwendung nomineller Ionenladungen ( $V_{\text{Mad}}(\text{O}_{xy}^{2-}) = 0.78 \text{ DRy}$ ). Das zusätzliche externe Potential ist zu dem Kern-Potential zu addieren, so daß Gl. (2.75) zu

$$V_{\text{eff}}^{\text{SIC}}([\rho]; r) := -\frac{K}{r} + V_{\text{SIC}}([\rho]; r) + V_{\text{WS}}(r) \quad (2.78)$$

wird.

### 2.3.2 Das modifizierte Sternheimer-Verfahren

Als letzte atomare Größe sind die Dipolformfaktoren  $\hat{\mathbf{r}}\rho^{\text{D}}(r)$  zu berechnen, diese werden mit der Änderung der Ionendichte eines Atoms in einem äußeren homogenen elektrischen Feld identifiziert. Dieses ist ein Spezialfall, der Dichteänderung  $\delta\rho(\mathbf{r})$  in einem axialsymmetrischen Störpotential  $\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  in erster Ordnung Störungstheorie. Die  $z$ -Achse des verwendeten Koordinatensystems sei parallel zur Symmetrieachse des Störpotentials gewählt und das Atom befinde sich im Koordinatenursprung. Unter diesen Annahmen kann das Störpotential nach Legendre-Polynomen  $P_M$  entwickelt werden:

$$\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_M \delta V_{\text{ext}}^{(M)}(r) P_M(\cos\vartheta). \quad (2.79)$$

Für den Dipolanteil diese Potentials gilt  $M = 1$ :

$$\delta V_{\text{ext}}^{\text{Dip}}(\mathbf{r}) = \delta V_{\text{ext}}^{(1)}(r) P_1(\cos\vartheta) = \delta V_{\text{ext}}^{(1)}(r) \cos\vartheta. \quad (2.80)$$

In erster Ordnung Störungsrechnung kann die Dichteänderung für jedes  $M$  getrennt berechnet werden, da  $V_{\text{ext}}^{(M)}(r)$  nur von  $r = |\mathbf{r}|$  abhängt. Ziel ist es die selbstkonsistente Lösung der sich in erster Ordnung Störungstheorie ergebende Gleichung

$$(\mathcal{H}_0 - E_0) \delta\psi = -(\delta V - \delta E) \psi_0 \quad (2.81)$$

zu berechnen. Dabei sei  $\mathcal{H}_0$  der Hamilton-Operator des ungestörten Systems mit den Lösungen  $E_0$  für die Energien und den Wellenfunktionen  $\psi_0$ . Diese Größen werden als bekannt vorausgesetzt. In vorliegenden Fall sind dies der Hamilton-Operator, die Energien und die Wellenfunktionen eines Atoms im sphärisch-symmetrischen Kern-Potential, wie sie sich als Lösung der Gln. (2.67 bis (2.72) ergeben. Für diese Situation lautet Gl. (2.81):

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - E_{nl}\right) \delta\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = -(\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \delta E_{nl}) \psi_{nlm}(\mathbf{r}). \quad (2.82)$$

Dabei ist  $V_{\text{eff}}(r)$  das effektive Kohn-Sham-Potential aus Gl. (2.75) oder Gl. (2.78),  $nlm$  sind die Quantenzahlen des betrachteten Orbitals, mit der Wellenfunktion  $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ , deren Änderung  $\delta\psi_{nlm}(\mathbf{r})$  ist.  $\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  ist die selbstkonsistente Änderung des Kohn-Sham-Potentials, und  $\delta E_{nl}$  gibt die Korrekturen

der Energieeigenwerte an. Die Lösungen von Gl. (2.81) mit Hilfe der konventionellen Störungstheorie zu bestimmen, setzt voraus, daß *alle* Lösungen des ungestörten Problems bekannt sind. Dieses ist beim modifizierten Sternheimer-Verfahren, daß hier vorgestellt wird, nicht erforderlich!

Zunächst erfolgt eine Zerlegung der ungestörten Wellenfunktionen in Radial- und Winkelanteil (vgl. Gl. (2.68)):

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.83)$$

Die Änderungen der Wellenfunktionen werden bezüglich ihrer Winkelabhängigkeit nach den Kugelflächenfunktionen entwickelt:

$$\delta\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \sum_{n'l'} \delta R_{nlm,n'l'}(r) Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi). \quad (2.84)$$

Ziel ist es die Radialfunktionen  $\delta R_{nlm,n'l'}(r)$  zu berechnen. Dazu wird zuerst gezeigt, daß die Summation in dieser Gleichung auf eine endliche Zahl von Summanden beschränkt ist. Wird Gl. (2.82) von links mit  $\langle Y_{l'm'} |$  multipliziert, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \left\langle Y_{l'm'} \left| -\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - E_{nl} \right| \delta\psi_{nlm} \right\rangle &= - \langle Y_{l'm'} | \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \delta E_{nl} | \psi_{nlm} \rangle \\ &= - \langle Y_{l'm'} | \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \delta E_{nl} | R_{nl} Y_{lm} \rangle. \end{aligned} \quad (2.85)$$

In Kugelkoordinaten wird daraus die Gleichung:

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l'(l'+1)}{2r^2} + V_{\text{eff}}(r) - E_{nl} \right) \langle Y_{l'm'} | \psi_{nlm} \rangle \\ = \left( -\delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) \langle Y_{l'm'} | P_M(\cos \vartheta) Y_{lm} \rangle + \delta E_{nl} \langle Y_{l'm'} | Y_{lm} \rangle \right) R_{nl}(r). \end{aligned} \quad (2.86)$$

Dabei wurde vorausgesetzt:

1. Das Kohn-Sham-Potential ist sphärisch symmetrisch:  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}(r)$ .
2. Die selbstkonsistente Potentialänderung  $\delta V_{\text{eff}}$  und das externe Störpotential  $\delta V_{\text{ext}}$  besitzen dieselbe Winkelabhängigkeit, d. h. aus  $\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_M \delta V_{\text{ext}}^{(M)}(r) P_M(\cos \vartheta)$  folgt:  $\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_M \delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) P_M(\cos \vartheta)$ .

Beide Annahmen gelten — wie später gezeigt wird — für sphärisch symmetrische Atome, dieses sind Atome mit voll besetzten Elektronenschalen und Atome mit nicht abgeschlossenen Elektronen, bei denen über die magnetische Quantenzahl gemittelt wurde. Letzteres stellt *keine zusätzliche Näherung* dar, vgl. Gl. (2.69).

Werden die Gaunt-Koeffizienten

$$C(M0; lm|l'm') := \langle Y_{l'm'} | P_M(\cos \vartheta) Y_{lm} \rangle \quad (2.87)$$

und die Abkürzung

$$\left( \delta V_{\text{eff}}^{(M)} \right)_{nl} := \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^2(r) \delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) \quad (2.88)$$

eingeführt, so wird mit der Beziehung

$$\begin{aligned}\delta E_{nl} &= \langle \psi_{nlm} | \delta V_{\text{eff}} | \psi_{nlm} \rangle = \left( \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^2(r) \delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) \right) \langle Y_{lm} | P_M(\cos \vartheta) Y_{lm} \rangle \\ &= \left( \delta V_{\text{eff}}^{(M)} \right)_{nl} C(M0; lm|lm)\end{aligned}\quad (2.89)$$

aus Gl. (2.86):

$$\begin{aligned}\left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l'(l'+1)}{2r} + V_{\text{eff}}(r) - E_{nl} \right) \delta R_{nlm, l'm'}(r) \\ = \left( -\delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) + \left( \delta V_{\text{eff}}^{(M)} \right)_{nl} \delta_{l'l'} \delta_{m m'} \right) C(M0; lm|l'm') R_{nl}(r).\end{aligned}\quad (2.90)$$

Für die Gaunt-Koeffizienten gilt:

$$C(M0; lm|l'm') \sim \delta_{m m'}, \quad (2.91a)$$

$$C(M0; lm|l'm') \neq 0 \Leftrightarrow |l - M| \leq l' \leq l + M. \quad (2.91b)$$

Damit bricht die Summe in Gl. (2.84) auf die folgenden Terme zusammen:

$$\delta \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \sum_{l'=|l-M|}^{l+M} \delta R_{nlm, l'm} Y_{l'm}(\vartheta, \varphi), \quad (2.92)$$

und zur Bestimmung der  $\delta R_{nlm, l'm}(r)$  ist folgende Differentialgleichung zu lösen:

$$\begin{aligned}\left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l'(l'+1)}{2r} + V_{\text{eff}}(r) - E_{nl} \right) \delta R_{nlm, l'm}(r) \\ = \left( -\delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) + \left( \delta V_{\text{eff}}^{(M)} \right)_{nl} \delta_{l'l'} \right) C(M0; lm|l'm) R_{nl}(r).\end{aligned}\quad (2.93)$$

Für den Fall  $l = l'$  gilt:

$$\begin{aligned}C(M0; lm|lm) &= \langle Y_{lm} | P_M(\cos \vartheta) Y_{lm} \rangle \\ &= \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi P_M(\cos \vartheta) |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2.\end{aligned}\quad (2.94)$$

$|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2$  ist bezüglich der Inversion gerade,  $P_M(\cos \vartheta)$  ist bezüglich der Inversion gerade, falls  $M$  gerade ist und ungerade, falls  $M$  ungerade ist. Damit gilt für die Gaunt-Koeffizienten:

$$C(M0; lm|lm) = \begin{cases} = 0 & \text{falls } M \text{ ungerade,} \\ \neq 0 & \text{falls } M \text{ gerade.} \end{cases} \quad (2.95)$$

Für ungerades  $M$  und  $l = l'$  verschwindet also die rechte Seite von Gl. (2.93). Die verbleibende homogene Gleichung ist identisch mit der Schrödinger-Gleichung des ungestörten Systems Gl. (2.72), d. h. aus  $M$  ungerade und  $l = l'$  folgt:  $\delta R_{nlm, l'm}(r) = R_{nl}(r)$ . Diese Lösung ist wegen der Orthogonalitätsbedingung  $\langle \delta \psi_{nlm} | \psi_{nlm} \rangle = 0$  in Gl. (2.84) auszuschließen. Für ungerade  $M$ , insbesondere



also für Dipole mit  $M = 1$ , ist Gl. (2.93) nur für  $l \neq l'$  zu lösen, da in diesem Fall der Term mit  $l = l'$  in Gl. (2.84) fehlt. Gl. (2.93) vereinfacht sich dann zu:

$$\left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l'(l'+1)}{2r^2} + V_{\text{eff}}(r) - E_{nl} \right) \delta R_{nlm,l'm}(r) = -\delta V_{\text{eff}}^{(M)} C(M0; lm|l'm) R_{nl}(r). \quad (2.96)$$

Zur Lösung dieser Gleichung bzw. von Gl. (2.93) wird definiert:

$$P_{nl}(r) := r R_{nl}(r) \quad (2.97)$$

und

$$\delta P_{nl,l'}(r) := \frac{r \delta R_{nlm,l'm}(r)}{C(M0; lm|l'm)} \quad \text{falls } C(M0; lm|l'm) \neq 0. \quad (2.98)$$

Dadurch wird die Abhängigkeit der zu lösenden Differentialgleichung von  $m$  eliminiert, da die rechte Seite von Gl. (2.96) unabhängig von  $m$  ist:

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l'(l'+1)}{2r} + \delta V_{\text{eff}}(r) - E_{nl} \right) \delta P_{nl,l'}(r) \\ & = \left( -\delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) + \left( \delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) \right)_{nl} \delta_{ll'} \right) P_{nl}(r). \end{aligned} \quad (2.99)$$

oder falls  $M$  ungerade ist:

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l'(l'+1)}{2r^2} + V_{\text{eff}}(r) - E_{nl} \right) \delta P_{nl,l'}(r) = -\delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) P_{nl}(r). \quad (2.100)$$

Diese Gleichungen sind für gegebene  $V_{\text{eff}}^{(M)}(r)$  und  $\left( \delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) \right)_{nl}$  numerisch zu lösen.

Sind die  $\delta P_{nl,l'}$  bestimmt, können die Änderungen der Wellenfunktionen berechnet werden:

$$\delta \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \sum_{l'=|l-M|}^{l+M} C(M0; lm|l'm) \frac{\delta P_{nl,l'}(r)}{r} Y_{l'm}(\vartheta, \varphi). \quad (2.101)$$

Hieraus ergeben sich die Dichteänderungen zu:

$$\begin{aligned} \delta \rho(\mathbf{r}) &= \delta \left( 2 \sum_{nlm} |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 \right) = 4 \Re e \left( \sum_{nlm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \delta \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \right) \\ &= 4 \Re e \left( \sum_{nl} \sum_{l'=|l-M|}^{l+M} R_{nl}(r) \frac{\delta P_{nl,l'}(r)}{r} \sum_m Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) C(M0; lm|l'm) Y_{l'm}(\vartheta, \varphi) \right). \end{aligned} \quad (2.102)$$

Durch die 2 vor der ersten Summe, wird die Entartung der Spinzustände berücksichtigt. Mit der Beziehung [40]:

$$4 \sum_m Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) C(M0; lm|l'm) Y_{l'm}(\vartheta, \varphi) = D(l, l'; M) P_M(\cos \vartheta) \quad (2.103)$$

gilt für die selbstkonsistente Dichteänderung:

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{r}) &= \left( \sum_{nl} \sum_{l'=|l-M|}^{l+M} D(l, l'; M) R_{nl}(r) \frac{\delta P_{nl, l'}(r)}{r} \right) P_M(\cos\vartheta) \\ &= \delta\rho_M(r) P_M(\cos\vartheta). \end{aligned} \quad (2.104)$$

Die  $\delta\rho_M(r)$  lassen sich durch die  $P_{nl}(r)$  und  $\delta P_{nl, l'}$  ausdrücken:

$$\delta\rho_M(r) = \frac{1}{r^2} \sum_{nl} P_{nl}(r) \left( \sum_{l'=|l-M|}^{l+M} D(l, l'; M) \delta P_{nl, l'}(r) \right). \quad (2.105)$$

Sind die Drehimpulsschale des betrachteten Atoms nur teilweise gefüllt, so können die einzelnen Dichteänderungen mit den relativen Besetzungszahlen  $\frac{w_{nl}}{2(2l+1)}$  gewichtet werden, dabei ist  $w_{nl}$  die Anzahl der Elektronen in der Schale  $nl$ . Aus Gl. (2.105) wird damit:

$$\delta\rho_M(r) = \frac{1}{r^2} \sum_{nl} w_{nl} P_{nl}(r) \left( \sum_{l'=|l-M|}^{l+M} \tilde{D}(l, l'; M) \delta P_{nl, l'}(r) \right). \quad (2.106)$$

mit

$$\tilde{D}(l, l'; M) := \frac{D(l, l'; M)}{2(2l+1)}. \quad (2.107)$$

Schließlich kann noch der Übergang zu Flächendichten erfolgen:

$$\begin{aligned} \delta\sigma_M(r) &= 4\pi r^2 \delta\rho_M(r) \\ &= \sum_{nl} w_{nl} P_{nl}(r) \left( \sum_{l'=|l-M|}^{l+M} \bar{D}(l, l'; M) \delta P_{nl, l'}(r) \right) \end{aligned} \quad (2.108)$$

mit

$$\bar{D}(l, l'; M) := \frac{2\pi D(l, l'; M)}{2l+1}. \quad (2.109)$$

Diese Koeffizienten sind für die  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Orbitale in Tab. 2.1 zusammengestellt.

In zweiten Schritt des Sternheimer-Verfahrens ist die selbstkonsistente Änderung des Kohn-Sham-Potentials in Gl. (2.99) bzw. (2.100)

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (2.110)$$

zu berechnen. Insbesondere ist zu zeigen, daß diese dieselbe Winkelabhängigkeit besitzt wie das externe Potential, dieses ist die zweite der beiden Voraussetzungen, die für die Transformation der störungstheoretischen Ausgangsgleichung (2.82) auf Kugelkoordinaten Gl. (2.86) gemacht wurden, siehe Seite 41.

$l$	$l'$	$M$	$\bar{D}(l, l'; M)$	$l$	$l'$	$M$	$\bar{D}(l, l'; M)$	$l$	$l'$	$M$	$\bar{D}(l, l'; M)$
0	1	1	2	0	2	2	2	0	3	3	2
1	0	1	$\frac{2}{3}$	1	1	2	$\frac{4}{5}$	1	2	3	$\frac{6}{7}$
1	1	1	0	1	2	2	0	1	3	3	0
1	2	1	$\frac{4}{3}$	1	3	2	$\frac{6}{5}$	1	4	3	$\frac{8}{7}$
2	1	1	$\frac{4}{5}$	2	0	2	$\frac{2}{5}$	2	1	3	$\frac{18}{35}$
2	2	1	0	2	1	2	0	2	2	3	0
2	3	1	$\frac{6}{5}$	2	2	2	$\frac{4}{7}$	2	3	3	$\frac{8}{15}$
				2	3	2	0	2	4	3	0
				2	4	2	$\frac{36}{35}$	2	5	3	$\frac{20}{21}$

Tabelle 2.1: Übersicht über die Entwicklungskoeffizienten zur Berechnung der sphärischen Dichtänderungen.

Für die Änderung des Hartree- und des XC-Potentials gilt:

$$\delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \frac{d V_{\text{H}}(\rho)}{d\rho} \delta\rho(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{bzw.} \quad \delta V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{d V_{\text{XC}}(\rho)}{d\rho} \delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.111)$$

Aus Gl. (2.104) folgen die Winkelabhängigkeiten:

$$\delta V_{\text{ext}} = \delta V_{\text{ext}}^{(M)}(r) P_M(\cos\vartheta) \quad (2.112)$$

und

$$\delta V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{d V_{\text{XC}}(\rho)}{d\rho} \delta\rho_M(r) P_M(\cos\vartheta). \quad (2.113)$$

Um die Winkelabhängigkeit der Änderung des Hartree-Potentials zu bestimmen wird die Integration in Gl. (2.111) in Kugelkoordinaten ausgedrückt:

$$\int d^3 r' \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \int_0^\infty dr' 4\pi r'^2 \delta\rho_M(r') \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi d\vartheta' \sin\vartheta' \int_0^{2\pi} d\varphi' \frac{P_M(\cos\vartheta')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (2.114)$$

Es gilt die Identität [41]:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \frac{4\pi}{r_>} \sum_{l,m} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta', \varphi') \quad (2.115)$$

mit

$$r_> := \max(r, r') \quad \text{und} \quad r_< := \min(r, r'). \quad (2.116)$$

Aus der Definition der Kugelflächenfunktionen folgt:

$$P_M(\cos\vartheta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2M+1}} Y_{M0}(\vartheta, \varphi). \quad (2.117)$$

Damit wird aus Gl. (2.114):

$$\begin{aligned}
\int d^3 r \frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \int_0^\infty dr' 4 \pi r'^2 \delta \rho_M(r') \frac{1}{4 \pi} \int_0^\pi d\vartheta' \sin \vartheta' \int_0^{2\pi} d\varphi' \times \\
&\quad \times \frac{4 \pi}{r_{>}} \sum_{l,m} \frac{1}{2l+1} \left( \frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}^*(\vartheta', \varphi') \sqrt{\frac{4 \pi}{2M+1}} Y_{M0}(\vartheta, \varphi) \\
&= \sqrt{\frac{4 \pi}{2M+1}} \sum_{l,m} \frac{Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}{2l+1} \int_0^\infty dr' 4 \pi r'^2 \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \delta \rho_M(r') \times \\
&\quad \times \underbrace{\int_0^\pi d\vartheta' \sin \vartheta' \int_0^{2\pi} d\varphi' Y_{M0}(\vartheta', \varphi') Y_{lm}^*(\vartheta', \varphi')}_{= \delta_{lM} \delta_{m0}} \\
&= \sqrt{\frac{4 \pi}{2M+1}} \frac{Y_{M0}(\vartheta, \varphi)}{2M+1} \int_0^\infty dr' 4 \pi r'^2 \frac{r_{<}^M}{r_{>}^{M+1}} \delta \rho_M(r') \\
&= \frac{1}{2M+1} P_M(\cos \vartheta) \int_0^\infty dr' 4 \pi r'^2 \frac{r_{<}^M}{r_{>}^{M+1}} \delta \rho_M(r'). \tag{2.118}
\end{aligned}$$

Für die Winkelabhängigkeit der Änderung des Hartree-Potentials gilt also:

$$\delta V_H(\mathbf{R}) = \frac{1}{2M+1} \left( \int_0^\infty dr' 4 \pi r'^2 \frac{r_{<}^M}{r_{>}^{M+1}} \rho_M(r') \right) P_M(\cos \vartheta). \tag{2.119}$$

Faßt man diese Ergebnisse zusammen, erhält man die Winkelabhängigkeit der selbstkonsistenten Potentialänderung:

$$\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \delta V_{\text{eff}}^{(M)}(r) P_M(\cos \vartheta). \tag{2.120}$$

## 2.4 Offsite-Ladungsfluktuationen

Als weiteren adiabatischen Freiheitsgrad, neben den in Kap. 2.2 besprochenen, atomaren Ladungsfluktuationen und Dipolen, werden zusätzlich Ladungsfluktuationen betrachtet, die an beliebigen Orten innerhalb der Elementarzelle lokalisiert sind. Die Wahl der Lokalisierungsorte unterliegt nur der Kristallsymmetrie, die erhalten bleiben muß. Diese *Offsite-Ladungsfluktuationen* dienen dazu Kovalenzeffekte der Gitterdynamik zu simulieren.<sup>6</sup> Mit diesen Freiheitsgraden kann die Elektronendichte des Kristalls in der Form

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}, \alpha} \rho_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}) - \sum_{\mathbf{m}, \kappa} L_\kappa^{\mathbf{m}} \rho_\alpha^Q(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\kappa^{\mathbf{m}}) \tag{2.121}$$

<sup>6</sup>Zur Bezeichnungsweise: Wenn im folgenden von *Ladungsfluktuationen* die Rede ist, sind damit die auf den Atomen lokalisierten Onsite-Ladungsfluktuationen gemeint.

geschrieben werden. Dabei sind die atomaren Dichten  $\rho_\alpha$  aus Gl. (2.24) bekannt. Die  $L_\kappa \rho_\kappa^Q(\mathbf{r})$  sind die Offsite-Ladungsfuktuationen mit Amplitude  $L_\kappa$  und Formfaktor  $\rho_\kappa^Q(\mathbf{r})$ . Die  $\kappa$ -Summation in Gl. (2.121) läuft über alle Offsite-Ladungsfuktuationen innerhalb einer Elementarzelle. Wie die auf den atomen lokalisierten Ladungsfuktuationen müssen auch die Formfaktoren der Offsite-Ladungsfuktuationen die Normierungsbedingung

$$\int d^3r \rho_\kappa^Q(\mathbf{r}) = -1 \quad (2.122)$$

erfüllen. Werden Formfaktoren für die Offsite-Ladungsfuktuationen vorgegeben, so können die Parameter für die kurzreichweitigen Kopplungen zwischen diesen Freiheitsgraden und den Ionen bzw. den auf den Atomen lokalisierten Freiheitsgraden prinzipiell mit den in Kap. 2.2 vorgestellten Formalismus bestimmt werden. Da die Wahl des Formfaktors nicht im Rahmen eines Modells festgelegt werden kann (Möglichkeiten sind z. B. Gauß-Funktionen, deren Abklingkonstanten noch festzulegen wären, oder Wasserstoff-1s-Wellenfunktionen), werden die kurzreichweitigen Anteile der Kopplungen zwischen den Offsite-Fluktuationen als Parameter aufgefaßt und direkt vorgegeben. Die kurzreichweitigen potentiellen Anteile der Kopplungen der Offsite-Ladungsfuktuationen untereinander und zu den anderen adiabatischen Freiheitsgraden werden vernachlässigt. Der kinetische Anteil dieser Kopplung wird im Rahmen eines Modells für die Polarisierbarkeit behandelt, welches in Kap. 2.5 beschrieben wird. Nach diesen Überlegungen gilt also für die Kopplung zwischen den Offsite-Ladungsfuktuationen untereinander:

$$C_{\kappa \kappa'}^{QQ \mathbf{m} \mathbf{n}} = \overline{C}_{\kappa \kappa'}^{QQ \mathbf{m} \mathbf{n}} = \frac{1}{|\mathbf{R}_\kappa^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\kappa'}^{\mathbf{m}}|}. \quad (2.123)$$

Für die Kopplungen zwischen den Onsite- und Offsite-Ladungsfuktuationen gilt:

$$C_{\kappa \lambda}^{QL \mathbf{m} \mathbf{n}} = \overline{C}_{\kappa \lambda}^{QL \mathbf{m} \mathbf{n}} = \frac{1}{|\mathbf{R}_\kappa^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}|}. \quad (2.124)$$

Dabei gibt  $\alpha$  das Untergitter an, auf dem die Onsite-Ladungsfuktuation  $\lambda$  lokalisiert ist. Die Kopplungen zwischen den Offsite-Ladungsfuktuationen und den Dipolfreiheitsgraden ist durch

$$C_{\kappa \beta}^{QD \mathbf{m} \mathbf{n}} = \overline{C}_{\kappa \beta}^{QD \mathbf{m} \mathbf{n}} = -\frac{R_i^{\kappa \mathbf{m}} - R_i^{\beta \mathbf{n}}}{|\mathbf{R}_\kappa^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}|^3} \quad (2.125)$$

gegeben. Die Berechnung dieser Größen erfolgt analog zur Berechnung der Kopplungen der Onsite-Freiheitsgrade untereinander. Die Kopplungen zwischen der Offsite-Freiheitsgraden und den Ionen sind zunächst einmal durch

$$B_{\beta \kappa}^{Q \mathbf{nm}} = \tilde{B}_{\beta \kappa}^{Q \mathbf{nm}} + \overline{B}_{\beta \kappa}^{Q \mathbf{nm}} \quad (2.126)$$

gegeben. Für den kurzreichweitigen Anteil  $\tilde{B}_{\beta \kappa}^{Q \mathbf{nm}}$  gilt die Abhängigkeit:

$$\tilde{B}_{\beta \kappa}^{Q \mathbf{nm}} = b_{\beta \kappa}^Q (|\mathbf{R}_\kappa^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}|) \frac{R_i^{\kappa \mathbf{m}} - R_i^{\beta \mathbf{n}}}{|\mathbf{R}_\kappa^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}|}. \quad (2.127)$$

Die nur vom Abstand zwischen Freiheitsgrad  $\kappa$  und Ion  $\beta$  abhängenden Parameter  $b_{\beta \kappa}^Q$  werden als frei wählbar aufgefaßt; die langreichweitige Kopplungen können dagegen direkt angegeben werden:

$$\overline{B}_{\beta \kappa}^{Q \mathbf{nm}} = Z_\beta \frac{R_i^{\kappa \mathbf{m}} - R_i^{\beta \mathbf{n}}}{|\mathbf{R}_\kappa^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}}|^3}. \quad (2.128)$$

Da bei einer gleichmäßigen Auslenkung aller Ionen die Lokalisierungsorte der Offsite-Ladungsfluktuationen nicht mitverschoben werden, kann die Summenregel (2.14) nicht über die Translationsinvarianz bestimmt werden. Die Größe

$$\overset{\circ}{B}_{\kappa,i}^Q := \sum_{\mathbf{n},\beta} B_{\kappa\beta}^{Q\mathbf{n}} \quad (2.129)$$

ist von Null verschieden und gibt die „Kraft“ auf die Offsite-Ladungsfluktuation an, wenn alle Ionen gleichmäßig ausgelenkt werden. Durch Einführen zusätzlicher Parameter kann nun die Summenregel (2.14) erfüllt werden. Offensichtlich gilt:

$$\sum_{\mathbf{n},\beta} B_{\kappa\beta}^{Q\mathbf{n}} - \overset{\circ}{B}_{\kappa,i}^Q = 0. \quad (2.130)$$

Die Definition

$$B'_{\kappa\beta}^{Q\mathbf{n}} := B_{\kappa\beta}^{Q\mathbf{n}} - a_{\kappa\beta}^{0\mathbf{n}} \overset{\circ}{B}_{\kappa,i}^Q \quad (2.131)$$

mit der Bedingung für die Koeffizienten  $a_{\kappa\beta}^{0\mathbf{n}}$ :

$$\sum_{\mathbf{n},\beta} a_{\kappa\beta}^{0\mathbf{n}} = 1 \quad (2.132)$$

liefert eine Größe, die der geforderten Translationsinvarianz genügt.

Als letzte Größe sind die Onsite-Terme für die Offsite-Ladungsfluktuationen festzulegen. Da keine Formfaktoren im Rahmen eines Modells festgelegt werden können, scheidet eine Berechnung dieser Größe nach den Gln. (2.59) bzw. (2.60) aus. Daher wird diese Größe, wie der kurzreichweitige Anteil der Freiheitsgrad-Ion-Kopplung, als frei wählbarer Parameter aufgefaßt.

## 2.5 Berechnung und Modellierung der Polarisierbarkeiten

In Kap. 2.1 wurde die Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung  $\mathbf{C}$  in einen kinetischen Anteil  $\mathbf{C}_{\text{kin}}$  und einen potentiellen Anteil  $\tilde{\mathbf{V}}$  aufgespalten. In Kap. 2.2 wurde nur der potentielle Anteil  $\tilde{\mathbf{V}}$  dieser Kopplung bestimmt. Der kinetische Anteil wurde mit der inversen Polarisierbarkeit identifiziert:  $\mathbf{C}^{\text{kin}} = \mathbf{\Pi}^{-1}$ :

$$\mathbf{C} = \mathbf{\Pi}^{-1} + \tilde{\mathbf{V}} \quad (2.133)$$

Hieraus bestimmt sich die zur Berechnung der dynamischen Matrix benötigte Inverse zu:

$$\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{\Pi} \left( \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}}\mathbf{\Pi} \right)^{-1}. \quad (2.134)$$

In Kap. 1.4 wurde gezeigt, daß das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten der Polarisierbarkeit das langwellige Verhalten der dynamischen Matrix bestimmt. Aus diesem Grund sollte die Thomas-Fermi-Näherung, mit der der kinetische Anteil der Kopplungsmatrizen  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  bestimmt wurde, nach Möglichkeit zur Berechnung des kinetischen Anteils der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung nicht verwendet werden. Insbesondere führt diese Näherung für den kinetischen Anteil der Ladungsfluktuations-Ladungsfluktuations-Kopplung grundsätzlich zu einem metallischem Verhalten der dynamischen Matrix.

Im folgenden wird gezeigt, wie sich die Polarisierbarkeiten für die hier diskutierten Freiheitsgrade berechnen lassen. Dazu werden die Freiheitsgrade so sortiert, daß die Polarisierbarkeitsmatrix folgende Struktur hat:

$$\mathbf{\Pi} = \begin{pmatrix} \mathbf{\Pi}_{LF,LF} & \mathbf{\Pi}_{LF,D} \\ \mathbf{\Pi}_{D,LF} & \mathbf{\Pi}_{D,D} \end{pmatrix}. \quad (2.135)$$

$LF$  bezeichnet die Ladungsfluktuationen<sup>7</sup> und  $D$  die Dipolfreiheitsgrade. Für die übrigen Matrizen, die bei der Berechnung der dynamischen Matrix im Rahmen des Konzeptes der adiabatischen Freiheitsgraden auftreten, kann eine analoge Darstellung durch Blockmatrizen gefunden werden, so daß sich analog zu Gl. (2.10) schreiben läßt:

$$\mathbf{t} = \mathbf{A} - (\mathbf{B}_{LF}^T, \mathbf{B}_D^T) \begin{pmatrix} \mathbf{C}_{LF,LF} & \mathbf{C}_{LF,D} \\ \mathbf{C}_{D,LF} & \mathbf{C}_{D,D} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{B}_{LF} \\ \mathbf{B}_D \end{pmatrix}. \quad (2.136)$$

Da der kinetische Anteil der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung mit der inversen Polarisierbarkeit identifiziert wurde, gilt die Zuordnung

$$\mathbf{\Pi}^{-1} = \begin{pmatrix} (\mathbf{\Pi}^{-1})_{LF,LF} & (\mathbf{\Pi}^{-1})_{LF,D} \\ (\mathbf{\Pi}^{-1})_{D,LF} & (\mathbf{\Pi}^{-1})_{D,D} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{C}_{LF,LF}^{\text{kin}} & \mathbf{C}_{LF,D}^{\text{kin}} \\ \mathbf{C}_{D,LF}^{\text{kin}} & \mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}} \end{pmatrix} = \mathbf{C}^{\text{kin}}. \quad (2.137)$$

Es sei an dieser Stelle darauf hin gewiesen, daß i. a.

$$(\mathbf{\Pi}^{-1})_{LF,LF} \neq (\mathbf{\Pi}_{LF,LF})^{-1} \quad (2.138)$$

gilt. Mit der linken Seite dieser Ungleichung ist der LF-LF-Block der inversen Polarisierbarkeitsmatrix  $\mathbf{\Pi}^{-1}$  gemeint, wohingegen der Ausdruck auf der rechten Seite das Inverse des LF-LF-Blocks der Polarisierbarkeitsmatrix  $\mathbf{\Pi}$  bezeichnet.

Von den Matrizen  $\mathbf{\Pi}$  und  $\mathbf{C}^{\text{kin}}$  können die einzelnen Blöcke getrennt berechnet werden. Die Matrix  $\mathbf{\Pi}_{LF,LF}$  läßt sich für den Fall, daß nur Onsite-Ladungsfluktuationen betrachtet werden, näherungsweise aus einer Tight-Binding-Bandstruktur berechnen. Die Diagonale der Matrix  $\mathbf{\Pi}_{D,D}$  kann mit Hilfe des modifizierten Sternheimer-Verfahrens bestimmt werden. Die Matrizen  $\mathbf{C}_{LF,D}^{\text{kin}}$  und die Nebendiagonalen der Matrix  $\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}}$  werden in der Thomas-Fermi-Näherung berechnet. Letztere sei mit  $\tilde{\mathbf{C}}_{D,D}^{\text{kin}}$  bezeichnet. Die Matrix  $\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}}$  berechnet sich demnach zu:

$$\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}} = \tilde{\mathbf{C}}_{D,D}^{\text{kin}} + (\mathbf{\Pi}_{D,D})^{-1}. \quad (2.139)$$

Damit sind die Blöcke  $\mathbf{C}_{D,LF}^{\text{kin}}$ ,  $\mathbf{C}_{LF,D}^{\text{kin}}$  und  $\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}}$  bekannt. Mit Hilfe der Inversionsformel für Blockmatrizen können die fehlenden Blöcke berechnet werden [14]:

Sei  $\mathbf{M}$  eine invertierbare Matrix der Form

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{P} & \mathbf{Q} \\ \mathbf{R} & \mathbf{S} \end{pmatrix}, \quad (2.140)$$

so ist die dazu inverse Matrix  $\mathbf{M}^{-1}$  durch

$$\mathbf{M}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{W} & \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} & \mathbf{Z} \end{pmatrix} \quad (2.141)$$

<sup>7</sup>Die Bezeichnung  $LF$  faßt hier die Onsite- und Offsite-Ladungsfluktuationen zusammen. Eine Unterscheidung ist erst bei der konkreten Berechnung der Polarisierbarkeitsmatrix erforderlich.

gegeben. Dabei berechnen sich die einzelnen Blöcke gemäß:

$$\mathbf{W} := (\mathbf{P} - \mathbf{Q} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{R})^{-1}, \quad (2.142a)$$

$$\mathbf{X} := -\mathbf{W} \mathbf{Q} \mathbf{S}^{-1}, \quad (2.142b)$$

$$\mathbf{Y} := -\mathbf{S}^{-1} \mathbf{R} \mathbf{W} \quad (2.142c)$$

und

$$\mathbf{Z} = \mathbf{S}^{-1} + \mathbf{Y} \underbrace{(\mathbf{P} - \mathbf{Q} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{R})}_{=\mathbf{W}^{-1}} \mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1} + \mathbf{S}^{-1} \mathbf{R} \mathbf{W} \mathbf{Q} \mathbf{S}^{-1} \quad (2.142d)$$

Sind die Größen  $\mathbf{\Pi}_{LF,LF}$ ,  $\mathbf{C}_{D,LF}^{\text{kin}}$ ,  $\mathbf{C}_{LF,D}^{\text{kin}}$  und  $\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}}$  bekannt, so lassen sich mit Hilfe der Identifizierungen  $\mathbf{W} \hat{=} \mathbf{\Pi}_{LF,LF}$ ,  $\mathbf{Q} \hat{=} \mathbf{C}_{D,LF}^{\text{kin}}$ ,  $\mathbf{R} \hat{=} \mathbf{C}_{LF,D}^{\text{kin}}$  und  $\mathbf{S} \hat{=} \mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}}$  die vollständigen Matrizen  $\mathbf{\Pi}$  ( $\hat{=} \mathbf{M}^{-1}$ ) bzw.  $\mathbf{C}^{\text{kin}}$  ( $\hat{=} \mathbf{M}$ ) bestimmen. Die fehlenden Blöcke der Matrix  $\mathbf{\Pi}$  ergeben sich durch Auswerten der Gln (2.142a – c):

$$\mathbf{\Pi}_{LF,D} = -\mathbf{\Pi}_{LF,LF} \mathbf{C}_{LF,D}^{\text{kin}} (\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}})^{-1}, \quad (2.143a)$$

$$\mathbf{\Pi}_{D,LF} = -(\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}})^{-1} \mathbf{C}_{D,LF}^{\text{kin}} \mathbf{\Pi}_{LF,LF} \quad (2.143b)$$

und

$$\mathbf{\Pi}_{D,D} = (\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}})^{-1} + (\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}})^{-1} \mathbf{C}_{D,LF}^{\text{kin}} \mathbf{\Pi}_{LF,LF} \mathbf{C}_{LF,D}^{\text{kin}} (\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}})^{-1}. \quad (2.143c)$$

Alternativ kann auch zuerst die Größe  $\mathbf{C}^{\text{kin}}$  bestimmt werden; der fehlende Block  $\mathbf{C}_{LF,LF}^{\text{kin}}$  kann durch Auflösen von Gl. (2.142d) nach  $\mathbf{Q}$  bestimmt werden, dies ergibt:

$$\mathbf{C}_{LF,LF}^{\text{kin}} = (\mathbf{\Pi}_{LF,LF})^{-1} + \mathbf{C}_{LF,D}^{\text{kin}} (\mathbf{C}_{D,D}^{\text{kin}})^{-1} \mathbf{C}_{D,LF}^{\text{kin}}. \quad (2.144)$$

Damit ist die gesuchte Größe  $\mathbf{C}^{\text{kin}} = \mathbf{\Pi}^{-1}$  bekannt, deren Invertierung liefert die in Gl. (2.134) benötigte Polarisierbarkeitsmatrix  $\mathbf{\Pi}$ .<sup>8</sup>

Nach dem Auswerten von Gl. (2.144) kann die vollständige Matrix der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung berechnet:

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^{\text{kin}} + \tilde{\mathbf{V}},$$

werden, die zur Berechnung der dynamischen Matrix benötigt wird, Gl. (2.136). Diese Vorgehensweise ist ungeschickt, da zur Berechnung der dielektrischen Eigenschaften die dielektrische Funktion

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}} \mathbf{\Pi}$$

benötigt wird, welche die Kenntnis der Polarisierbarkeitsmatrix erfordert.

In Anh. B wird gezeigt, wie der Anteil der Polarisierbarkeit für die Onsite-Ladungsfluktuationen aus einer Tight-Binding-Bandstruktur berechnet werden kann. Für die einzelnen Matrixelemente gilt [15]:

$$\Pi_{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q}) = -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k},n,n'} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'} - f_{\mathbf{k},n}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'} - \varepsilon_{\mathbf{k},n}} (F_{\kappa}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, n, \mathbf{k} + \mathbf{q}, n')) (F_{\kappa'}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, n, \mathbf{k} + \mathbf{q}, n'))^* \quad (2.145)$$

<sup>8</sup>Beide Verfahren unterscheiden sich bezüglich ihrer numerischen Eigenschaften. Die Berechnung der Polarisierbarkeitsmatrix nach Gl. (2.144) ist schneller, kann aber bei Isolatoren, für deren Polarisierbarkeitsmatrix die Summenregel Gl. (2.147) gilt, zu numerischen Instabilitäten führen.



mit

$$F_{\kappa}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, n, \mathbf{k} + \mathbf{q}, n') := \sum_{\mu \in \kappa} c_{\mu, n}^*(\mathbf{k}) c_{\mu, n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}). \quad (2.146)$$

Die  $F_{\kappa}^{\text{eff}}$  fassen die Tight-Binding-Funktionen zu effektiven Orbitalen zusammen, die den atomaren Orbitalen entsprechen, auf denen die Ladungsfluktuationen lokalisiert sind.

Anhand des langwelligen Limes kann eindeutig zwischen der Polarisierbarkeit eines Metalls und der eines Isolators unterschieden werden. Es gilt [15]:

$$\sum_{\kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \begin{cases} Z_{\kappa}(E_F) & \text{für ein Metall,} \\ \mathcal{O}(q) & \text{für einen Isolator.} \end{cases} \quad (2.147)$$

Dabei ist  $Z_{\kappa}(E_F)$  die Zustandsdichte des Orbitals  $\kappa$  an der Fermi-Energie  $E_F$ . Bei der Summation über alle Matrixelemente gilt:

$$\sum_{\kappa, \kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \begin{cases} Z(E_F) & \text{für ein Metall,} \\ \mathcal{O}(q^2) & \text{für einen Isolator.} \end{cases} \quad (2.148)$$

D. h. für ein Metall liefert die Summe über alle Elemente der Polarisierbarkeit die Gesamtzustandsdichte  $Z(E_F)$  am Fermi-Niveau.

Die Berechnung der Polarisierbarkeit ist sehr aufwendig, so daß ohne eine geeignete Modellierung die Berechnung z. B. von phononischen Zustandsdichten nicht möglich ist. Weiterhin eröffnet eine Modellierung der Ladungsfluktuationenpolarisierbarkeit eine einfache Möglichkeit die Polarisierbarkeit für die Offsite-Ladungsfluktuationen incl. der Kopplungen zwischen Onsite- und Offsite-Ladungsfluktuationen in den hier vorgestellten Formalismus zu integrieren [42]. Ausgangspunkt für ein Modell ist die Ortsdarstellung der Polarisierbarkeit in der Form  $\Pi_{\kappa\kappa'}^{\mathbf{m}\mathbf{n}}$ . Daraus ergibt sich die Polarisierbarkeit im Fourierraum zu:

$$\Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{n}} \Pi_{\kappa\kappa'}^{\mathbf{0}\mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\kappa'}^{\mathbf{m}} - \tau_{\kappa})}. \quad (2.149)$$

Aus der Summenregel (2.147) folgt damit:

$$\sum_{\kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{n}, \kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}^{\mathbf{0}\mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\kappa'}^{\mathbf{m}} - \tau_{\kappa})} = \sum_{\mathbf{n}, \kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}^{\mathbf{0}\mathbf{n}}. \quad (2.150)$$

Dieses führt auf die Summenregel

$$\sum_{\mathbf{n}, \kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}^{\mathbf{0}\mathbf{n}} = \begin{cases} Z_{\kappa}(E_F) & \text{für ein Metall,} \\ 0 & \text{für einen Isolator.} \end{cases} \quad (2.151)$$

Diese Summenregeln stellen Einschränkungen für die Größen  $\Pi_{\kappa\kappa'}^{\mathbf{m}\mathbf{n}}$  dar. Durch die Vorgabe von Werten für diese Größen in der Form

$$\Pi_{\kappa\kappa'}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} = \Pi_{\kappa\kappa'}^{\text{Mod}}(|\mathbf{R}_{\kappa}^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\kappa'}^{\mathbf{n}}|), \quad (2.152)$$

unter Beachtung der Summenregel (2.151) und der Einschränkung auf wenige Nachbarordnungen läßt sich die Ladungsfluktuationen polarisierbarkeit modellieren. Dabei ist es unerheblich, ob der Freiheitsgrad  $\kappa$  eine Onsite- oder eine Offsite-Ladungsfluktuation repräsentiert. Beide Freiheitsgrade können im Rahmen des hier vorgestellten Modells äquivalent behandelt werden.

Die Dipolpolarisierbarkeit gibt (im Rahmen einer linearen Theorie) das Verhältnis zwischen dem atomaren Teilchendipolmoment  $\mathbf{p}_\alpha$  und dem äußeren Feld  $\mathcal{E}$  an, welches dieses Dipolmoment induziert:

$$\mathbf{p} = -\pi^D \mathcal{E} \quad (2.153)$$

Das Minuszeichen resultiert daher, daß hier die Verschiebung von Elektronen in einem äußeren Feld betrachtet wird, diese haben die Ladung  $-1$ . Ist  $\mathcal{E}$  ein homogenes elektrisches Feld, so erzeugt dieses das Potential

$$\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\mathcal{E} r \cos \vartheta, \quad (2.154)$$

vgl. Gl. (2.80). Das Dipolmoment der durch dieses Feld induzierten Dichteänderung  $\delta\rho^D(\mathbf{r})$  ist durch

$$\mathbf{p} := - \int d^3r \mathbf{r} \delta\rho^D(\mathbf{r}). \quad (2.155)$$

gegeben Die durch das homogene elektrische Feld  $\mathcal{E}$  hervorgerufene Dichteänderung eines sphärisch symmetrischen Atoms liefert die selbstkonsistente Lösung von Gl. (2.106):

$$\delta\rho^D(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \cos \vartheta \delta\rho_M(r). \quad (2.156)$$

Da  $\mathbf{p}$  antiparallel zum Feld  $\mathcal{E}$  ist, ist die Polarisierbarkeitsmatrix  $\pi^D$  diagonal. Weiterhin folgt aus der sphärischen Symmetrie des ungestörten Atoms, daß alle Diagonalelemente gleich sind. Diese lassen sich dadurch bestimmen, daß das elektrische Feld  $\mathcal{E}$  parallel zu  $z$ -Achse gewählt wird:  $\mathcal{E} = (0, 0, \mathcal{E}_z)$ . Damit kann aus Gl. (2.153) die Dipolpolarisierbarkeit zu

$$\pi^D = -\frac{p_z}{\mathcal{E}_z} \quad (2.157)$$

bestimmt werden.

Der Ladungsfluktuationen-Dipol-Anteil der Polarisierbarkeit wird in der Thomas-Fermi-Näherung berechnet:

$$C_{\text{LD}}^{\text{kin}} \frac{\mathbf{m} \mathbf{n}}{\lambda \beta_j} := \frac{\partial^2 G_{\alpha\beta}^{\text{kin}}}{\partial Q_\lambda^{\mathbf{m}} \partial p_\beta^{\mathbf{n}}} = \int d^3r \rho_\lambda^{\text{LF}}(\mathbf{r}) \hat{r}_i \rho_\beta^D(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \mu_{\text{kin}}^{(2)}(\rho_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r})). \quad (2.158)$$

$\mathbf{R}$  ist der Abstandsvektor der beiden Atome, auf denen die betrachteten Freiheitsgrade lokalisiert sind:

$$\mathbf{R} := \mathbf{R}_\alpha^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}}.$$

Dabei wurde angenommen, daß der Ladungsfluktuationenfreiheitsgrad  $\lambda$  auf dem Untergitter  $\alpha$  lokalisiert ist. Die Funktion  $\mu_{\text{kin}}^{(2)}(\rho)$  ist definiert durch:

$$\mu_{\text{kin}}^{(2)}(\rho) := 2 \frac{d \varepsilon_{\text{kin}}(\rho)}{d\rho} + \rho \frac{d^2 \varepsilon_{\text{kin}}(\rho)}{d\rho^2} = \frac{(3 \pi^2)^{\frac{2}{3}}}{3 \rho^{\frac{1}{3}}}. \quad (2.159)$$

Im letzten Schritt ist die Definition der Dichte der kinetischen Energie, Gl. (2.38), benutzt worden.

## Kapitel 3

# Kristallstrukturen ausgewählter Hochtemperatur-Supraleiter

Charakteristisch für die Hochtemperatursupraleiter ist eine Schichtstruktur, bei der sich Schichten aus einer oder mehreren CuO-Ebenen mit ionischen Schichten abwechseln. Die chemischen Bindungen innerhalb der CuO-Ebene haben metallisch-kovalenten-ionischen Charakter, während die Bindungen innerhalb der ionischen Schichten und zwischen diesen und den CuO-Schichten dominant ionischen Charakter haben. Durch diese Schichtstruktur sind auch die elektronischen Eigenschaften der HTSL stark anisotrop. So ist z. B. für normalleitendes  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, T > T_c$ ) der spezifische elektrische Widerstand  $\rho_{ab}$  parallel zu den CuO-Ebenen ungefähr einen Faktor 100 kleiner als senkrecht zu diesen Ebenen. In den Bismuth-Kupraten ist die Anisotropie des elektrischen Widerstandes noch größer  $\rho_{ab}/\rho_c \approx 10^{-5}$ . Eine Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Abstände der CuO-Schichten in diesen Materialien. In den Bi-HTSL beträgt der Abstand der CuO-Schichten ca. 12 Å in  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  dagegen 6.5 Å [43]. Die Anisotropie der Hochtemperatur-Supraleiter zeigt sich auch in den quasi zweidimensionalen elektronischen Bandstrukturen [44, 45].

Ähnlich wie die Perowskiten, mit denen die Hochtemperatur-Supraleiter strukturell verwandt sind, gibt es eine Vielzahl von Phasenübergängen. So ist z. B. undotiertes, stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ein antiferromagnetischer ionischer Isolator. Erst durch Dotieren mit Erdalkaliatomen entsprechend der Formel  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), wird diese Substanz metallisch und durch Abkühlen schließlich supraleitend. Durch das Dotieren werden weitere strukturelle Phasenübergänge induziert.

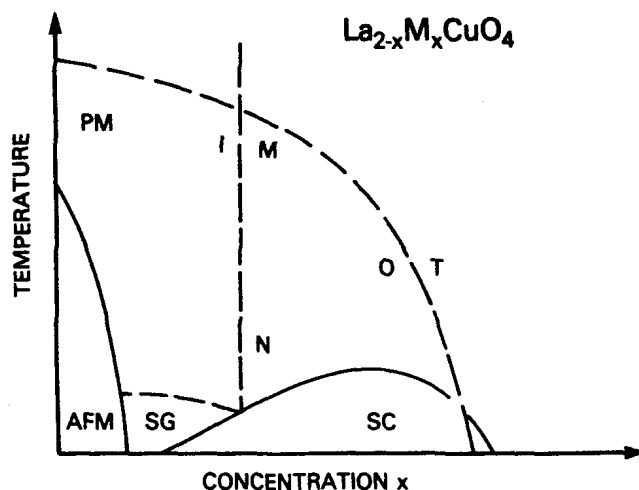


Abbildung 3.1: Schematisches Phasendiagramm für  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ . Es zeigt die in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierung auftretenden Phasenübergänge. Es bedeuten: AFM antiferromagnetisch, PM: paramagnetisch, I: Isolator, M: Metall, SG: Spin-Glas, N: normalleitend, SC: supraleitend, T: tetragonal, O: orthorhombisch. Aus [45].

Abb. 3.1 zeigt das schematische Phasendiagramm, für  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ , welches ihn ähnlicher Form für alle Supraleiter Gültigkeit hat.

Ein generelles Problem bei den (dotierten) HTSL stellen die i. a. sehr komplexen Kristallstrukturen dar. So ist es praktisch nicht möglich exakt stöchiometrische Verbindungen herzustellen. Diese sind in der Regel antiferromagnetische ionische Isolatoren, die erst durch Dotieren metallisch bzw. supraleitend werden. So werden häufig Überstrukturen oder die Besetzung von Zwischengitterplätzen beobachtet. Vor diesem Hintergrund sind die hier vorgestellten Kristallstrukturen als idealisiert zu betrachten. Eine Übersicht über die Kristallstrukturen der verschiedenen Hochtemperatursupraleiter gibt z. B. Hazen [46].

### 3.1 $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Die La-Verbindungen waren die ersten Kuprate, bei denen die Supraleitung entdeckt wurde [1]. Und obwohl inzwischen Supraleiter mit deutlich höheren Sprungtemperaturen bekannt sind, hat  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  weiterhin eine wichtige Bedeutung, da die tetragonale Hochtemperaturphase verglichen mit anderen HTSL eine relativ einfache Kristallstruktur besitzt. Weiterhin kann diese Substanz in stöchiometrischer Form hergestellt werden, was insbesondere für experimentelle Untersuchungen von großer Wichtigkeit ist. Wird ein Teil der La-Ionen durch Erdalkali-Atome ersetzt,  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{M} = \text{Sr}$ ,

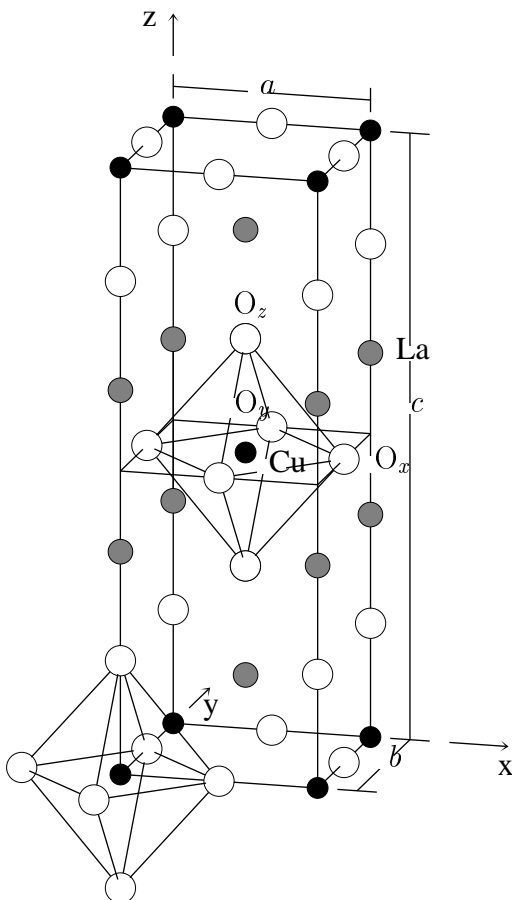


Abbildung 3.2: Elementarzelle von tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

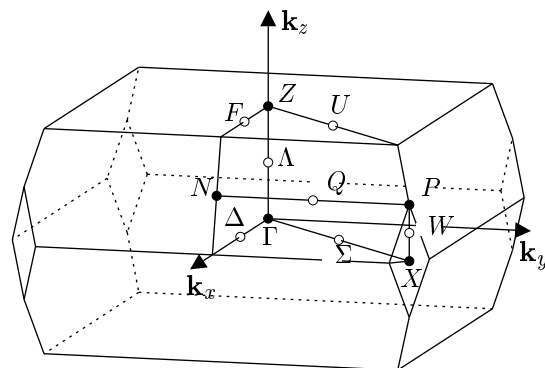


Abbildung 3.3: Brillouinzone von tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die Koordinaten der Hochsymmetriepunkte lauten:  $\Gamma : (0, 0, 0)$ ,  $Z : (0, 0, \frac{2\pi}{c})$ ,  $X : (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ ,  $N : (\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{c})$  und  $P : (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c})$ .

	Cu	O <sub>x</sub>	O <sub>y</sub>	O <sub>z</sub> <sup>1</sup>	O <sub>z</sub> <sup>2</sup>	La <sup>1</sup>	La <sup>2</sup>
$t_x$	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$t_y$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$t_z$	0	0	0	$z(\text{O}_z)$	$-z(\text{O}_z)$	$z(\text{La})$	$-z(\text{La})$

Tabelle 3.1: Interne Lagen der Atome in der Hochtemperaturphase von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die  $t_i$  sind in Bruchteilen der Gitterkonstanten  $a$  bzw.  $c$  angegeben. Die absoluten Atompositionen sind durch  $\tau = (t_x a, t_y b, t_z c)$  gegeben. Die experimentellen Werte lauten  $a = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.24 \text{ \AA}$ ,  $\frac{c}{a} = 3.475$  und  $z(\text{O}_z) = 0.182$ ,  $z(\text{La}) = 0.138$  [48].

Ba), so setzt ab einer Konzentration von  $x \approx 0.07$  die Supraleitung ein. Im Bereich  $0.1 \leq x \leq 0.13$  liegt die Sprungtemperatur konstant bei ca. 28 K. Die höchste Sprungtemperatur mit  $T_c = 35 \text{ K}$  wird für  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  erreicht. Eine weitere Erhöhung der Dotierung führt wieder zu einer Abnahme der Sprungtemperatur und für  $x > 0.25$  liegt ein normalleitendes Metall vor [47]. Für Konzentrationen von  $x < x_{\text{opt}} = 0.15$  spricht man von unterdotiertem und für  $x > x_{\text{opt}}$  von überdotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Bei hohen Temperaturen liegt  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  in einer tetragonal-innenzentrierten Struktur vor (Raumgruppe  $I4/mmm$ , HTT-Struktur; HTT: *high temperature tetragonal*), deren Strukturdaten sind in Tab. 3.1 zusammengestellt. Die Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen die Elementarzelle und die zugehörige Brillouin-Zone. In der Elementarzelle sind die CuO-Ebenen zu erkennen, die von einer ionischen Schicht, die aus zwei LaO-Ebenen besteht, getrennt werden. Weiterhin sind in Abb. 3.2 die CuO-Oktaeder eingezeichnet, die ein Charakteristikum dieser Substanz darstellen.

Beim Abkühlen geht  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in eine einseitig-flächenzentrierte orthorhombische Kristallstruktur (Raumgruppe  $Abma$ , LTO-Struktur; LTT: *low temperature orthorhombic*) mit 14 Atomen je Elementarzelle über. Dieser Phasenübergang ist im wesentlichen durch ein Verkippen der Sauerstoff-Oktaeder um die tetragonale  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Achse gekennzeichnet. Die Elementarzelle und die Brillouin-Zone dieser Struktur sind in den Abbildungen 3.4 und 3.5 dargestellt.

	Cu <sup>1</sup>	O <sub>xy</sub> <sup>1</sup>	O <sub>xy</sub> <sup>2</sup>	O <sub>z</sub> <sup>1</sup>	O <sub>z</sub> <sup>2</sup>	La <sup>1</sup>	La <sup>2</sup>
$t_x$	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$x(\text{O}_z)$	$-x(\text{O}_z)$	$x(\text{La})$	$-x(\text{La})$
$t_y$	0	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$t_z$	0	$z(\text{O}_{xy})$	$z(\text{O}_{xy})$	$z(\text{O}_z)$	$-z(\text{O}_z)$	$z(\text{La})$	$-z(\text{La})$
	Cu <sup>2</sup>	O <sub>xy</sub> <sup>3</sup>	O <sub>xy</sub> <sup>4</sup>	O <sub>z</sub> <sup>3</sup>	O <sub>z</sub> <sup>4</sup>	La <sup>3</sup>	La <sup>4</sup>
$t_x$	0	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} - x(\text{O}_z)$	$\frac{1}{2} + x(\text{O}_z)$	$\frac{1}{2} + x(\text{La})$	$\frac{1}{2} - x(\text{La})$
$t_y$	0	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0
$t_z$	0	$-z(\text{O}_{xy})$	$-z(\text{O}_{xy})$	$z(\text{O}_z)$	$-z(\text{O}_z)$	$z(\text{La})$	$-z(\text{La})$

Tabelle 3.2: Interne Lagen der Atome in der orthorhombischen Tieftemperaturphase von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die  $t_i$  sind in Bruchteilen der Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  angegeben. Experimentelle Werte lauten:  $a = 5.406 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.370 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.15 \text{ \AA}$ ,  $z(\text{O}_{xy}) = 0.007$ ,  $x(\text{O}_z) = -0.031$ ,  $z(\text{O}_z) = 0.187$ ,  $x(\text{La}) = 0.007$  und  $z(\text{La}) = 0.138$  [49]. Die Verkipfungswinkel ergeben sich hieraus zu  $\angle(\text{O}_{xy}) = \angle(\text{O}_z) = 3.90^\circ$ .

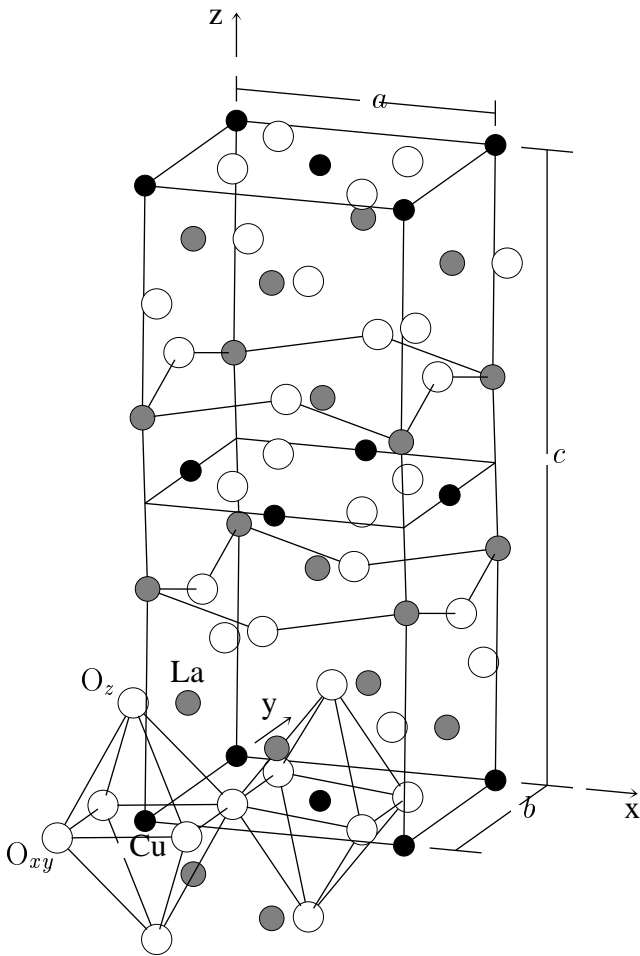


Abbildung 3.4: Elementarzelle der orthorhombischen Tieftemperaturstruktur von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

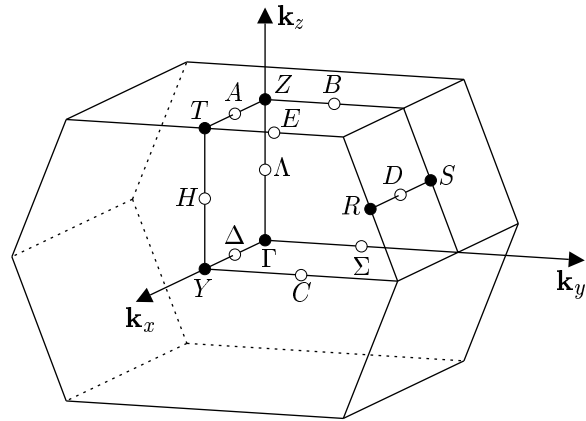


Abbildung 3.5: Brillouinzone von orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die Hochsymmetriepunkte haben die Koordinaten  $\Gamma : (0, 0, 0)$ ,  $Z : (0, 0, \frac{2\pi}{c})$ ,  $Y : (\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ ,  $T : (\frac{\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$ ,  $S : (0, \frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{c})$  und  $R : (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{c})$ .

Auffallend ist dabei, daß es sich bei dem HTT-LTO-Phasenübergang nicht um ein starres Verkippen der Oktaeder handelt. Zusätzlich tritt eine Verzerrung der Oktaeder senkrecht zur Kippachse (kristallographische  $a$ -Richtung) auf. Die Gitterparameter dieser Struktur sind in Tab. 3.2 zusammengestellt. Die Temperatur, bei der dieser strukturelle Phasenübergang auftritt hängt stark von der Dotierung ab. Für undotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  liegt sie bei 530K [50] und nimmt mit zunehmender Dotierung ab [51, 46], siehe auch Abb. 3.1. Bei Sr-Konzentrationen von  $x \gtrsim 0.2$  findet kein HTT-LTO-Übergang mehr statt und  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  liegt im gesamten Temperaturbereich in der tetragonalen Hochtemperaturstruktur vor. Dieses hat allerdings keinen Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften. Eine ausführliche Untersuchung des HTT-LTO-Übergangs von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  in Abhängigkeit der Dotierung und der Temperatur wurde von RADAELLE et al. durchgeführt [47].

Neben diesen beiden Kristallstrukturen wird in Ba-dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  von einer weiteren Tieftemperaturphase berichtet [51, 52]. Für Dotierungen von  $x \approx \frac{1}{8}$  geht  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  in eine tetragonal-primitive Kristallstruktur über (Raumgruppe  $P4_2/ncn$ , LTT-Struktur; LTT: low temperature tetragonal) mit 28 Atomen pro Elementarzelle über. Diese Struktur kann durch ein Verkippen der Sauerstoff-Oktaeder um die tetragonale  $\langle 100 \rangle$ -Achse beschrieben werden. Die LTT-Phase tritt insbesondere dann auf, wenn zusätzlich mit seltenen Erden dotiert wird:  $\text{La}_{2-x-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{CuO}_4$  ( $\text{M}, = \text{Sr}, \text{Ba}$ ,  $\text{N} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Eu}$ ) [53]. Diese Kristallstruktur wird im folgenden nicht näher betrachtet. Für diese Substanzen wird beim Abkühlen die folgende Sequenz von Phasenübergängen beobachtet:

$$\text{HTT } (I4/mmm) \rightarrow \text{LTO } (Abma) \rightarrow \text{LTT } (P4_2/nm).$$

Dabei handelt es sich bei dem ersten Phasenübergang um einen Übergang 2. Ordnung, der zweite Übergang ist dagegen unstetig (Phasenübergang 1. Ordnung).

## 3.2 $\text{La}_2\text{NiO}_4$

Um die Eigenschaften der Hochtemperatur-Supraleiter zu verstehen, ist es wichtig, diese mit anderen Materialien zu vergleichen. Eine wichtige Vergleichsubstanz für die Gitterdynamik ist  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Diese Substanz ist isostrukturell zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Im undotiertem Fall sind beide Substanzen antiferromagnetische Isolatoren. Beide Substanzen unterscheiden sich allerdings in ihrem Verhalten bei Dotierung. Der elektrische Widerstand von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  nimmt mit zunehmender Sr-Konzentration stark ab, aber selbst bei hohen Konzentrationen von  $x \approx 1$  bleibt  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ein Isolator [54].

Für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  werden zwei strukturelle Phasenübergänge beobachtet. Oberhalb von  $T_{S1} = 770$  K liegt eine tetragonal-innenzentrierte Kristallstruktur vor (Raumgruppe  $I4/mmm$ , HTT-Struktur). Deren Gitterparameter sind in Tab. 3.3 zusammengestellt. Auf eine Abbildung der Elementarzelle und der Brillouin-Zone kann verzichtet werden, da diese mit den entsprechenden Abbildungen für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Abb. 3.2 und 3.3 übereinstimmen.

Unterhalb von  $T_{S1}$  liegt eine orthorhombisch einseitig-flächenzentrierte Kristallstruktur vor (Raumgruppe  $Abma$ , LTO-Struktur). Diese Struktur geht bei  $T_{S2} = 80$  K in eine tetragonal-primitive Tieftemperaturstruktur über (Raumgruppe  $P4_2/nm$ , LTT-Struktur). Da diese Strukturen nicht weiter betrachtet werden, wurde auf die Angabe der Gitterparameter verzichtet, diese können z. B. [56] entnommen werden.

Vergleicht man die Kristallstrukturen von  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  und  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , so fallen die Unterschiede in den Gitterkonstanten auf. Die planaren Gitterkonstanten sind in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  um ca. 2% größer als in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Dagegen ist die Gitterkonstante  $c$  in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  um ca. 9% kleiner als in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Dieses läßt auf stärker ionische Bindungen in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  schließen. So sind auch die Tilt-Winkel der CuO- bzw. NiO-Oktaeder in der LTO-Struktur in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  mit ca.  $5^\circ$  bei  $T = 250$  K [56] etwas größer als in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (ca.  $4^\circ$  bei  $T = 295$  K [47]).

In undotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  werden die HTT- und LTO-Strukturen ebenfalls beobachtet, wohingegen die LTT-Struktur im Unterschied zu  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  nur bei dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  auftritt. Durch Dotieren mit Erdalkali-Atomen durch Sauerstoff in der Form  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  treten noch eine Vielzahl von weiteren strukturellen Phasen auf, bei denen z. B. Zwischengitterplätze besetzt werden [56, 57, 58]. Diese strukturelle Vielfalt des La-Ni-O-Systems erschwert die experimentelle Untersuchung erheblich [59].

	Ni	$\text{O}_x$	$\text{O}_y$	$\text{O}_z^1$	$\text{O}_z^2$	$\text{La}^1$	$\text{La}^2$
$t_x$	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$t_y$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$t_z$	0	0	0	$z(\text{O}_z)$	$-z(\text{O}_z)$	$z(\text{La})$	$-z(\text{La})$

Tabelle 3.3: Interne Lagen der Atome in der Hochtemperaturphase von  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Die  $t_i$  sind in Bruchteilen der Gitterkonstanten  $a$  bzw.  $c$  angegeben. Experimentelle Werte lauten  $a = 3.876$  Å,  $c = 12.683$  Å,  $\frac{c}{a} = 3.272$  und  $z(\text{O}_z) = 0.179$ ,  $z(\text{La}) = 0.138$  [55].

Da beim Übergang zwischen der tetragonalen Hochtemperatur-Phase und der orthorhombischen Tieftemperatur-Phase in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  im wesentlichen dieselben Effekte auftreten wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , beschränkt sich die Untersuchung der Gitterdynamik auf die tetragonale Struktur

### 3.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$

Als weitere Klasse der Hochtemperatur-Supraleiter sollen die Bi-Verbindungen betrachtet werden. Diese bilden die für Kuprate typische homologe Reihe der Form  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$  mit  $n = 1, \dots, 4$ . Für  $n \rightarrow \infty$  ergeben sich hieraus die sogenannten *infinite-layer*-Strukturen der Form  $\text{ACuO}_2$ , wobei A ein Erdalkali-Ion ist. Als Abkürzung für die chemische Formel dieser Klasse von Supraleitern haben sich die Bezeichnungen BSCCO oder, wenn ein bestimmter Vertreter dieser Klasse gemeint ist, die Bezeichnung  $\text{Bi}22(n-1)n$  etabliert. Dabei geben die Ziffern die Anzahl der Kationen in der Reihenfolge Bi, Sr, Ca, Cu an. D. h. der Einschichter hat die Kurzbezeichnung Bi2201, der Zweischichter die Abkürzung Bi2212 etc.. Die Sprungtemperatur nimmt zunächst mit der Anzahl der CuO-Ebenen von  $T_c = 9$  K für  $n = 1$  [60] über  $T_c = 80$  K für zwei CuO-Ebenen zu und erreicht innerhalb dieser Materialklasse sein Maximum von  $T_c = 120$  K für den Dreischichter. Die Erweiterung um eine CuO-Ebene führt dann wieder auf eine Abnahme der Sprungtemperatur von  $T_c = 90$  K. Die Bi-Supraleiter werden wegen der schwachen Bindungen zwischen den BiO-Ebenen in vielen technischen Anwendungen eingesetzt. Durch diese schwache Kopplung können durch Walzen die Kristallite innerhalb des polykristallin erzeugten Materials die CuO-Schichten zueinander ausgerichtet werden. Dieses ist erforderlich, da der Stromfluß nur innerhalb der CuO-Schichten stattfindet [61].

Einkristalle dieser Materialklasse können als Reihenschaltung von Josephson-Kontakten aufgefaßt werden, dabei werden die supraleitenden CuO-Schichten durch die isolierenden Bi-Sr-O-Schichten getrennt. Letztere stellen eine Tunnelbarriere für die Cooper-Paare dar. Helm et al. haben gezeigt, daß dieser intrinsische Josephson-Effekt an die Phononen koppelt [62, 63] und damit eine Möglichkeit darstellt, die Frequenzen der LO-Phononen direkt zu bestimmen. Andererseits sind wegen der geringen Oszillatorstärken auch die tiefliegenden TO-Phononen nur schwer durch IR-Messungen zugänglich

Elastische Neutronen- und Röntgenuntersuchungen der Kristallstruktur zeigen für den Ein- und Zweischichter ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  bzw.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ) eine orthorhombische Struktur (Raumgruppe  $Amaa$ ) mit  $18 + 8n$  Atomen je Einheitszelle. Daneben werden Überstrukturen beobachtet, die sich über mehrere Elementarzelle erstrecken [64, 60]. In den meisten theoretischen und experimentellen Untersuchungen der Gitterdynamik der Bi-Kuprate wird die Orthorhombizität vernachlässigt und eine tetragonale Kristallstruktur (Raumgruppe  $I4/mmm$ ) mit  $9 + 4n$  Atomen je Einheitszelle angenommen. Dieses soll auch in der vorliegenden Arbeit geschehen.

Toradi et al. [60] geben die Strukturparameter von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  in der orthorhombischen Kristallstruktur an. In Anlehnung an diese Daten wird die (pseudo-) tetragonale Kristallstruktur bestimmt. Dabei werden für den Zusammenhang zwischen der orthorhombischen und der tetragonalen Struktur dieselben Beziehungen angenommen, wie sie zwischen der LTO- und der HTT-Phase von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  gelten. Insbesondere sind auch hier die Koordinatensysteme, in denen die orthorhombischen und die tetragonale Struktur von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  beschrieben werden um  $45^\circ$  um die gemeinsame  $c$ -Achse gegeneinander gedreht. Daher kann für die Gitterkonstante  $c$  der Wert der orthorhombischen Struktur übernommen werden ( $c_t = c_o$ ). Die planare Gitterkonstante  $a_t$  der tetragonalen Struktur wird gemäß  $a_t := \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2}(a_o + b_o)$  bestimmt. D. h. der Mittelwert der orthorhombischen planaren Gitterkonstanten  $a_o$  und  $b_o$  wird gleich der Diagonalen der tetragonalen Elementarzelle gesetzt. Bei den internen Lagen



sind die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten der Atome durch die Symmetrie der tetragonalen Struktur festgelegt [65]. Dieses gilt auch für die  $z$ -Koordinaten der O1-Atome. Die  $z$ -Koordinaten der übrigen Atome werden aus der orthorhombischen Struktur übernommen. Die Gitterparameter der so erhaltenen tetragonalen Kristallstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  sind in Tab. 3.4 zusammengestellt. Abb. 3.6a zeigt die dazugehörige Elementarzelle.

Für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  geben Tarascon et al. die Gitterparameter für die tetragonale Struktur an [64]. Diese können Tab. 3.5 entnommen werden. Die Elementarzelle von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ist in Abb. 3.6b dargestellt. Die Cu- und O1-Ionen liegen in diesem Material nicht exakt in einer Ebene. Der Abstand zur  $z = 0$ -Ebene, in der die Ca-Ionen liegen, ist für die Cu-Ionen geringfügig größer als für die O1-Ionen. Folgt man den Cu-O1-Bindungen, so ergibt sich eine leichte Wellenlinie („Dimpling“).

	Bi <sup>1</sup>	Bi <sup>2</sup>	Sr <sup>1</sup>	Sr <sup>2</sup>	Cu	
$t_x$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	
$t_y$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	
$t_z$	$z(\text{Bi})$	$-z(\text{Bi})$	$z(\text{Sr})$	$-z(\text{Sr})$	0	
	O1 <sup>1</sup>	O1 <sup>2</sup>	O2 <sup>1</sup>	O2 <sup>2</sup>	O3 <sup>1</sup>	O3 <sup>2</sup>
$t_x$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$t_y$	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$t_z$	0	0	$z(\text{O2})$	$-z(\text{O2})$	$z(\text{O3})$	$-z(\text{O3})$

Tabelle 3.4: Positionen der Atome von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  in einer pseudo-tetragonalen Kristallstruktur. Experimentelle Werte lauten in Anlehnung an [60]:  $a = 3.7957 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.622 \text{ \AA}$ ,  $\frac{c}{a} = 6.4930$ ,  $z(\text{Bi}) = 0.1840$ ,  $z(\text{Sr}) = 0.0710$ ,  $z(\text{O2}) = 0.105$  und  $z(\text{O3}) = 0.186$ .

	Bi <sup>1</sup>	Bi <sup>2</sup>	Sr <sup>1</sup>	Sr <sup>2</sup>	Ca	Cu <sup>1</sup>	Cu <sup>2</sup>	
$t_x$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	
$t_y$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	
$t_z$	$z(\text{Bi})$	$-z(\text{Bi})$	$z(\text{Sr})$	$-z(\text{Sr})$	0	$z(\text{Cu})$	$-z(\text{Cu})$	
	O1 <sup>1</sup>	O1 <sup>2</sup>	O1 <sup>3</sup>	O1 <sup>4</sup>	O2 <sup>1</sup>	O2 <sup>2</sup>	O3 <sup>1</sup>	O3 <sup>2</sup>
$t_x$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$t_y$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$t_z$	$z(\text{O1})$	$-z(\text{O1})$	$z(\text{O1})$	$-z(\text{O1})$	$z(\text{O2})$	$-z(\text{O2})$	$z(\text{O3})$	$-z(\text{O3})$

Tabelle 3.5: Positionen der Atome von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  in der tetragonalen Kristallstruktur. Experimentelle Werte lauten:  $a = 3.814 \text{ \AA}$ ,  $c = 30.52 \text{ \AA}$ ,  $\frac{c}{a} = 8.002$ ,  $z(\text{Bi}) = 0.1978$ ,  $z(\text{Sr}) = 0.1097$ ,  $z(\text{Cu}) = 0.0544$ ,  $z(\text{O1}) = 0.054$ ,  $z(\text{O2}) = 0.125$  und  $z(\text{O3}) = 0.205$  [64].

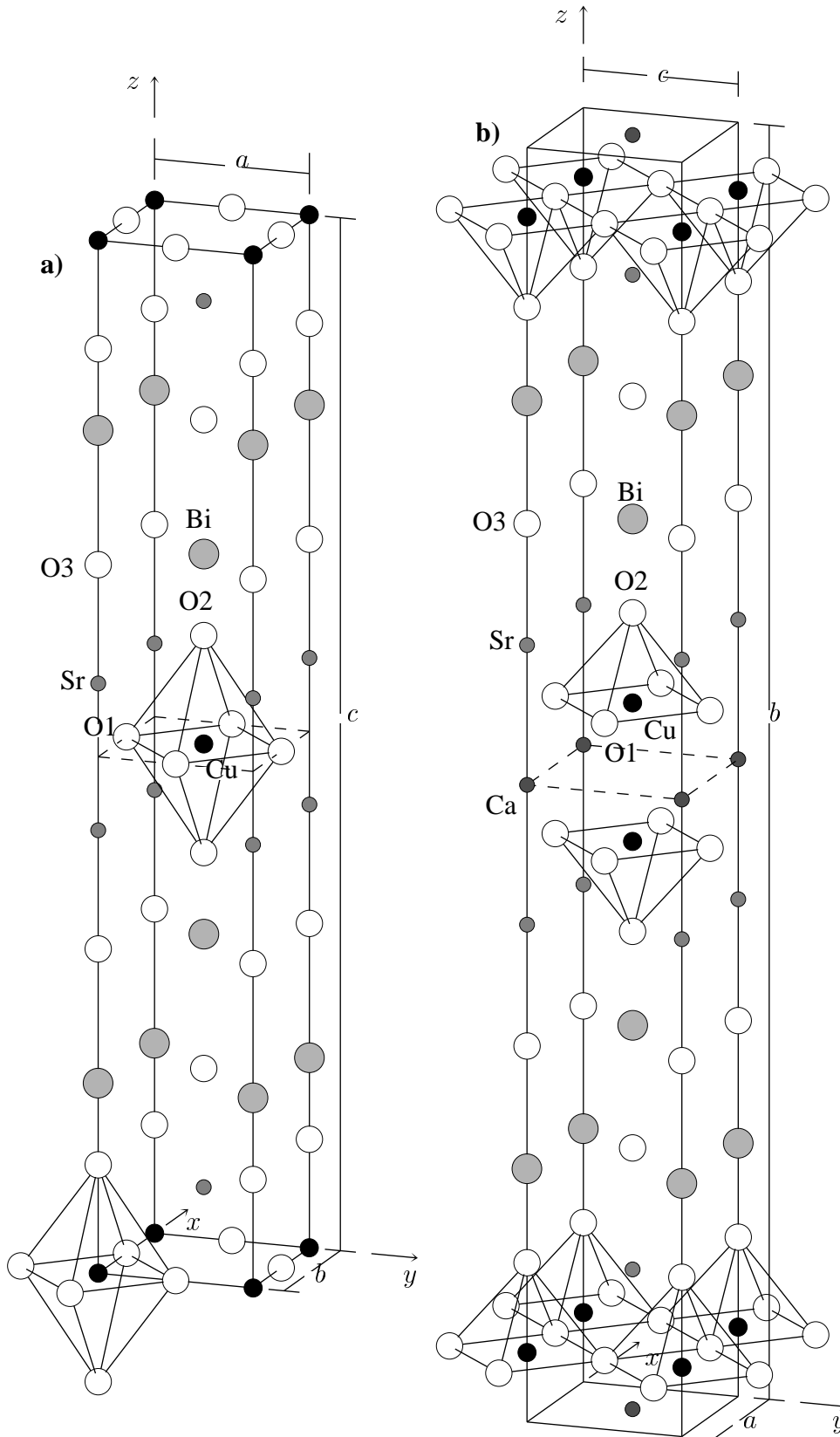


Abbildung 3.6: Elementarzellen von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  (links) und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (rechts) in der tetragonalen Kristallstruktur. Die dazugehörige Brillouinzone entspricht der von tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Abb. 3.3.

# Kapitel 4

## Festlegen der ionischen Referenzmodelle

Die ionischen Referenzmodelle dienen als Grundlage zur Berechnung der Gitterdynamik im Rahmen des Konzeptes der adiabatischen Freiheitsgrade. Diese Modelle sind Starre-Ionen-Modelle (RIM<sup>1</sup>), da hier keine adiabatischen Freiheitsgrade betrachtet werden und sich die atomaren Ionendichten starr mit den Ionen mitbewegen. Die Aussagekraft der gitterdynamischen Modellrechnungen bei Berücksichtigung der adiabatischen Freiheitsgrade hängt entscheidend von der Konstruktion *optimaler* ionischer Referenzmodelle ab.

Auf atomarer Ebenen hängen diese Modelle von den verwendeten Ionenladungen und den Umgebungspotentialen für die Anionen ab. Daneben ist wichtig, wie die theoretische Kristallstruktur festgelegt wird, d. h. bei den hier betrachteten Substanzen, wie die kovalenten Bindungsanteile modelliert werden.

In einem ersten Schritt können für die Ionenladungen der Atome ganzzahlige Werte entsprechend ihren Oxidationszahlen angenommen werden. Die sich in einem solchen Modell ergebenden Kristallstrukturen zeigen für alle hier betrachteten Substanzen charakteristische Abweichungen gegenüber experimentellen Daten. So sind die planaren Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  größer als die experimentellen Werte, für die Gitterkonstante  $c$  wird in der Regel ein zu kleiner Wert erhalten. Die Phonondispersionen dieser Modelle sind durch eine Reihe instabiler Zweige gekennzeichnet und zeigen im Vergleich mit dem Experiment eine zu große Frequenzbreite. Die höchsten Frequenzen liegen um 5 - 8 THz über den experimentell bestimmten Werten [15, 66, 67]. Ursache für die Unterschiede zwischen den theoretischen und den experimentellen Befunden sind kovalente Bindungsanteile, die in einem rein ionischen Modell, wie es hier skizziert wurde, nicht enthalten sind. Der Einfluß der Kovalenzen ist durch zwei Aspekte gekennzeichnet. Zum einen erfolgt bei einer kovalenten Bindung keine vollständige Übertragung von Elektronen zwischen den Atomen eines Kristalls. D. h. die Ionen besitzen eine von der Edelgaskonfiguration abweichende geringere *effektive* Ladung. Dieser globale Effekt der Kovalenz wird als *Ion-Softening* bezeichnet. Weiterhin ist zu beachten, daß der hier verwendete Gordon-Kim-Formalismus sehr gut zur Beschreibung von Ionenkristallen geeignet ist, aber kovalente Bindungsanteile nicht korrekt behandelt. Dieser Aspekt der Kovalenz soll empirisch durch eine geeignete Modifikation des kurzreichweitigen Paarpotentialanteils beschrieben werden.

Zur Festlegung der Ionenladungen können Tight-Binding-Parametrisierungen verwendet werden, die allerdings nicht für alle der hier betrachteten Substanzen vorliegen und zum anderen nicht immer zu einer optimalen Beschreibung der Gitterdynamik führen. In diesen Fällen muß durch Vergleich

---

<sup>1</sup>RIM: rigid ion model

mit experimentellen Ergebnissen versucht werden, einen optimalen Satz von Ionenladungen für die betrachtete Substanz zu bestimmen.

Vor der Bestimmung der ionischen Referenzmodelle für die einzelnen Substanzen wird das Verfahren vorgestellt, mit dem die theoretischen Kristallstrukturen festgelegt werden.

## 4.1 Beschreibung der kovalenten Bindungsanteile

Als Starre-Ionen-Modell (Rigid-Ion-Model, RIM) wird ein Modell bezeichnet, bei dem keine adiabatischen Freiheitsgrade zugelassen sind. Da vorausgesetzt wurde, daß in der Gleichgewichtskonfiguration keine adiabatischen Freiheitsgrade angeregt sind, dient dieses Modell auch zur Bestimmung der theoretischen Kristallstruktur. In einem solchen Modell vereinfacht sich das Kristallpotential zu:

$$E^{\text{RIM}}(\mathcal{R}) = \sum_{\mathbf{m}, \alpha} E_{\alpha}^{\mathbf{m}} + \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{m} \alpha \\ \mathbf{n} \beta}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}} - \mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}}|} + \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{m} \alpha \\ \mathbf{n} \beta}} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\text{RIM}}(\mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}} - \mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}}). \quad (4.1)$$

Da weiterhin vorausgesetzt wurde, daß die Selbstenergien der Atome unabhängig von der Kristallstruktur sind, kann dieser Term hier ebenfalls weggelassen werden, und er reicht aus, die Wechselwirkungsenergie

$$E^{\text{WW}}(\mathcal{R}) = \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{m} \alpha \\ \mathbf{n} \beta}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}} - \mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}}|} + \frac{1}{2} \sum'_{\substack{\mathbf{m} \alpha \\ \mathbf{n} \beta}} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\text{RIM}}(\mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}} - \mathbf{R}_{\alpha}^{\mathbf{m}}) \quad (4.2)$$

zu betrachten. Durch Minimieren der Wechselwirkungsenergie je Elementarzelle

$$E_Z^{\text{WW}}(\mathcal{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \alpha, \beta \\ (\mathbf{n}, \beta) \neq (0, \alpha)}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \alpha, \beta \\ (\mathbf{n}, \beta) \neq (0, \alpha)}} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\text{RIM}}(\mathbf{R}_{\beta}^{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha}) \quad (4.3)$$

kann die Gleichgewichtstruktur  $\mathcal{R}^{\text{min}}$  bestimmt werden, diese ist durch die Bedingung

$$E_Z^{\text{WW}}(\mathcal{R}^{\text{min}}) = \min_{\mathcal{R}} E_Z^{\text{WW}}(\mathcal{R}) \quad (4.4)$$

gegeben. Wobei nur die Kristallparameter zu variieren sind, die mit der vorgegebenen Kristallsymmetrie verträglich sind.

Vergleicht man die durch Gl. (4.4) erhaltenen Kristallstrukturen mit den experimentellen Daten, so zeigen sich bei den HTSL charakteristische Abweichungen. Diese Abweichungen haben ihre Ursache darin, daß das hier beschriebene Modell keine kovalenten Bindungsanteile enthält. Allan und Makrodt [68] haben ein einfaches Verfahren vorgeschlagen, mit dem sich diese Bindungsanteile näherungsweise berücksichtigen lassen. Kovalente Bindungsanteile lassen sich danach mit Hilfe von *Skalierungsparametern* beschreiben, die den kurzreichweitigen Paarpotentialanteil modifizieren:

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\text{RIM}}(R) \rightarrow \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\text{skal}}(R) = \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\text{RIM}}(R - R_{\alpha\beta}^{(0)}) \quad (4.5)$$

Die Parameter sind so  $R_{\alpha\beta}^{(0)}$  zu bestimmen, daß die energieminierte Kristallstruktur  $\mathcal{R}^{\text{min}}(R^0)$ ,  $R^0 = \{R_{\alpha\beta}^{(0)}\}$  möglichst wenig von einer vorgegebenen experimentellen Kristallstruktur abweicht.  $F(R^0)$  sei

eine Funktion, die die Abweichungen zwischen experimenteller und der für einen vorgegebenen Satz von  $R^0$ -Parametern bestimmten energieminierten Kristallstruktur angibt, so ist der optimale Satz der  $\mathcal{R}^{\min}(R^0)$  durch die Bedingung

$$F(R_{\text{opt}}^0) = \min_{R^0} F(R^0) \quad (4.6)$$

gegeben.

## 4.2 $\text{La}_2\text{CuO}_4$

In einem ersten Modell wird für die Ionenladungen in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  die Edelgaskonfiguration angenommen, d. h.  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{O}_{xy}^{2-}$  und  $\text{O}_z^{2-}$ . Zur Berechnung der atomaren Dichten wird ein Watson-Sphere-Potential der Tiefe  $-0.75$  DRy verwendet. Die theoretische Kristallstruktur wird durch Minimieren der Wechselwirkungsenergie gemäß Gl. (4.4) bestimmt (Modell RN). Der Vergleich der strukturellen und gitterdynamischen Ergebnisse des so definierten Modells mit experimentellen Daten zeigt zum Teil charakteristische Abweichungen [15, 69]. So werden z. B. die Abmessungen der Elementarzelle nicht befriedigend reproduziert (Tab. 4.1). Die Phonondispersion in Abb. 4.1 ist durch instabile Zweige gekennzeichnet und die Frequenzen der höchsten Moden liegen deutlich über den gemessenen Werten. Diese Abweichungen sind im wesentlichen eine Folge des streng ionischen Natur dieses Modells. Diese kurzen Betrachtungen zeigt bereits die Bedeutung der Kovalenzkorrekturen in den HTSL. Diese sollen in zwei Schritten untersucht werden. Zuerst wird der Einfluß effektiver Ionenladungen betrachtet. Im Anschluß daran wird gezeigt, daß durch das Skalieren von Paarpotentialen, wie es im vorangegangenen Abschnitt vorgestellt wurde, eine bessere Übereinstimmung der theoretischen mit experimentellen Ergebnissen erzielt werden kann.

Für die HTT-Phase von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  geben DeWeert et al. eine Tight-Binding-Parametrisierung einer LDA-Rechnung für die elektronische Bandstruktur an [70]. Aus dieser Bandstruktur lassen sich die in Tab. 4.2 zusammengestellten Werte für die Orbitalbesetzungen und die Ionenladungen bestimmen [38]. Wird für diese Ionenladungen die theoretische Kristallstruktur durch Energieminimierung bestimmt (Modell RE0), so zeigen sich keine wesentlichen Verbesserungen in der Übereinstimmung der Gitterparameter gegenüber dem Modell RN (Tab. 4.1). In der Phonondispersion, Abb. 4.2a, sind dagegen deutliche Unterschiede gegenüber dem Modell RN festzustellen. So nimmt z. B. die Anzahl der instabilen Zweige ab und die Breite des Frequenzspektrums wird um mehr als 5 THz verringert.

Eine weitere Verbesserung des Referenzmodells wird durch das Skalieren ausgewählter Paarpotentiale erzielt. Wird allein das Cu- $\text{O}_{xy}$ -Paarpotential skaliert, so reduziert sich die Anzahl der instabilen

	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$z(\text{O}_z)$	$z(\text{La})$
exp. [48]	3.79	13.24	0.182	0.138
RN	3.9893	12.0481	0.1897	0.1367
RE0	4.1341	12.6821	0.1879	0.1333
RE1	3.7836	13.2242	0.1846	0.1337

Tabelle 4.1: Vergleich der Gitterparameter für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

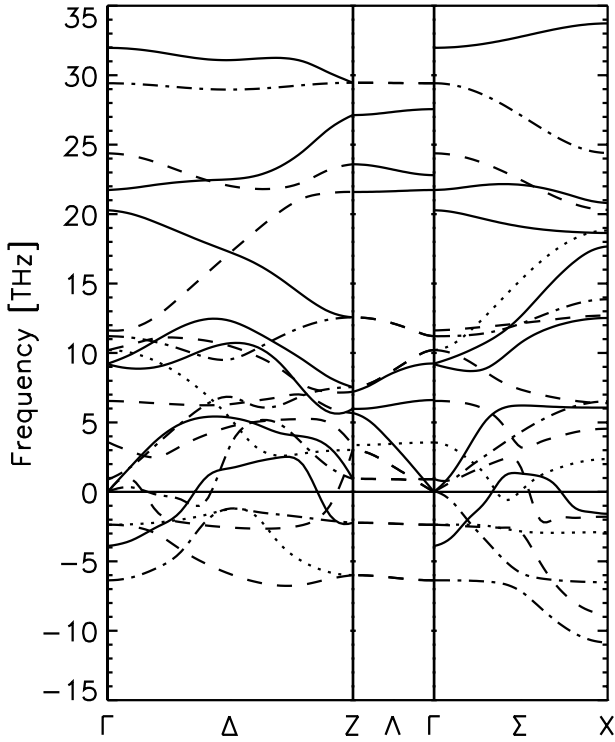


Abbildung 4.1: Phonondispersion von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  im Starre-Ionen-Modell bei Verwendung nomineller Ionenladungen und der Bestimmung der theoretischen Kristallstruktur durch reine Energieminimierung. Die Linientypen kennzeichnen die verschiedenen irreduziblen Darstellungen: 1: —, 2:  $\cdots$ , 3: -- und 4: - · - ·.

Zweige und die Breite des Phononspektrums nimmt weiter ab [38]. Werden zusätzlich die Paarpotentiale  $\text{O}_z\text{-O}_z$  und  $\text{O}_z\text{-La}$  bei der Skalierung berücksichtigt (Modell RE1), so kann die experimentelle Kristallstruktur beinahe exakt reproduziert werden, Tab. 4.1. Für die betrachteten Paarpotentiale ergeben sich die Skalierungsparameter:  $R^0(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.4862 a_B$ ,  $R^0(\text{O}_z\text{-O}_z) = -0.0964 a_B$ ,  $R^0(\text{O}_z\text{-La}) = -0.0581 a_B$ . Für die Phonondispersion (Abb. 4.2b) verbessert sich die Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Es bleibt nur noch ein Zweig instabil. Das Auslenkungsmuster dieses Zweiges am X-Punkt beschreibt in Übereinstimmung mit dem Experiment den Übergang zur orthorhombischen Tieftemperaturphase, Abb. 4.4a, Seite 67. Das Skalieren der Paarpotentiale hat zu einer weiteren Verringerung der Breite des Phononspektrums geführt. Die maximale Phononfrequenz liegt in diesem Modell nur noch 2 THz über dem für undotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  gemessenen Wert von 21.4 THz [7].

Ebenso wie in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  führt auch in der orthorhombischen Phase die Berücksichtigung von Kovalenzen zu einer deutlichen Verbesserung der Beschreibung der strukturellen und gitterdynamischen Eigenschaften. Werden nominelle Ionenladungen angenommen und die Kristallstruktur durch Energieminimierung bestimmt (Modell RN), so treten nicht nur die aus der HTT-Phase bekannten Differenzen in den Abmessungen der Elementarzelle auf, es werden auch die internen Lagen

Ion	Orbitalbesetzungen	Ionenladungen
La	$5d^{0.72}$	2.28+
Cu	$3d^{9.24}4s^{0.30}4p^{0.24}$	1.22+
$\text{O}_{xy}$	$2p^{5.42}$	1.42-
$\text{O}_z$	$2p^{5.47}$	1.47-

Tabelle 4.2: Besetzungszahlen der Valenzorbitale und Ionenladungen für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [38].

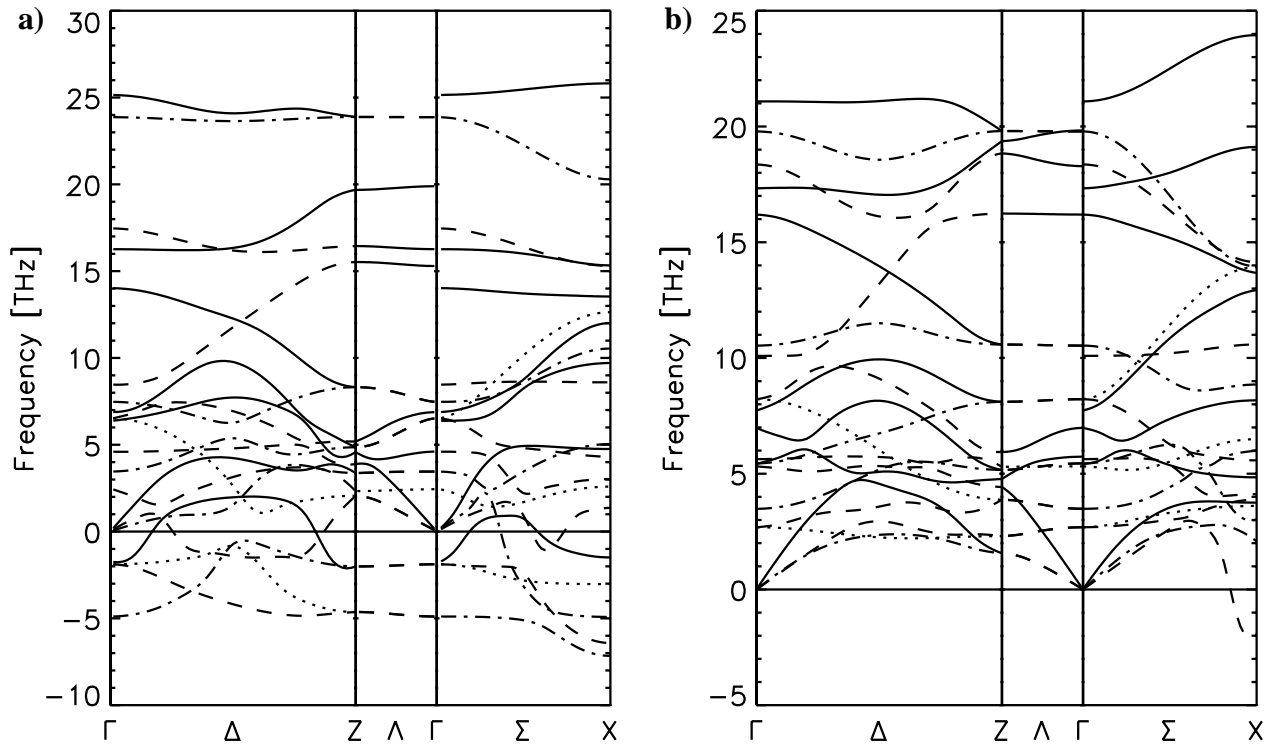


Abbildung 4.2: Phonondispersionen für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bei Verwendung effektiver Ladungen. a) energieminierte Kristallstruktur (Modell RE0), b) Skalieren der Paarpotentiale  $\text{Cu-O}_{xy}$ ,  $\text{O}_z\text{-O}_z$  und  $\text{O}_z\text{-La}$  (Modell RE1). Die Linientypen stimmen mit denen in Abb. 4.1 überein.

der Ionen nicht gut reproduziert (Tab. 4.3). Das Verkippen der  $\text{CuO}$ -Oktaeder wird stark überschätzt. Die Defizite in der Annahme nomineller Ladungen zeigen sich auch in der Phonondispersion [71]. Es treten eine Reihe instabiler Zweige auf (Abb. 4.3a). Der Vergleich mit der Phonondispersion der Modelle RN für tetragonales und orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Abbildungen 4.1 und 4.3a) zeigt allerdings auch, daß die Annahme der orthorhombischen Struktur zu einer Verringerung der Anzahl der instabilen Zweige führt. Ebenso hat die Breite des Frequenzspektrums abgenommen.

Als nächstes soll auch hier der Einfluß der Kovalenzen untersucht werden. Für die effektiven Ladungen werden die Werte der tetragonalen Struktur übernommen. Dieses kann wegen des geringen experimentell beobachteten Tilts als sinnvolle Näherung angesehen werden. Wird die theoretische Kristallstruktur durch Energieminimierung bestimmt (Modell RE0), so ist, wie in der HTT-Phase,

	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$z(\text{O}_{xy})$	$x(\text{O}_z)$	$z(\text{O}_z)$	$x(\text{La})$	$z(\text{La})$
exp. [49]	5.406	5.370	13.15	-0.007	-0.031	0.187	0.007	0.138
RN	5.7259	5.8115	12.1629	0.0637	0.1521	0.1825	0.0202	0.1526
RE0	6.1022	5.7648	12.6690	0.0527	0.1298	0.1849	-0.0007	0.1449
RE1	5.3994	5.3186	13.1953	0.0086	0.0355	0.1849	-0.0062	0.1340

Tabelle 4.3: Vergleich der Gitterparameter für orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Aus diesen Gitterparametern ergeben sich folgende Tilt-Winkel für die  $\text{CuO}$ -Oktaeder: exp.:  $\angle(\text{O}_{xy}) = \angle(\text{O}_z) = 3.90^\circ$ , Modell RN:  $\angle(\text{O}_{xy}) = 28,43^\circ$ ,  $\angle(\text{O}_z) = 21.42^\circ$ , Modell RE0:  $\angle(\text{O}_{xy}) = 23.64^\circ$ ,  $\angle(\text{O}_z) = 18.68^\circ$  und Modell RE1:  $\angle(\text{O}_{xy}) = 4.81^\circ$ ,  $\angle(\text{O}_z) = 4.49^\circ$ .

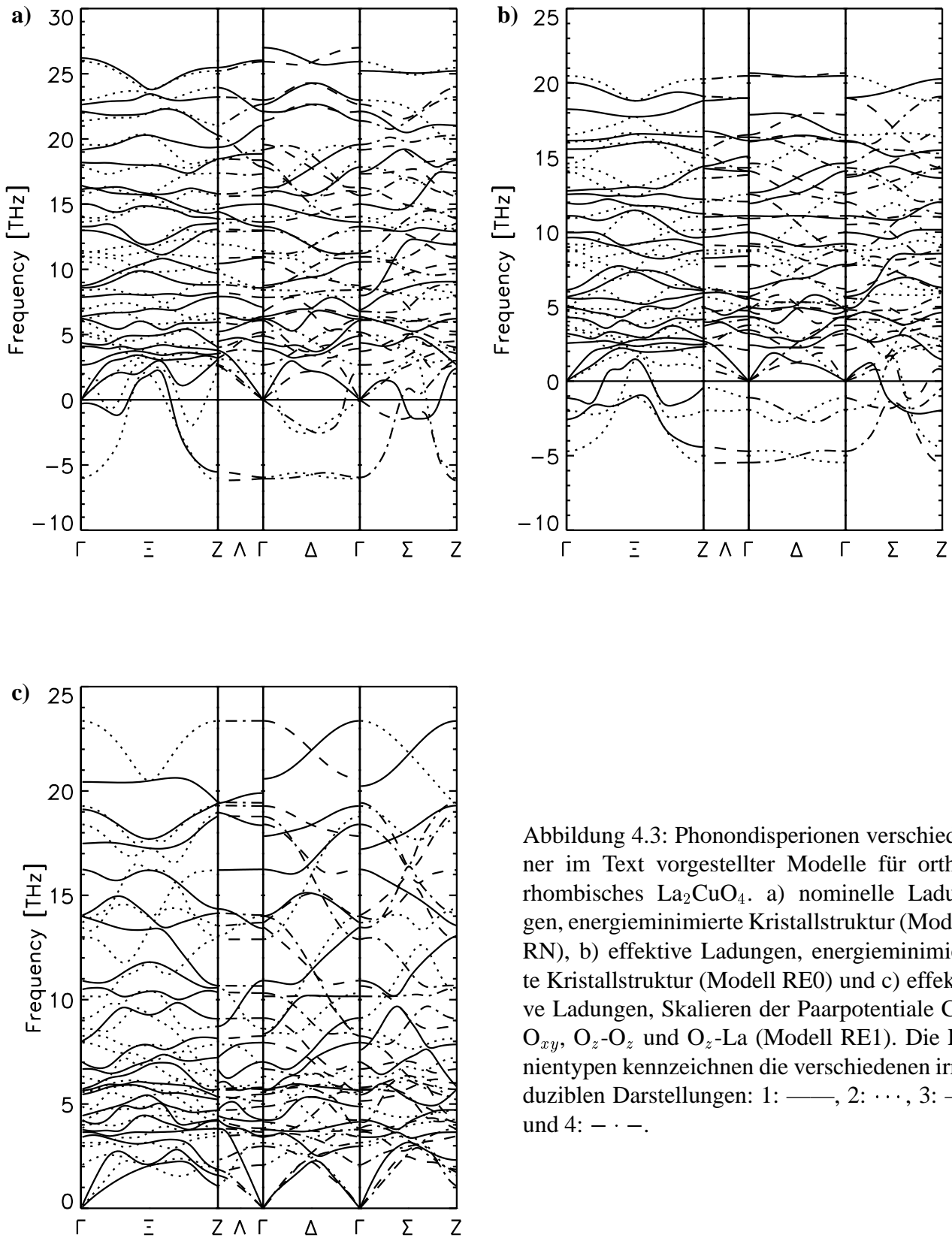


Abbildung 4.3: Phonondispersionen verschiedener im Text vorgestellter Modelle für orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . a) nominelle Ladungen, energieminierte Kristallstruktur (Modell RN), b) effektive Ladungen, energieminierte Kristallstruktur (Modell RE0) und c) effektive Ladungen, Skalieren der Paarpotentiale  $\text{Cu-O}_{xy}$ ,  $\text{O}_z\text{-O}_z$  und  $\text{O}_z\text{-La}$  (Modell RE1). Die Linientypen kennzeichnen die verschiedenen irreduziblen Darstellungen: 1: —, 2:  $\cdots$ , 3: - - und 4: - · - ·.



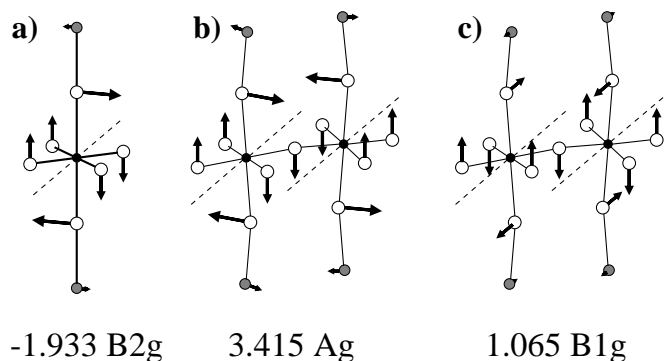


Abbildung 4.4: Auslenkungsmuster der Tilt-Moden in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . a) tetragonal, X-Punkt b) orthorhombisch  $\Gamma$ -Punkt, c) orthorhombisch Z-Punkt, - - - Kennzeichnet die Kipp-Achse beim strukturellen Phasenübergang  $\text{HTT} \leftrightarrow \text{LTO}$ . Für beide Strukturen sind die Frequenzen (in THz) des Modells RE1 angegeben.

keine Verbesserung in der Beschreibung der strukturellen Eigenschaften zu beobachten (Tab. 4.3). Das Verkippen der CuO-Oktäeder wird ähnlich stark überschätzt wie bei der Verwendung nomineller Ladungen. In der Phonondispersion, Abb. 4.3b ist sogar eine Zunahme der instabilen Zweige gegenüber dem Modell RN festzustellen. Die maximalen Phononfrequenzen liegen mit etwas über 20 THz sogar unterhalb der experimentellen Werte.

Werden in der orthorhombischen Struktur dieselben Paarpotentiale skaliert wie in der HTT-Phase (Modell RE1), so erhält man folgende Werte für die Skalierungsparameter:  $R^0(\text{Cu-O}_z) = -0.5097 a_B$ ,  $R^0(\text{O}_z\text{-O}_z) = -0.0338 a_B$ ,  $R^0(\text{O}_z\text{-La}) = -0.0547 a_B$ . Das Skalieren hat eine gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Strukturdaten zur Folge (Tab. 4.3). Das Verkippen der CuO-Oktäeder wird nur noch leicht überschätzt. In der Phonondispersion sind sämtliche instabilen Zweige verschwunden. Die Reduzierung des Tilts hat auch einen Anstieg der Phononfrequenzen zur Folge.

Beim Übergang zur orthorhombischen Tieftemperaturstruktur wird der X-Punkt der tetragonalen Brillouin-Zone sowohl auf den  $\Gamma^o$ - als auch auf den  $Z^o$ -Punkt der orthorhombischen Brillouin-Zone abgebildet, daher sind in der Tieftemperaturphase zwei Tilt-Moden mit unterschiedlichen Frequenzen zu beobachten, deren Auslenkungsmuster sind in Abb. 4.4 b und c dargestellt. Wie im Experiment ist die Frequenz der Tilt-Mode am  $\Gamma^o$  höher als die der Tilt-Mode am  $Z^o$ -Punkt (exp.:  $\Gamma^o$ : 2.41 THz,  $Z^o$ : 1.10 THz [72]).

Damit ist gezeigt, daß das hier vorgestellte Verfahren zur Modellierung der Kovalenzen geeignet ist, die strukturellen und bis auf die elektronischen Polarisierungseffekte die gitterdynamischen Eigenschaften der Hochtemperatur-Supraleiter zu beschreiben. Die Frequenzen der höchsten Moden liegen in den Referenzmodellen RE1 für beide Kristallstrukturen (tetra.: 23.947 THz, ortho.: 23.363 THz) ca. 2 THz über den experimentellen Werten (tetra.: 21.4 THz [7], ortho.: 21.7 THz [73]). Dieser Unterschied wird durch die Berücksichtigung adiabatischer Freiheitsgrade weiter verringert, und man erhält dann eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

### 4.3 $\text{La}_2\text{NiO}_4$

Für  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  liegt keine Tight-Binding-Parametrisierung der elektronischen Bandstruktur vor. Aus diesem Grund wird hier versucht einen optimalen Satz effektiver Ionenladungen aus der Analyse der strukturellen und gitterdynamischen Eigenschaften zu bestimmen. Dabei wird die Betrachtung auf die tetragonale Hochtemperaturphase beschränkt. Als erstes wird ein Modell betrachtet, bei dem nominelle Ionenladungen angenommen werden und die theoretischen Kristallstruktur durch Energiemi-

	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$z(\text{O}_z)$	$z(\text{La})$
exp. [55]	3.876	12.683	0.180	0.137
RN	3.9972	12.0558	0.1899	0.1369
RL0	4.1454	12.7036	0.1884	0.1332
RL1	3.8684	13.0550	0.1864	0.1345
RL2	3.8760	12.6830	0.1800	0.1370
RE0	4.1343	12.6508	0.1869	0.1339
RE1	3.8642	12.6455	0.1808	0.1346
RE2	3.8760	12.6830	0.1800	0.1370
RE3	3.8444	12.8680	0.1817	0.1361

Tabelle 4.4: Vergleich der Gitterparameter der im Text diskutierten Modelle für tetragonales  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

nimierung bestimmt wird (Modell RN). Beim Vergleich der Gitterparameter (Tab. 4.4) sind dieselben qualitativen Abweichungen zur experimentellen Kristallstruktur wie bei tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zu beobachten. Die planare Gitterkonstante  $a$  wird um ca. 3% überschätzt und für die Gitterkonstante  $c$  ergibt sich ein um ca. 5% zu kleiner Wert. Ebenso wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist auch hier die Phonondispersion durch instabile Zweige gekennzeichnet. Die Breite des Frequenzspektrums ist ebenfalls deutlich größer als experimentell beobachtet [59]. Dieses zeigt, daß auch in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  Kovalenzen eine Rolle spielen. Entsprechend dem Vorgehen in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  wird auch hier zuerst der alleinige Einfluß effektiver Ladungen betrachtet, bevor ausgewählte Paarpotentiale skaliert werden.

Da für  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  keine Tight-Binding-Parametrisierung vorliegt, aus der sich effektive Ladungen bestimmen lassen, werden zuerst die effektiven Ladungen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  übernommen. Dabei ist zu beachten, daß elektrisch neutrale Ni-Atome die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ , Cu-Atome dagegen die Konfiguration  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  besitzen.

Wird die theoretische Kristallstruktur durch Energieminimierung bestimmt (Modell RL0), so ist die planare Gitterkonstante  $a$  noch größer als bei der Verwendung nomineller Ionenladungen Tab. 4.4. Die Gitterkonstante  $c$  stimmt dagegen gut mit dem experimentellen Wert überein. In der Phonondispersion (nicht abgebildet), hat die Breite des Frequenzspektrums von 33.34 THz im Modell RN auf 25.54 THz abgenommen.

Werden — entsprechend früheren  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Rechnungen [38] — die Paarpotentiale  $\text{Ni-O}_{xy}$ ,  $\text{La-O}_{xy}$  und  $\text{La-O}_z$  skaliert (Modell RL1), so verbessert sich die Übereinstimmung der Strukturdaten mit den experimentellen Daten leicht. Auffallend ist die um ca. 0.4 Å zu große Gitterkonstante  $c$ . Die Abweichungen in den Gitterparametern sind hier größer als bei den entsprechenden Rechnungen für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [38]. Die Skalierungsparameter ergeben sich zu:  $R^0(\text{Ni-O}_{xy}) = -0.3510 a_B$ ,  $R^0(\text{O}_{xy}-\text{La}) = 0.0062 a_B$  und  $R^0(\text{O}_z-\text{La}) = 0.0136 a_B$ . In der Phonondispersion (ohne Abb.) bleiben neben der Tilt-Mode noch Sliding- oder Rotationsmoden instabil<sup>2</sup>.

Wird zusätzlich zu den oben genannten Paarpotentialen das  $\text{Ni-O}_z$ -Paarpotential skaliert (Modell RL2), so führt dies zu einer exakten Reproduktion der experimentellen Kristallstruktur. Diese Übereinstimmung ist trotz der Nichtlinearität der in Kap. 4.1 eingeführten Funktion  $F(R^0)$ , die den Unterschied zwischen theoretischer und experimenteller Kristallstruktur angibt, zu erwarten, da vier

<sup>2</sup>Als Sliding-Moden werden Auslenkungsmuster bezeichnet, bei denen die Atome innerhalb der ionischen Schichten parallel zur CuO-Ebene verschoben werden. Bei den Rotationsmoden ist ein starres Rotieren der NiO-Oktäeder um die  $c$ -Achse zu beobachten.

Ion	nominelle Ladungen		RL-Modelle		RE-Modelle	
	Orbitalbes.	Ladungen	Orbitalbes.	Ladungen	Orbitalbes.	Ladungen
La	$5d^6$	2+	$5d^{0.72}$	2.28+	$5d^{0.72}$	2.28+
Ni	$3d^8$	2+	$3d^8 4s^{0.78}$	1.22+	$3d^8 4s^{0.64}$	1.36+
$O_{xy}$	$2p^6$	2-	$2p^{5.42}$	1.42-	$2p^{5.47}$	1.47-
$O_z$	$2p^6$	2-	$2p^{5.47}$	1.47-	$2p^{5.49}$	1.49-

Tabelle 4.5: Besetzungszahlen der Valenzorbitale und Ionenladungen für tetragonales  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

Paarpotentiale bei vier freien Gitterparametern skaliert werden. Für das Ni- $O_z$ -Paarpotential ergibt sich mit  $R^0(\text{Ni}-O_z) = -0.9242 a_B$  ein zu großer Wert. ( $R^0(\text{Ni}-O_{xy}) = -0.4315 a_B$ ,  $R^0(O_{xy}-\text{La}) = 0.1262 a_B$  und  $R^0(O_z-\text{La}) = -0.0157 a_B$ ). In diesem Modell bleiben in der Phonondispersion, Abb. 4.5b, neben der Tilt-Mode am X-Punkt noch die Moden instabil, bei denen die Cu-Atome parallel zur  $c$ -Achse, auf die  $O_z$ -Atome zu schwingen.

Da mit dem bisher verwendeten Satz effektiver Ladungen keine optimale Beschreibung der Gitterdynamik von  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  erzielt wird, soll versucht werden, dieses durch eine Variation der Ionenladungen zu erreichen. Dabei wird angenommen, daß die Bindungen in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  etwas ionischer sind als in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , und daß die Ni-O-Bindungen isotroper sind als die Cu-O-Bindungen. Ausgehend von diesen Überlegungen wird die Ni-Ladung erhöht, und die  $O_{xy}$ - und  $O_z$ -Ladungen werden so variiert, daß die Ladungsneutralität sichergestellt ist. Als optimal haben sich schließlich die in Tab. 4.5 angegebenen Orbitalbesetzungen und Ionenladungen herausgestellt (RE-Modelle). Wird für diese Ladungskonfiguration die theoretische Kristallstruktur durch Energieminimierung bestimmt (Modell RE0), so ergibt sich nur eine geringe Verbesserung gegenüber dem Modell RL0, Tab. 4.4. Der Vergleich der Phonondispersionen zeigt ebenfalls nur geringe Unterschiede. Wird die Kristallstruktur durch Skalieren der Ni-O-Paarpotentiale festgelegt (Modell RE1), so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Lediglich für die  $z$ -Koordinate der La-Atome ergibt sich ein etwas kleinerer Wert als im Experiment. Das Skalierungsverfahren liefert die Parameter  $R^0(\text{Ni}-O_{xy}) = -0.3596 a_B$  und  $R^0(\text{Ni}-O_z) = -0.3981 a_B$ . Die Phonondispersion dieses Modells ist durch das Verschwinden fast aller instabilen Zweige gekennzeichnet. Nur der Zweig, der mit dem Übergang zur LTO-Phase in Verbindung steht, bleibt instabil. Als Defizit dieses Modells können nur die sehr tief verlaufenden akustischen Phononzweige ( $< 1.5$  THz) betrachtet werden.

Werden neben den oben betrachteten Ni-O-Paarpotentialen auch die La-O-Paarpotentiale in das Skalierungsverfahren einbezogen (Modell RE2), so ist wie im Modell RL2 eine perfekte Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Kristallstruktur festzustellen. Es ergeben sich allerdings auch hier zum Teil zu große Werte für die Skalierungsparameter:  $R^0(\text{Ni}-O_{xy}) = -0.3825 a_B$ ,  $R^0(\text{Ni}-O_z) = -0.6059 a_B$ ,  $R^0(O_{xy}-\text{La}) = 0.0977 a_B$  und  $R^0(O_z-\text{La}) = -0.0138 a_B$ . Gegenüber dem Modell RE1 tritt hier in  $\Delta$ -Richtung ein zweiter instabiler Zweig auf. Betrachtet man das Auslenkungsmuster, so schwingen bei diesem Zweig die Ni- gegen die  $O_z$ -Atome. Der Vergleich mit dem Modell RL2, bei dem mehrere Zweige instabil sind, Abb. 4.5b, zeigt sich, daß der hier verwendete Satz effektiver Ladungen zu einer Verbesserung des Referenzmodells führt.

Es hat sich als optimal herausgestellt die Skalierungsparameter für die Ni-O-Paarpotentiale fest vorzugeben:  $R^0(\text{Ni}-O_{xy}) = -0.40 a_B$  und  $R^0(\text{Ni}-O_z) = -0.35 a_B$  und nur die La-O-Paarpotentiale zu skalieren (Modell RE3). Für diese ergeben sich dann die Werte  $R^0(O_{xy}-\text{La}) = 0.0595 a_B$  und  $R^0(O_z-\text{La}) = 0.0051 a_B$ . Die planare Gitterkonstante  $a$  ist in diesem Modell etwas zu klein und die

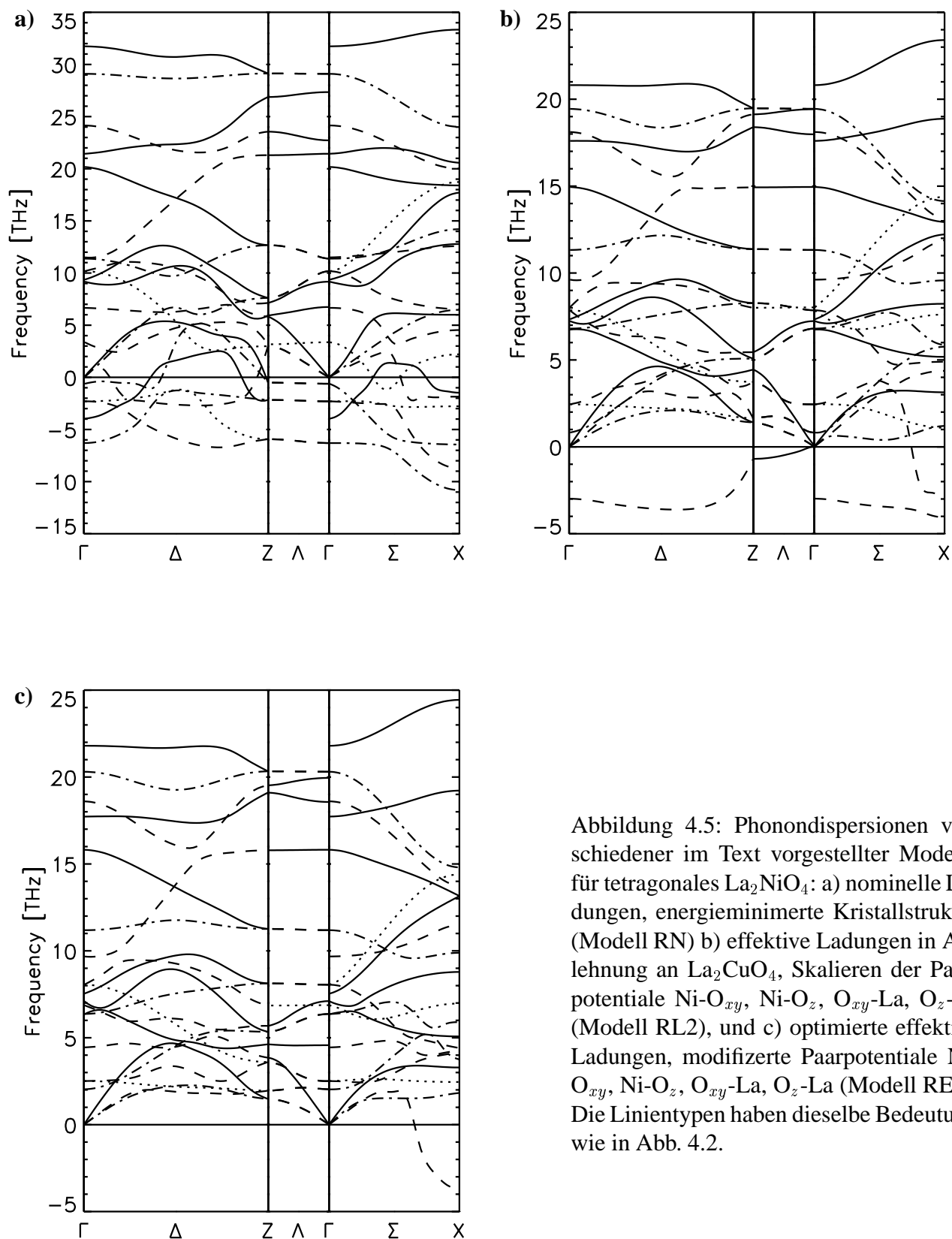


Abbildung 4.5: Phonondispersionen verschiedener im Text vorgestellter Modelle für tetragonales  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ : a) nominelle Ladungen, energieminierte Kristallstruktur (Modell RN) b) effektive Ladungen in Anlehnung an  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Skalieren der Paarpotentiale  $\text{Ni-O}_{xy}$ ,  $\text{Ni-O}_z$ ,  $\text{O}_{xy}\text{-La}$ ,  $\text{O}_z\text{-La}$  (Modell RL2), und c) optimierte effektive Ladungen, modifizierte Paarpotentiale  $\text{Ni-O}_{xy}$ ,  $\text{Ni-O}_z$ ,  $\text{O}_{xy}\text{-La}$ ,  $\text{O}_z\text{-La}$  (Modell RE3). Die Linientypen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 4.2.

Gitterkonstante  $c$  etwas zu groß, aber in guter Übereinstimmung mit dem experimentell beobachteten Wert, Tab. 4.4. Die internen Lagen der Ionen werden sehr gut wiedergegeben. In der Phonondispersion, Abb. 4.5c, ist nur der Zweig instabil, der am  $X$ -Punkt in der Tilt-Mode endet. Der wichtigste Unterschied zum Modell RE1 sind die höher verlaufenden akustischen Zweige.

#### 4.4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$

Die Referenzmodelle für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  werden ausgehend von dem optimalen Referenzmodell für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bestimmt. Für beide Bi-Kuprate werden als erstes die Kristallstrukturen und Phonondispersionen betrachtet, die sich bei der Verwendung nomineller Ionenladungen ergeben. Eine Schwierigkeit bei der Bestimmung eines optimalen Referenzmodells stellen die Bi-O3-Ebenen dar. Die Abstände der Bi- und O3-Atome parallel zur  $c$ -Achse sind ca. 70% größer als parallel zur  $ab$ -Ebene, d. h. innerhalb einer BiO-Ebene, vgl. Tab. 4.8. Diese sehr unterschiedlichen Abstände sind eine Folge der schwachen Kopplungen zwischen den BiO-Ebenen, welche auch die mechanischen Eigenschaften der Bi-Kuprate bestimmt. Zuerst wird der Einschichter  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  betrachtet, die für dieses Material gewonnenen Ergebnisse sollen dann auf den Zweischichter  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  übertragen werden.

Werden nominelle Ladungen für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  angenommen und die Kristallstruktur durch reine Energieminimierung bestimmt (Modell RN), so werden gute Übereinstimmungen für die Gitterkonstante  $c$  und die internen Positionen der O2-Atome erzielt. Für die Gitterkonstante  $a$  ergibt sich ein um ca. 7 % zu großer Wert. Große Abweichungen sind auch für die Lagen der Bi-, Sr- und insbesondere für die O3-Atome festzustellen.

Betrachtet man die Bi-O3-Abstände, so stimmt dieser innerhalb der BiO-Ebene gut mit dem experimentellen Wert überein, Tab. 4.8, Der Abstand der BiO-Ebenen wird dagegen um ca. 30 % unterschätzt. Die Phonondispersion dieses Modells ist durch eine Vielzahl instabiler Zweige gekennzeichnet. Die Breite liegt im 35.2 THz deutlich über dem experimentellen Wert von ca. 21 THz [74].

In einem ersten Schritt zur Bestimmung eines optimalen Referenzmodells werden Ladungen in Anlehnung an  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  verwendet. Für den CuO-Oktader werden die Besetzungszahlen direkt übernommen. Für Bi wird die Ladung auf den Wert von La gesetzt und Sr und O3 werden zunächst als vollständig ionisiert angenommen. Die verwendeten Orbitalbesetzungen können Tab. 4.7 entnommen werden (RL-Modelle). Durch die Annahme dieser Ladungen wird für die energieminierte Kristallstruktur (Modell RL0) eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht als bei

	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$z(\text{Bi})$	$z(\text{Sr})$	$x(\text{O2})$	$z(\text{O3})$
exp. [60]	3.7915	24.6182	0.184	0.071	0.105	0.186
RN	3.8708	24.4040	0.1945	0.0660	0.1127	0.2160
RL0	3.8891	23.2198	0.1975	0.0694	0.1027	0.2017
RL1	3.8150	23.6135	0.1976	0.0711	0.1036	0.2023
RE0	3.9540	24.6629	0.1954	0.0625	0.1075	0.2107
RE1	3.7962	24.6621	0.1886	0.0663	0.1119	0.2034

Tabelle 4.6: Vergleich der Gitterparameter der verschiedenen für tetragonales  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  diskutierten Modelle mit den Daten der pseudotetragonalen Kristallstruktur.

Ion	nominelle Ladungen		RL-Modelle		RE-Modelle	
	Orbitalbes.	Ladungen	Orbitalbes.	Ladungen	Orbitalbes.	Ladungen
Bi	$6s^2$	3.0+	$6s^2 6p^{0.72}$	2.28+	$6s^2 6p^{0.72}$	2.28+
Sr	$4s^2 4p^6$	2.0+	$4s^2 4p^6$	2.0+	$4s^2 4p^6 5s^{0.3}$	1.70+
Cu	$3d^9$	3.0+	$3d^{9.24} 4s^{0.30} 4p^{0.24}$	1.22+	$3d^{9.24} 4s^{0.30} 4p^{0.24}$	1.22+
O1	$2p^6$	2.0-	$2p^{5.42}$	1.42-	$2p^{5.42}$	1.42-
O2	$2p^6$	2.0-	$2p^{5.47}$	1.47-	$2p^{5.47}$	1.47-
O3	$2p^6$	2.0-	$2p^6$	2.0-	$2p^{5.70}$	1.70-

Tabelle 4.7: Besetzungszahlen der Valenzorbitale und Ionenladungen der für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  diskutierten Modelle.

der Verwendung nomineller Ladungen, Tab. 4.6. Auffallend ist, daß die Gitterkonstante  $c$  um ca. 6 % unterschätzt wird. Die internen Positionen der Sr- und O2-Ionen werden jetzt besser beschrieben. Die Abweichung der O3-Lagen beträgt immer noch 8.5 %. Für die Bi-O3-Abstände parallel zur  $ab$ -Ebene hat die Verwendung dieses Satzes effektiver Ladungen keinen großen Einfluß. Der Abstand der BiO-Ebenen hat zwar leicht zugenommen, weicht aber immer noch um 25 % vom experimentellen Wert ab. In der Phonondispersion ist eine Abnahme der instabilen Zweige zu beobachten und die Breite des Spektrums nimmt um ca. 3.5 THz gegenüber dem Modell RN ab. In der Dispersion fällt besonders das Gap im Bereich von 21.5 – 26 THz auf. Werden Paarpotentiale entsprechend dem optimalen Modell für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Cu-O1, Sr-O1, Sr-O2) skaliert, so verbessert sich die Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Kristallstruktur (Modell RL1). Die Gitterkonstante  $a$  weicht weniger als 1 % vom experimentellen Wert ab. Die Gitterkonstante  $c$  ist 4 % kleiner als der experimentelle Wert. Bei den internen Lagen gibt es nur bei den Atomen der BiO-Schichten Unterschiede zum Experiment, Tab. 4.6. Der Bi-O-Abstand innerhalb der Ebenen stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert überein, der Abstand der BiO-Ebenen ist dagegen um 0.6 Å zu klein, Tab. 4.8. Für die Skalierungsparameter ergeben sich die Werte:  $R^0(\text{Sr-O1}) = 0.1031 a_B$ ,  $R^0(\text{Sr-O2}) = 0.0011 a_B$  und  $R^0(\text{Cu-O1}) = -0.1163 a_B$ . In der Phonondispersion sind am  $\Gamma$ - und Z-Punkt nur noch die  $B_{2u}$ -Mode und die O2-Sliding-Moden instabil. Insgesamt hat sich gegenüber dem Modell RL0 die Anzahl der instabilen Moden leicht verringert und die Frequenzen dieser Moden sind um 1 - 2 THz angestiegen. Die hochfrequenten Moden liegen 1 - 2 THz niedriger als im Modell RL0, dadurch verringert sich das phononische Gap auf ca. 3 THz.

Eine weitere Verbesserung des Referenzmodells kann durch Umverteilen von Ladung zwischen den Sr- und O3-Atomen erreicht werden (RE-Modelle, Tab. 4.7). Wird für diesen Satz Ionenladungen die energieminierte Kristallstruktur (Modell RE0) betrachtet, so weicht diese stärker von den experimentellen Daten ab, als die bisher diskutierten Modelle (Tab. 4.6). Einzig die Gitterkonstante  $c$  ist in

	exp. [60]	RN	RL0	RL1	RE0	RE1
$\ c$	3.2004	2.1834	2.3400	2.3642	2.3692	2.6026
$\ ab$	2.6814	2.7872	2.7518	2.7000	2.8166	2.7163

Tabelle 4.8: Bi-O3-Abstände in Å für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ .  $\|c$  gibt den Abstand der benachbarten BiO-Ebene an.  $\|ab$  bezeichnet den Abstand zwischen den Bi- und O3-Atome innerhalb einer BiO-Ebene.

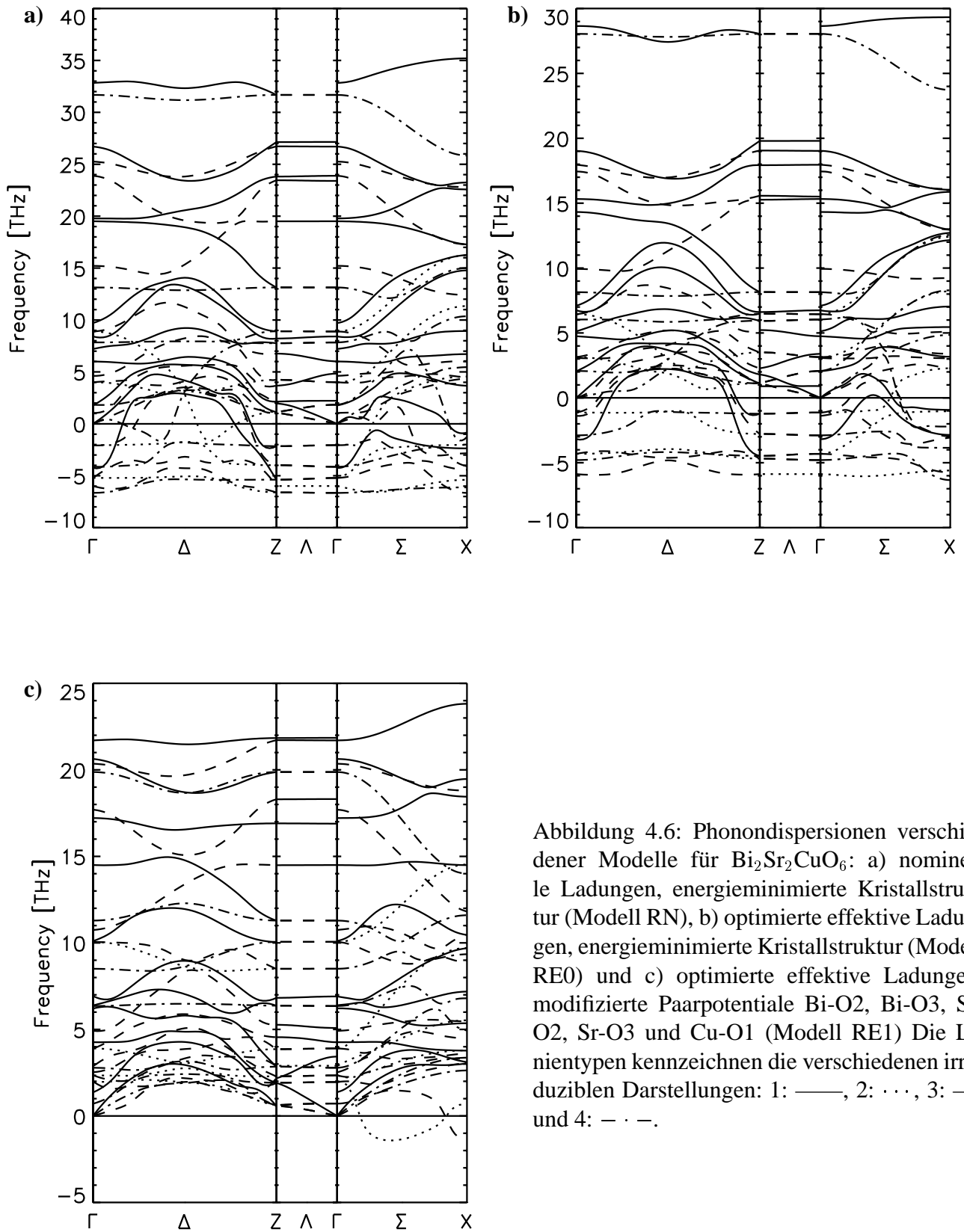


Abbildung 4.6: Phonondispersionen verschiedener Modelle für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ : a) nominelle Ladungen, energieminierte Kristallstruktur (Modell RN), b) optimierte effektive Ladungen, energieminierte Kristallstruktur (Modell RE0) und c) optimierte effektive Ladungen, modifizierte Paarpotentiale Bi-O2, Bi-O3, Sr-O2, Sr-O3 und Cu-O1 (Modell RE1) Die Linientypen kennzeichnen die verschiedenen irreduziblen Darstellungen: 1: —, 2:  $\cdots$ , 3: - - und 4: - · -.

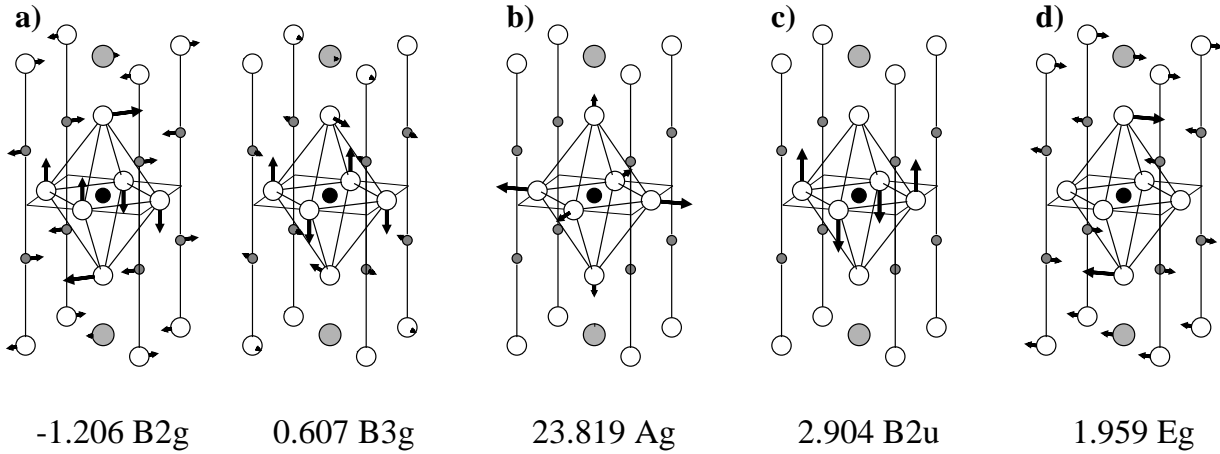


Abbildung 4.7: Auslenkungsmuster verschiedener Moden im optimalen Referenzmodell RE1 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ : a) Tilt-Moden am X-Punkt; b) Breathing-Mode am X-Punkt; c)  $B_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt; d) niedrigste  $E_g$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt. (Frequenzen in THz).

guter Übereinstimmung mit dem Experiment. In der Phonondispersion ist eine Zunahme der Anzahl der instabilen Zweige gegenüber dem Modell RL0 festzustellen, Abb. 4.6 b). Es sind hier sogar parallel zur  $c$ -Achse polarisierten  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und Z-Punkt instabil. Die hochfrequenten Zweige liegen ca. 1 – 2 THz tiefer als im Modell RL1, so daß die Breite des phononischen Gaps hier 3.5 THz beträgt. Durch Skalieren der Paarpotentiale Bi-O2, Bi-O3, Sr-O3 und Cu-O1 kann erreicht werden, daß am X-Punkt nur noch die Tilt-Moden und am  $\Gamma$ - und Z-Punkt nur noch O2-Sliding-Moden instabil sind, vgl. Abb. 4.7. Letztere können dadurch stabilisiert werden, daß für das Sr-O2-Paarpotential ein fester Skalierungsparameter von  $R^0(\text{Sr-O2}) = 0.17 a_B$  vorgegeben wird (Modell RE1). Für die anderen Skalierungsparameter ergeben sich die Werte:  $R^0(\text{Bi-O2}) = -0.4031 a_B$ ,  $R^0(\text{Bi-O3}) = 0.2027 a_B$ ,  $R^0(\text{Sr-O3}) = -0.0414 a_B$  und  $R^0(\text{Cu-O1}) = -0.4536 a_B$ . Bei den Gitterparametern gibt es Unterschiede zur experimentellen Kristallstruktur nur bei den internen Lagen der Sr-, O2- und O3-Atomen (Tab. 4.6). In der Phonondispersion sind bis auf eine Tilt-Mode am X-Punkt (Abb. 4.7a) alle instabilen Moden verschwunden. Die Frequenz der Breathing-Mode, Abb. 4.7b, liegt mit 23.82 THz in einem ähnlichem Bereich wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Abb. 4.6c zeigt die Phonondispersion dieses Modells.

Wie schon für den Einschichter wird für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  zunächst ein Modell betrachtet, bei dem nominelle Ionenladungen angenommen werden und die theoretische Kristallstruktur durch Energie-

Ion	nominelle Ladungen		RE-Modelle	
	Orbitalbes.	Ladungen	Orbitalbes.	Ladungen
Bi	$6s^2$	3.0+	$6s^2 6p^{0.72}$	2.28+
Sr	$4s^2 4p^6$	2.0+	$4s^2 4p^6 5s^{0.3}$	1.70+
Ca	$3s^2 3p^6$	2.0+	$3s^2 3p^6 4s^{0.38}$	1.62+
Cu	$3d^9$	2.0+	$3d^{9.24} 4s^{0.30} 4p^{0.24}$	1.22+
O1	$2p^6$	2.0-	$2p^{5.42}$	1.42-
O2	$2p^6$	2.0-	$2p^{5.47}$	1.47-
O3	$2p^6$	2.0-	$2p^{5.70}$	1.70-

Tabelle 4.9: Besetzungszahlen der Valenzorbitale und Ionenladungen für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .



	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$z(\text{Bi})$	$z(\text{Sr})$	$z(\text{Cu})$	$z(\text{O1})$	$x(\text{O2})$	$z(\text{O3})$
exp. [64]	3.814	30.52	0.1978	0.1097	0.0544	0.054	0.125	0.205
RN	3.9784	28.6351	0.2094	0.0998	0.0640	0.0552	0.1426	0.2276
RE0	4.0986	30.7252	0.2067	0.0974	0.0583	0.0508	0.1362	0.2190
RE1	3.8361	29.3709	0.2028	0.1040	0.0538	0.0518	0.1408	0.2140

Tabelle 4.10: Vergleich der Gitterparameter für tetragonales  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

minimierung festgelegt wird (Modell RN). Die Abweichungen in den Abmessungen der Elementarzelle sind hier größer als in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Bei der Beschreibung der internen Lagen ist besonders die zu große Welligkeit der CuO-Ebenen zu erwähnen, die auf die Abweichungen der Cu-Positionen gegenüber den experimentellen Daten zurückzuführen ist; die O1-Positionen werden dagegen gut reproduziert. Bei den übrigen Ionenpositionen sind die Unterschiede zur experimentellen Kristallstruktur mit den Resultaten für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  zu vergleichen. Auch hier ist der Abstand der BiO-Ebenen um ca. 1 Å kleiner als im Experiment. Der etwas zu große Bi-O-Abstand innerhalb der Ebenen ist auf das Überschätzen der planaren Gitterkonstante zurückzuführen. Wie für alle Modelle, bei denen nominelle Ladungen zur Berechnung der Phonondispersion verwendet werden, ist die Phonondispersion von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Abb. 4.8a) durch eine Vielzahl instabiler Zweige gekennzeichnet. Auch liegen die Frequenzen der höchsten Moden mehrere THz über experimentellen Resultaten. Da keine experimentellen Daten für die Phonondispersion vorliegen, wird die maximale Phonfrequenz aus Messungen der phononischen Zustandsdichte [75] von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  zu 21 THz abgeschätzt. Die Frequenzen liegen insgesamt etwas tiefer als in dem vergleichbaren Modell für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Dieses gilt sowohl für die hochfrequenten Moden (Breathing-Mode  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ : 35.201 THz,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ : 31.648 THz), als auch für die instabilen Moden (tiefste Frequenz  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ : -6.655 THz,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ : -9.997 THz, Abb. 4.9). Dieses dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß hier im Gegensatz zu  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  die planare Gitterkonstante um ca. 4 % überschätzt wird.

Für ein Modell effektiver Ladungen werden die Ionenladungen der RE-Modelle von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  übernommen. Die Ca-Ladung wird aus der Neutralitätsbedingung bestimmt. In Tab. 4.9 sind die Orbitalbesetzungen zusammengestellt. Wird die Kristallstruktur durch Energieminimierung bestimmt (Modell RE0), so hat nur die Abweichung der planaren Gitterkonstanten  $a$  und die Sr-Position gegenüber dem Modell RN zugenommen. Bei allen anderen Gitterparametern hat sich die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten verbessert. Dieses gilt insbesondere für die Cu-Positionen. Abb. 4.8b zeigt die Phonondispersion dieses Modells. Gegenüber dem Modell RN sind die Frequenzen der instabilen Moden gestiegen (tiefste Frequenz: -6.777 THz). Die Frequenz der Breathing-Mode ist auf 25.72 THz zurückgegangen. Daneben fällt besonders das Absinken der Frequenzen der höchsten  $\Lambda_1$ -Zweige auf. Bei diesen Moden schwingen die O2-Ionen parallel zur  $c$ -Achse. Beispiele sind die höchsten  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am Z-Punkt. Die Ursache hierfür dürfte die gegenüber dem Modell RN größere Gitterkonstante  $c$  sein. Damit verbunden ist eine Zunahme der Bi-O2- und Cu-O2-Abstände, wodurch die kurzreichweitigen, repulsiven Paarpotentialbeiträge abgeschwächt werden. Die Raman-aktiven  $A_g$ - und die infrarot-aktiven  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt werden in Kap. 9 ausführlich diskutiert.

Durch Skalieren kurzreichweitiger Paarpotentiale kann auch hier eine weitere Verbesserung des Referenzmodells erreicht werden. Als bisher optimal erwiesen hat sich für das Sr-O2-Paarpotential, wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , einen Skalierungsparameter von  $R^0 = 0.17 a_B$  fest vorzugeben. Daneben wurden die Paarpotentiale Bi-O2 ( $R^0 = -0.4171 a_B$ ), Bi-O3 ( $R^0 = 0.0787 a_B$ ), Sr-O1 ( $R^0 = -0.0290$

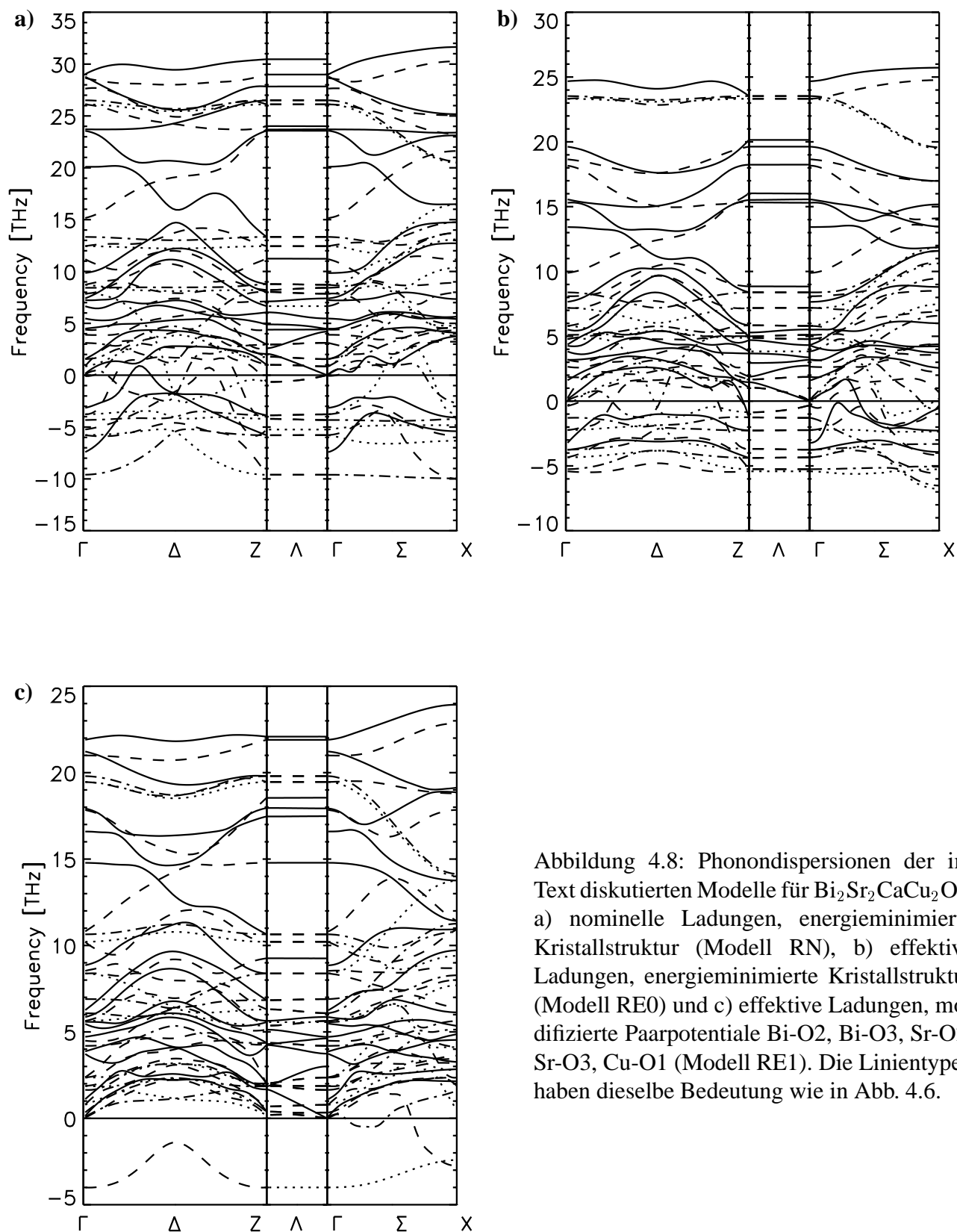


Abbildung 4.8: Phonondispersionen der im Text diskutierten Modelle für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ : a) nominelle Ladungen, energieminierte Kristallstruktur (Modell RN), b) effektive Ladungen, energieminierte Kristallstruktur (Modell RE0) und c) effektive Ladungen, modifizierte Paarpotentiale Bi-O2, Bi-O3, Sr-O2, Sr-O3, Cu-O1 (Modell RE1). Die Linientypen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 4.6.

	exp. [64]	RN	RE0	RE1
$\ c$	2.9665	1.8034	2.2807	2.4430
$\ ab$	2.7058	2.8613	2.9226	2.7325

Tabelle 4.11: Bi-O3-Abstände in Å für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .  $\|c$  gibt den Abstand der benachbarten BiO-Ebene an.  $\|ab$  bezeichnet den Abstand zwischen den Bi- und O3-Atome innerhalb einer BiO-Ebene.

$a_B$ ), Cu-O1 ( $R^0 = -0.4137 a_B$ ) und Cu-O2 ( $R^0 = -0.0948 a_B$ ) skaliert (Modell RE1). In diesem Modell werden die Abmessungen der Elementarzelle gut reproduziert. Ebenso werden die Atompositionen innerhalb der CuO-Ebene gut wiedergegeben. Für den Abstand der CuO-Ebenen ergibt sich ein nur geringfügig zu kleiner Wert (Cu-Cu-Abstand: experimentell 3.32 Å, Modell RE1: 3.16 Å). Die Beschreibung des Dimplings ist ebenfalls gut. Die Bi-O3-Abstände innerhalb der BiO-Ebenen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Für den Abstand der BiO-Ebenen ergibt sich ein um 0.5 Å zu kleiner Wert, Tab. 4.11. Damit ist auch hier eine Verbesserung zu den bisher für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  diskutierten Modellen festzustellen. Die größte Abweichung zur experimentellen Kristallstruktur ist bei der O2-Position festzustellen. Dieses ist eine Gemeinsamkeit aller hier diskutierter Modelle, Tab. 4.10. Vergleicht man die Phonondispersion dieses Modells, Abb. 4.8c, mit der des Modells RE0, so fällt zunächst die geringe Anzahl instabiler Zweige auf. Am X-Punkt sind nur noch die Tilt-Moden instabil, die den Übergang in die orthorhombische Kristallstruktur beschreiben. Dieses gilt auch für den teilweise instabilen  $\Sigma_4$ -Zweig. Der durchgehend instabile Zweig in  $\Delta$ -,  $\Lambda$ - und  $\Sigma$ -Richtung endet am  $\Gamma$ - und am Z-Punkt in den  $B_{2u}$ -Moden, Abb. 4.9c. Da hierfür keine experimentellen Daten vorliegen, wird auf diese Mode nicht weiter eingegangen. Bei den hochfrequenten Moden sind Frequenzabsenkungen gegenüber dem Modell RE0 von 2 THz (Breathing-Moden, Modell RE0:  $A_g^X$ : 25.720,  $B_{3u}^X$ : 24.763 THz; Modell RE1:  $A_g^X$ : 23.993,  $B_{3u}^X$ : 22.854 THz) bis zu mehr als 5 THz (Quadrupol-Moden, Modell RE0:  $B_{3g}^X$ : 19.580,  $A_u^X$ : 19.492 THz; Modell RE1:  $B_{3g}^X$ : 14.145,  $A_u^X$ : 14.025 THz) zu beobachten, Damit liegt die maximale Phononfrequenz nur noch 2 THz über

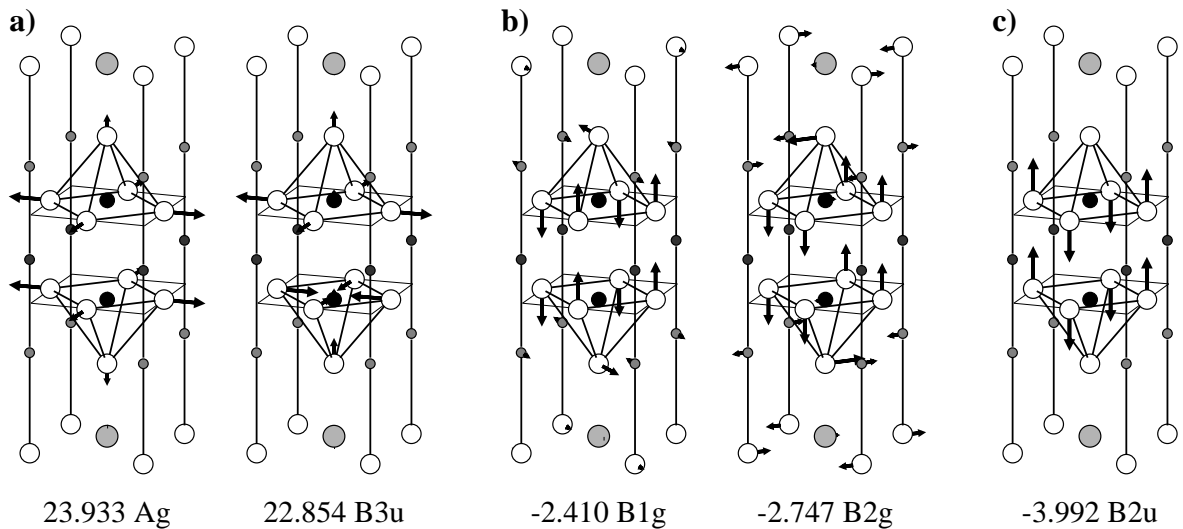


Abbildung 4.9: Auslenkungsmuster verschiedener Moden im optimalen Referenzmodell RE1 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ . a) Breathing-Moden am X-Punkt; b) Tilt-Moden am X-Punkt; c)  $B_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt. (Frequenzen in THz).

den experimentellen Werten. Die Auslenkungsmuster der Quadrupolmoden zeigt Abb. 6.20c für das optimale Modell, welches Ladungs- und Dipolfluktuationen einschließt.

# Kapitel 5

## Einfluß der Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade

Von den in Kap. 2 vorgestellten adiabatischen Dichtefreiheitsgraden stellen die Ladungsfluktuationen in der metallischen Phase der HTSL den wichtigsten Screening-Prozeß dar. Viele charakteristische Merkmale der Gitterdynamik der HTSL, wie z. B. die experimentell zu beobachtenden Phononanomalien, lassen sich auf diese Freiheitsgrade zurückführen [42, 76]. Über die Summenregel für die Ladungsfluktuationenpolarisierbarkeit kann zwischen Metall und Isolator unterschieden werden. In Metallen schirmen Ladungsfluktuationen die durch die Auslenkung der Ionen induzierten Felder effizient ab, so daß Dipolfreiheitsgrade hier eine untergeordnete Rolle spielen sollten. Diese Aussage ist allerdings für die HTSL mit ihren gemischt kovalent-ionisch-metallischen Bindungen zu relativieren, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird. In diesem Kapitel werden ausschließlich On- und Offsite-Ladungsfluktuationen betrachtet. Letztere führen zu selektiven Renormierungen des Phononspektrums für Moden, bei denen durch die Kristallsymmetrie eine Kopplung an diese Freiheitsgrade erlaubt ist.

In Kap. 2.5 wurde gezeigt, daß sich für die Ladungsfluktuationenpolarisierbarkeit eine Ortsraumdarstellung angeben läßt:

$$\Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{n}} \Pi_{\kappa\kappa'}^0 \mathbf{n} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\kappa'}^{\mathbf{m}} - \tau_{\kappa})}. \quad (5.1)$$

Diese Gleichung ist der Ausgangspunkt zur Modellierung der Polarisierbarkeit. Dazu werden Werte in der Form

$$\Pi_{\kappa\kappa'}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} = \Pi_{\kappa\kappa'}^{\text{Mod}} (|\mathbf{R}_{\kappa}^{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\kappa'}^{\mathbf{n}}|) \quad (5.2)$$

vorgegeben. Die Modellierung der Ladungsfluktuationenpolarisierbarkeit wird dazu benutzt, den Einfluß einzelner Freiheitsgrade auf die Gitterdynamik zu untersuchen. Ein weiterer Vorteil der Modellierung ist die Möglichkeit, den Einfluß einzelner Ladungsfluktuationen zu untersuchen. Eine wichtige Einschränkung für die Parameter  $\Pi_{\kappa\kappa'}^{\text{Mod}}$  und ein Anhaltspunkt für deren Wahl stellt die Summenregel

$$\sum_{\kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \begin{cases} Z_{\kappa}(E_F) & \text{für ein Metall,} \\ 0 & \text{für einen Isolator.} \end{cases} \quad (5.3)$$

dar. Die partielle Zustandsdichte  $Z_\kappa(E_F)$  des Orbitals  $\kappa$  an der Fermi-Energie  $E_F$  können aus der elektronischen Bandstruktur berechnet werden. Obige Summenregel führt zu folgender Bedingung an die Modellparameter (vgl. Gl. (2.150)):

$$\sum_{\kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \sum_{\mathbf{m}, \kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}^{\text{Mod}}(|\mathbf{R}_\kappa^{\mathbf{m}} - \boldsymbol{\tau}_{\kappa'}|). \quad (5.4)$$

Das einfachste Modell für die Polarisierbarkeit eines Metalls ist durch eine diagonale  $\Pi$ -Matrix gegeben, für die die Parameter gemäß

$$\Pi_{\kappa\kappa'}^{\text{Mod}}(|\mathbf{R}_\kappa^{\mathbf{m}} - \boldsymbol{\tau}_{\kappa'}|) := Z_\kappa(E_F) \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mathbf{m},0} \quad (5.5)$$

gewählt werden. Dabei ist  $Z_\kappa(E_F)$  die partielle Zustandsdichte des effektiven Orbitals  $\kappa$  an der Fermi-Energie. In einem solchem Modell ist die Polarisierbarkeit unabhängig vom Wellenvektor  $\mathbf{q}$ . Für einen Isolator müssen dagegen, um die Isolatorsummenregel zu erfüllen, Kopplungen zwischen verschiedenen Freiheitsgraden berücksichtigt werden. Damit ist die Polarisierbarkeit in diesem Fall immer  $\mathbf{q}$ -abhängig. Als abkürzende Schreibweise für die Parameter  $\Pi_{\kappa\kappa'}^{\text{Mod}}$  wird die Schreibweise  $\Pi(\text{Cu-3d})$ ,  $\Pi(\text{Cu-3d-O}_{xy}\text{-2p})$  etc. benutzt. Die erste Größe bezeichnet hier den Onsite-Term ( $\kappa = \kappa'$ ,  $\mathbf{m} = 0$ ) für das Cu-3d-Orbital. Der zweite Ausdruck gibt den Parameter für die Kopplung zwischen einem Cu-3d- und einem O<sub>xy</sub>-2p-Orbital an. Da im folgenden nur Kopplungen für die erste Nachbarordnung betrachtet werden, ist diese Schreibweise eindeutig. Werden für ein Atom nur Ladungsfluktuationen für ein Orbital betrachtet, so wird i. a. die Bezeichnung des Orbitals bei der Angabe des Modellparameters für die Polarisierbarkeit weggelassen. Im Rahmen eines solchen Modells lassen sich auch Offsite-Ladungsfluktuationen sehr einfach behandeln. Zur Berechnung der Polarisierbarkeit sind nur die entsprechenden Parameter  $\Pi(\text{Off})$ ,  $\Pi(\text{Off-O}_{xy})$  etc. festzulegen.

## 5.1 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>

In diesem Abschnitt werden verschiedene Modelle vorgestellt, um den Einfluß von Ladungsfluktuationenfreiheitsgraden auf die Gitterdynamik von tetragonalem und orthorhombischen La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> zu untersuchen. Für beide Strukturen wird jeweils das Starre-Ionen-Modell RE1 als Referenzmodell verwendet, Abb. 4.2b bzw. Abb. 4.3c. Für tetragonales La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> zeigt Abb. 6.5 auf Seite 104 die Auslenkungsmuster an den Hochsymmetriepunkten des optimalen Modells in der metallischen Phase, bei dem auch Dipolfreiheitsgrade berücksichtigt sind. Diese Auslenkungsmuster unterscheiden sich qualitativ nicht von denen der hier diskutierten Modelle.

Für tetragonales La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> liegt in der metallischen Phase eine Tight-Binding-Parameterisierung der elektronischen Bandstruktur vor, aus der sich gemäß der Gln. (2.145) und (2.146) die Ladungsfluktuationenpolarisierbarkeit berechnen läßt. Die so erhaltenen *ab-initio*-Polarisierbarkeit kann durch ein einfaches Modell in dem oben diskutierten Formalismus gut approximiert werden. Es wird eine diagonale Polarisierbarkeit angenommen und die Parameter werden entsprechend der partiellen Zustandsdichten der einzelnen Freiheitsgrade gesetzt (Modell M1). Lediglich die Parameter für die Cu-4s- und Cu-4p-Orbitale müssen etwas nachjustiert werden um eine bessere Übereinstimmung mit der *ab-initio*-Rechnung zu erhalten [42, 69]. Es werden folgende Parameter verwendet:  $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.2 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_z\text{-2p}) = 0.13 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{La-5d}) = 0.06 \text{ eV}^{-1}$ .

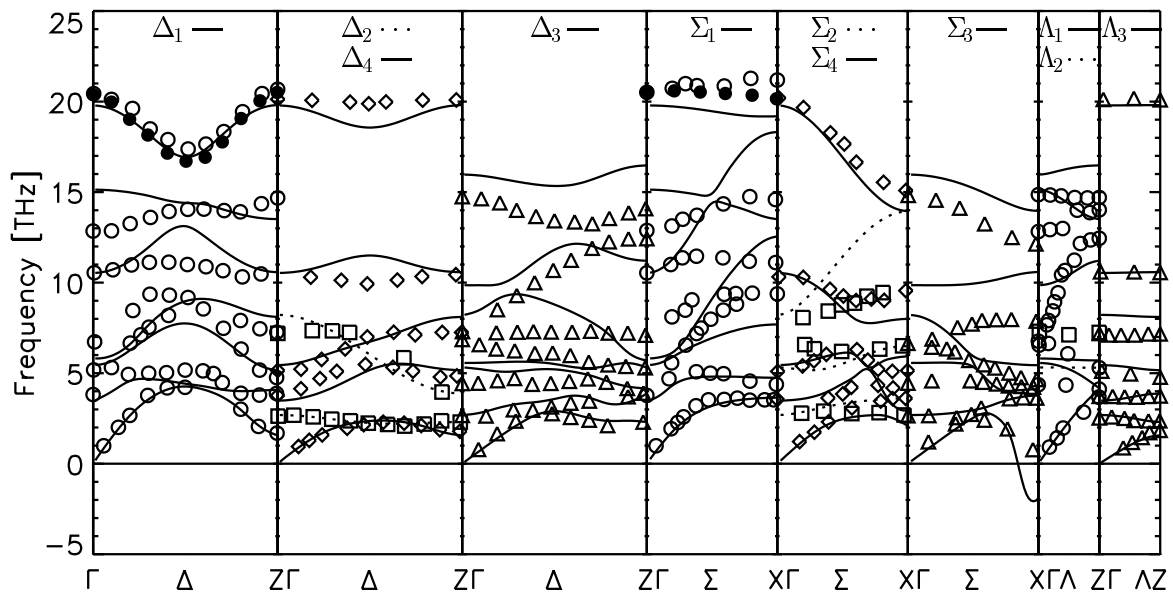


Abbildung 5.1: Vergleich der Phonondispersion für metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in der HTT-Phase (Modell M1) mit experimentellen Daten von  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  (offene Symbole) [77] und optimal dotiertes  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  (ausgefüllte Symbole) [78]. Die verschiedenen irreduziblen Darstellungen sind durch unterschiedliche Linientypen und Symbole gekennzeichnet. (von links nach rechts): [ $\Delta_1$ : —,  $\circ$ ,  $\bullet$ ], [ $\Delta_2$ :  $\cdots$ ,  $\square$ ;  $\Delta_4$ : —,  $\diamond$ ], [ $\Delta_3$ : —,  $\Delta$ ], [ $\Sigma_1$ : —,  $\circ$ ,  $\bullet$ ], [ $\Sigma_2$ :  $\cdots$ ,  $\square$ ;  $\Sigma_4$ : —,  $\diamond$ ], [ $\Sigma_3$ : —,  $\Delta$ ], [ $\Lambda_1$ : —,  $\circ$ ;  $\Lambda_2$ :  $\cdots$ ,  $\square$ ], [ $\Lambda_3$ : —,  $\Delta$ ].

Abb. 5.1 zeigt den Vergleich der Phonondispersion dieses Modells mit experimentellen Daten aus Neutronen-Messungen. In  $\Delta$ -Richtung wird das für metallischen  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  typische Minimum des höchsten  $\Delta_1$ -Zweiges ( $\Delta_1/2$ -Minimum) sehr gut reproduziert. Es handelt sich hier gerade um die vermutlich generische Phononanomalie der HTSL, die bei den Cu-O-„*bond-stretching*“-Moden zu beobachten sein sollte. Eine ausführliche Diskussion der Reaktion dieser Mode und der Breathing-Mode auf die einzelnen adiabatischen Freiheitsgrade erfolgt in Kap. 7. Der zweithöchste  $\Delta_1$ -Zweig zeigt dagegen ein dem experimentellen Befund entgegengesetztes Verhalten (Abnahme der Frequenz vom  $\Gamma$ - zum  $Z$ -Punkt). Der qualitative Verlauf der  $\Delta_3$ -Zweige wird gut reproduziert. Die Frequenzunterschiede zum Experiment liegen zwischen 2 und 3 THz. In  $\Sigma$ -Richtung entspricht der Verlauf des höchsten  $\Sigma_1$ -Zweiges dem von optimal dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , er liegt allerdings etwas tiefer als im Experiment. Der zweithöchste  $\Sigma_1$ -Zweig, der am  $X$ -Punkt in der Scissor-Mode (zweithöchste  $A_g$ -Mode, siehe dazu Abb. 6.5c) endet, liegt dagegen um mehrere THz höher als im Experiment. Neben der Breathing-Mode existiert am  $X$ -Punkt eine weitere Phononmode, bei der die Cu-O<sub>xy</sub>-Bindungen stark beansprucht werden, bei dieser sogenannten Quadropol-Mode (höchste  $B_{1g}$ -Mode, vgl. Abb. 6.5c) wird der CuO-Oktaeder orthorhombisch verzerrt. Der Verlauf des höchsten  $\Sigma_4$ -Zweiges, dessen Endpunkt diese Mode darstellt, wird bereits im ionischen Referenzmodell RE1 sehr gut beschrieben. Die hier betrachteten Ladungsfluktuationen und auch die im folgenden Kapitel diskutierte Dipolfreiheitsgrade haben aus Symmetriegründen keinen Einfluß auf den Verlauf dieses Zweiges bzw. der Quadropolmode. Daher kann eine Renormierung dieser Mode durch den Jahn-Teller-Effekt als unwahrscheinlich angesehen werden [79]. Dieses wird durch experimentelle Ergebnisse bestätigt, die zeigen, daß die Frequenz dieser Mode durch Doping nur wenig beeinflusst wird [7]. Bei den  $\Lambda_1$ -

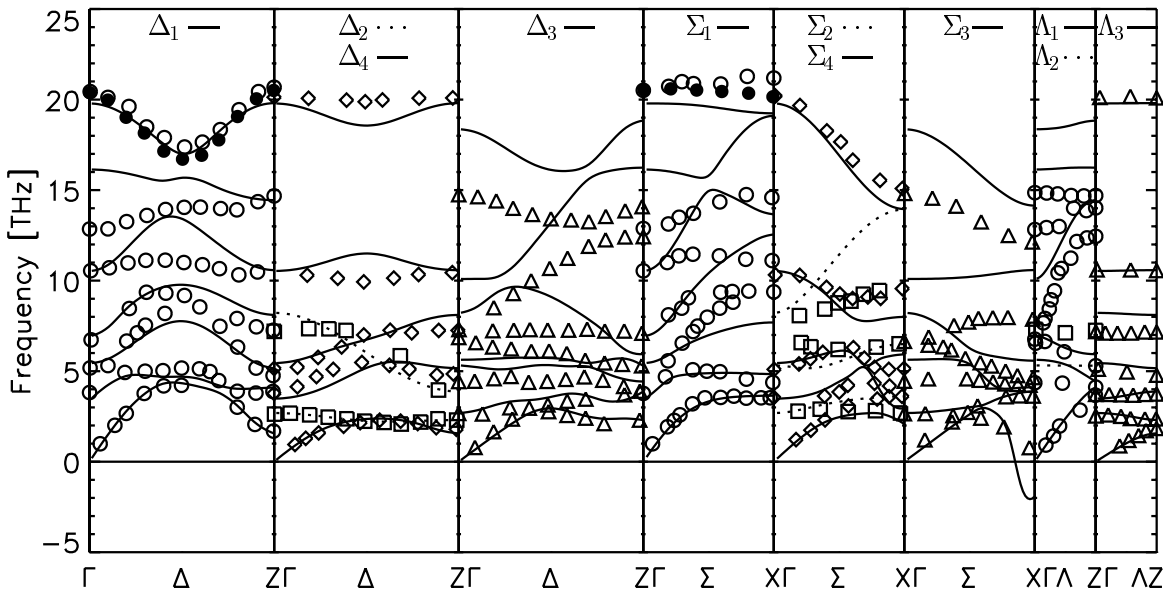


Abbildung 5.2: Vergleich der Phonondispersion des Modells M2 für metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mit experimentellen Daten von  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  (offene Symbole) [77] und optimal dotiertes  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  (ausgefüllte Symbole) [78]. Die Bedeutung der Linientypen und Symbole identisch mit Abb. 5.1.

Zweigen sind teilweise keine so guten Übereinstimmungen mit der experimentellen Phonondispersion zu beobachten. Insbesondere wird der für metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  charakteristische steile  $\Lambda_1$ -Zweig nicht reproduziert. Dieses ist eine Folge der LDA-Bandstrukturrechnungen, aus deren Ergebnissen die Parameter zur Modellierung der Polarisierbarkeit bestimmt wurden. LDA-Rechnungen überschätzen die Kopplungen entlang der  $c$ -Achse und beschreiben die starke Anisotropie der elektronischen Struktur der Hochtemperatur-Supraleiter nur unzureichend.

Eine bessere Beschreibung der Gitterdynamik entlang der  $\Lambda$ -Richtung kann durch ein streng zweidimensionales Modell für den Ladungs-Response entlang der  $c$ -Achse erreicht werden, dazu werden die Ladungsfluktuationen auf den La- und  $\text{O}_z$ -Atomen in den ionischen Schichten vernachlässigt [80]. Es werden nur noch Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen auf den Cu-3d-, Cu-4s-, Cu-4p- und  $\text{O}_z$ -2p-Orbitalen betrachtet (Modell M2, Abb. 5.2). Der Verlauf der  $\Delta_1$ -,  $\Sigma_1$ - und  $\Sigma_3$ -Zweige zeigt nur geringe Unterschiede zum Modell M1. Die übrigen  $\Delta$ - und  $\Sigma$ -Zweige stimmen mit dem Starre-Ionen-Modell überein, da aus Symmetriegründen die Ladungsfluktuationen auf den Cu- und  $\text{O}_{xy}$ -Ionen nicht an diese Zweige koppeln (Tab. C.4). Die  $\Lambda_1$ -Zweige liegen hier höher als im Modell M1, dafür deutet sich hier ein steiler  $\Lambda_1$ -Zweig an, der allerdings 2 - 3 THz oberhalb der experimentellen Frequenzen verläuft.

Um den Ladungs-Response für einen Isolator zu beschreiben, muß die Polarisierbarkeitsmatrix die Isolatorsummenregeln

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_{\kappa} \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) = \mathcal{O}(q) \quad (5.6a)$$



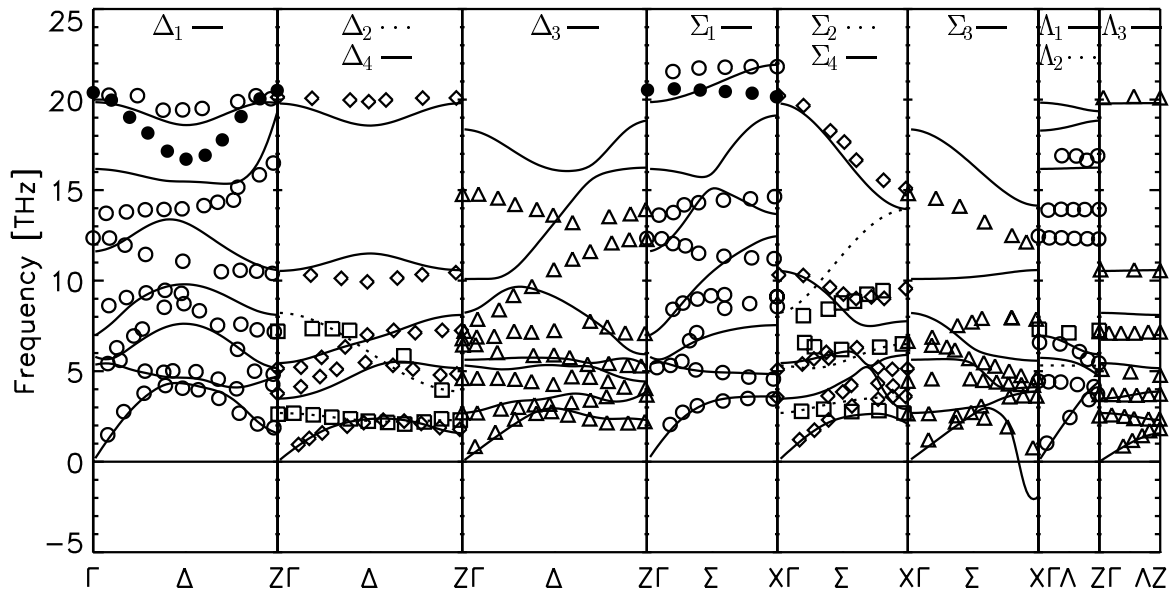


Abbildung 5.3: Vergleich der Phonondispersion des Isolatormodells I1 mit experimentellen Daten für undotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (offene Symbole) [77]. Weiterhin sind die Dispersionen einiger Zweige von optimal dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  angegeben (ausgefüllte Symbole) [78]. Die Bedeutung der Linientypen und Symbole identisch mit Abb. 5.1.

und

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_{\kappa, \kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) = \mathcal{O}(q^2) \quad (5.6b)$$

erfüllen. Daraus ergibt sich, daß zur Modellierung der Polarisierbarkeit neben den Diagonalelementen auch Kopplungen zwischen verschiedenen Freiheitsgraden zu berücksichtigen sind. Werden nur Ladungsfluktuationen auf den Cu-3d- und den  $\text{O}_{xy}$ -2p-Orbitalen betrachtet, so führen obige Summenregeln auf folgende Beziehungen zwischen den Parametern zur  $\Pi$ -Modellierung:

$$\Pi(\text{Cu}) + 4 \Pi(\text{Cu-O}_{xy}) = 0, \quad (5.7a)$$

$$\Pi(\text{O}_{xy}) + 2 \Pi(\text{Cu-O}_{xy}) + 4 \Pi(\text{O}_x\text{-O}_y) = 0. \quad (5.7b)$$

In Anlehnung an die SIC-LSD-Rechnungen von SVANE [81] bzw. Ref. [42] wird die Polarisierbarkeit des Cu-3d-Orbitals stark gegenüber dem Modell M1 reduziert und die Polarisierbarkeit für das  $\text{O}_{xy}$ -2p-Orbital erhöht. Die zwei verbleibenden Parameter werden über obige Summenregeln bestimmt. Die verwendeten Werte lauten (Modell I1):  $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.75 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.025 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{O}_x\text{-O}_y) = -0.175 \text{ eV}^{-1}$ . Abb. 5.3 zeigt den Vergleich der Phonondispersion dieses Modells mit Meßwerten für undotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Das im Experiment beobachtete Minimum in der Mitte des höchsten  $\Delta_1$ -Zweiges wird korrekt wiedergegeben. Dieses ist im Isolator nicht so ausgeprägt wie bei dotiertem, metallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Dieses zeigt die Bedeutung der Ladungsfluktuationenfreiheitsgrade für das Auftreten der Phononanomalien (für eine genauere Diskussion sei auf Kap. 7 verwiesen). Der Verlauf des zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweiges wird qualitativ gut reproduziert. Sowohl am  $\Gamma$ - als auch am  $Z$ -Punkt liegen die berechneten Frequenzen ca. 2 THz über

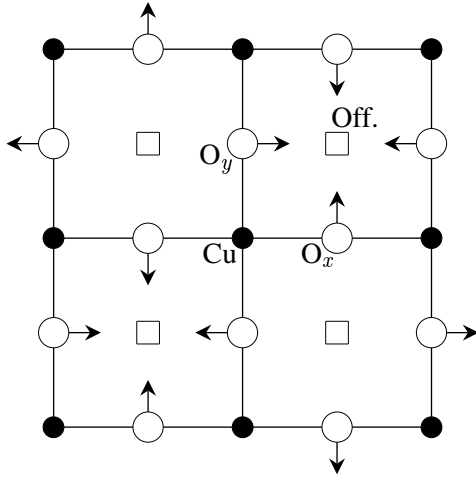


Abbildung 5.4: Lokalisierung der Offsite-Ladungsfluktuationen  $\square$  innerhalb einer CuO-Ebene ( $\bullet$ : Kupfer-,  $\circ$ : Sauerstoff-Ionen). Zusätzlich sind die Auslenkungen der  $O_x$ - und  $O_y$ -Ionen bei der Scissor-Mode eingezeichnet.

den experimentellen Werten. An die übrigen  $\Delta$ -Zweige koppeln die hier betrachteten Ladungsfluktuationen nicht, so daß diese mit dem Starre-Ionen-Modell übereinstimmen. Bei den Zweigen der  $\Sigma$ -Richtung führt die Berücksichtigung der Ladungsfluktuationen dazu, daß der höchste  $\Sigma_1$ -Zweig gut mit den gemessenen Phononfrequenzen übereinstimmt. Der zweit- und dritthöchste  $\Sigma_1$ -Zweig werden ebenfalls gegenüber dem RIM stark renormiert, wobei allerdings auffällt, daß die Frequenz der Scissor-Mode (zweithöchste Mode am  $X$ -Punkt) sich nur wenig verändert hat. Bei den  $\Sigma_3$ -Zweigen ist der Einfluß der Ladungsfluktuationen nur beim zweithöchsten Zweig zu beobachten. Dessen Verlauf stimmt bereits im Starre-Ionen-Modell gut mit den experimentellen Werten überein. Die Ladungsfluktuationen senken diesen Zweig am  $X$ -Punkt um ca. 1 THz ab. In  $\Lambda$ -Richtung sind praktisch keine Unterschiede zum Starre-Ionen-Modell zu beobachten.

In allen bisher diskutierten Modellen lag die Frequenz der Scissor-Mode deutlich über dem experimentellen Wert. Zwar führt die Berücksichtigung von Dipolfuktuationen, wie sie im nächsten Kapitel diskutiert werden, zu einer Frequenzabsenkung dieser Mode. Der Unterschied zum experimentellen Wert beträgt dann aber immer noch ca. 2 THz. Um die Übereinstimmung der Frequenz dieser Mode mit dem Experiment zu verbessern werden Offsite-Ladungsfluktuationen eingeführt, die kovalente Bindungsanteile simulieren. Als Lokalisierungsort für die Offsite-Ladungsfluktuationen wird die Mitte der  $O_{xy}$ -Quadrate gewählt, Abb. 5.4. Auf diesen Punkt schwingen die  $O_{xy}$ -Ionen bei der Scissor-Mode zu bzw. von diesem weg, so daß eine starke Renormierung zu erwarten ist. Neben den langreichweitigen Kopplungen für diese Freiheitsgrade, die sich im Rahmen der Ewaldmethode exakt behandeln lassen, vgl. Kap. 2.5, werden nur die kurzreichweitigen Freiheitsgrad-Ion-Kopplungen zu den direkt benachbarten Cu- und  $O_{xy}$ -Atome der Offsite-Ladungsfluktuationen berücksichtigt. Für die entsprechenden Parameter werden die Werte  $B(\text{Cu-Off}) = 0.5 e^2/a_0^2$  und  $B(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = 0.5 e^2/a_0^2$  gewählt. Der Selbstterm der potentiellen Energie wird auf  $U_{\text{HXC}}^{\text{Off}} = 0.1 e^2/a_0$  gesetzt.  $a_0$  ist die experimentelle Gitterkonstante (3.79 Å).

Zur Bestimmung der Polarisierbarkeit wird das um Offsite-Ladungsfluktuationen erweiterte Isolator-Modell II betrachtet. Die Parameter müssen die Summenregeln

$$\Pi(\text{Cu}) + 4 \Pi(\text{Cu-O}_{xy}) + 4 \Pi(\text{Cu-Off}) = 0, \quad (5.8a)$$

$$\Pi(\text{O}_{xy}) + 2 \Pi(\text{Cu-O}_{xy}) + 4 \Pi(\text{O}_x\text{-O}_y) + 2 \Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = 0 \quad (5.8b)$$

und

$$\Pi(\text{Off}) + 4 \Pi(\text{Cu-Off}) + 4 \Pi(\text{O}_x\text{-Off}) = 0 \quad (5.8c)$$

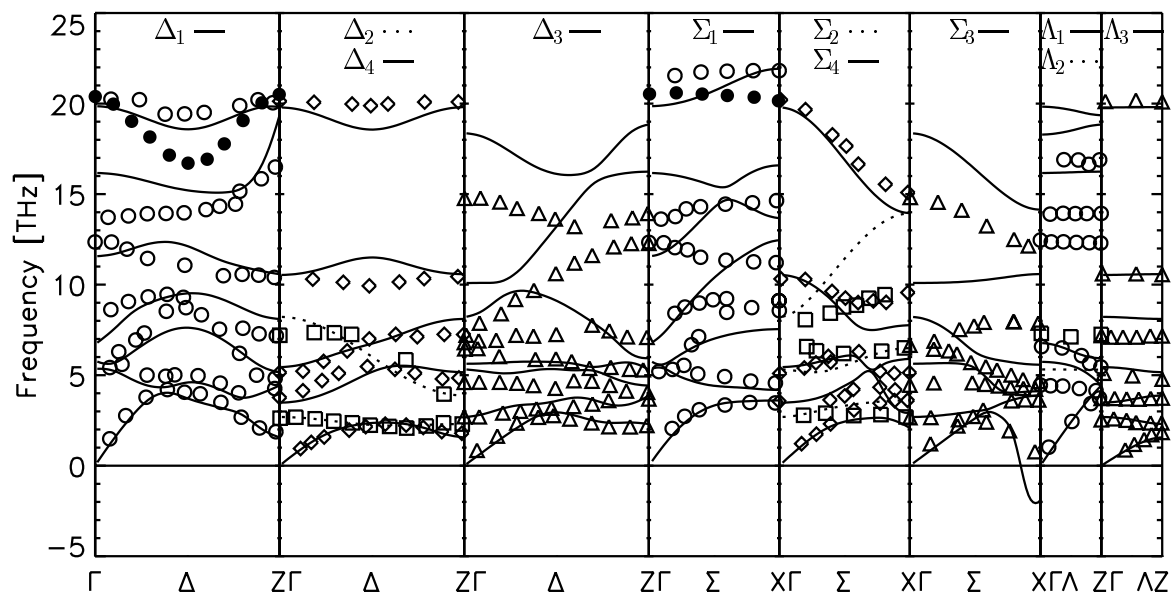


Abbildung 5.5: Vergleich der Phonondispersion des Modells I2 mit experimentellen Daten für undotiertes (offene Symbole) und optimal dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (ausgefüllte Symbole) [77, 78]. Die Bedeutung der Linientypen und Symbole ist identisch mit Abb. 5.1.

erfüllen. Werden die Parameter  $\Pi(\text{Cu})$ ,  $\Pi(\text{O}_{xy})$  und  $\Pi(\text{O}_x\text{-O}_y)$  vom Isolator-Modell I1 übernommen und der Wert von  $\Pi(\text{Off})$  vorgegeben, so lassen sich die verbleibenden Parameter bestimmen. Als sinnvoll hat sich folgender Parametersatz herausgestellt (Modell I2):  $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_{xy-2p}) = 0.75 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Off}) = 0.02 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.0225 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_x\text{-O}_y) = -0.175 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ . Abb. 5.5 zeigt die Phonondispersion dieses Modells. Der Vergleich mit der Phonondispersion des Modells I1, Abb. 5.3, zeigt, daß durch die Offsite-Ladungsfluktuationen die Scissor-Mode sehr selektiv beeinflusst wird. Deren Frequenz wird von 19.12 THz im Modell I1 auf 16.59 THz reduziert. Andere Moden, an die die Offsite-Ladungsfluktuationen ebenfalls koppeln, bleiben dagegen in ihrer Frequenz praktisch unverändert.

Zur Beschreibung des Metalls werden für die Onsite-Ladungsfluktuationen die Parameter des Modells M2 übernommen. Für die Offsite-Ladungsfluktuationen werden die Kopplungen des obigen Isolator-Modells verwendet, so daß Gl. (5.8c) auch für das Metall gilt (Modell M3, Abb. 5.6). Damit werden zur Modellierung der Polarisierbarkeit folgende Parameter verwendet:  $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_{xy}) = 0.2 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Off}) = 0.02 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ . Die Größe  $\Pi(\text{Cu-Off})$  gibt die Kopplungen zwischen den Cu-3d-Orbitalen und den Offsite-Ladungsfluktuationen an. Auch hier wird durch die Offsite-Ladungsfluktuationen ausschließlich die Scissor-Mode renormiert.

Die Parameter zur Berechnung der Polarisierbarkeit der letzten beiden Modelle werden für orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  übernommen. Um Verwechslungen zu vermeiden, werden dieselben Bezeichnungen für die Modelle verwendet. Für metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Modell M3, Abb. 5.8a) werden in der Mitte der  $\Xi$ -Richtung (diese Richtung entspricht der tetragonalen  $\Delta$ -Richtung), in den beiden Zweigen der 1-Darstellung ausgeprägte Minima beobachtet. Der Vergleich der Eigenvektoren zeigt, daß der zweithöchste Zweig dem  $\Delta_1/2$ -Minimum in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  entspricht. In  $\Lambda$ -Richtung ist ebenso wie in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in steiler  $\Lambda_1$ -Zweig zu beobachten (vierthöchster Zweig). Die jeweils höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige haben gegenüber dem Starre-Ionen-Modell ihr Verhalten

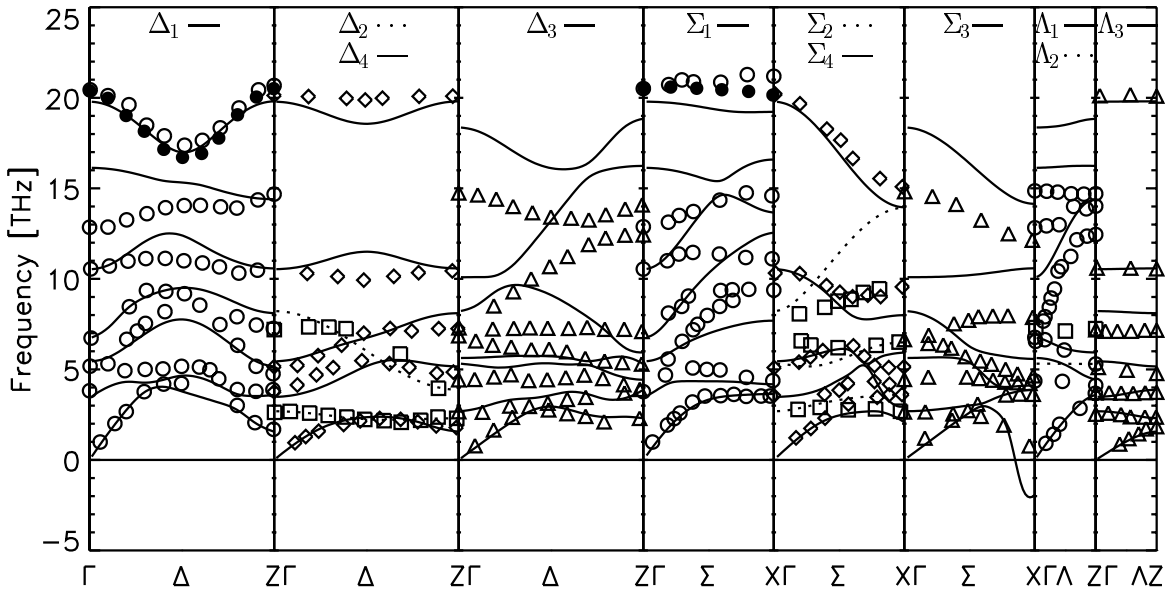


Abbildung 5.6: Vergleich der Phonondispersion des Modells M3 mit experimentellen Daten für dotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [77, 78]. Die Anordnung der irreduziblen Darstellungen ist identisch mit Abb. 5.1.

vertauscht. Ihr Verlauf entspricht jetzt dem des höchsten  $\Sigma_1$ -Zweiges in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Als Folge der Abbildung des  $X$ -Punktes der tetragonalen Brillouin-Zone auf den  $\Gamma$ - und den  $Z$ -Punkt der orthorhombischen Brillouin-Zone, sind in der Tieftemperaturphase zwei Scissor-Moden zu beobachten, deren Frequenzen sich nur minimal unterscheiden. Das Auslenkungsmuster der Scissor-Mode am  $\Gamma^o$ -Punkt ist in Abb. 5.7a dargestellt. Durch die Offsite-Ladungsfluktuationen werden die Frequenzen dieser Moden um fast 3 THz abgesenkt. Die Unterschiede dieser Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt sind weiterhin sehr klein (RE1:  $\Gamma^o$ : 19.281 THz,  $Z^o$ : 19.301 THz; M3:  $\Gamma^o$ : 16.373 THz,  $Z^o$ : 16.413 THz). Ein Einfluß der Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade auf die Quadrupolmoden, Abb. 5.7b, ist wie in der Hochtemperaturphase aus Symmetriegründen nicht gegeben, Tab. C.7. (Wie die Scissor-Mode ist die Quadrupolmode in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  eine  $X$ -Punkt-Mode.)

Im Isolatormodell I2, Abb. 5.8b, ist in den zwei höchsten  $\Xi_1$ -Zweigen in dieser Mitte der Richtung jeweils ein Minimum zu beobachten. Diese Minima sind nicht so ausgeprägt, wie in metallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Das dem  $\Delta_1/2$ -Minimum in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  entsprechende Auslenkungsmuster tritt im Gegensatz zum Metall im höchsten  $\Xi_1$ -Zweig auf. In  $\Lambda$ -Richtung sind neben den Frequenzabsenkungen keine qualitativen Unterschiede gegenüber dem Starre-Ionen-Modell festzustellen. Dieses

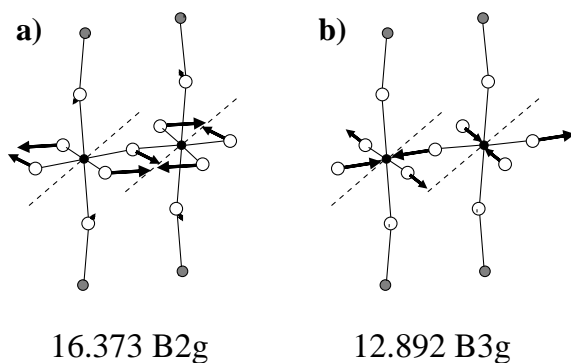


Abbildung 5.7: Auslenkungsmuster der Scissor- und Quadrupol-Moden in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . a) Scissor-Mode b) Quadrupol-Mode. Es sind nur die Moden am  $\Gamma$ -Punkt dargestellt. Die Auslenkungsmuster am  $Z$ -Punkt unterscheiden sich von diesen nur in der Phasenbeziehung entlang der  $c$ -Achse. Es sind die Frequenzen des Modells M3 in THz angegeben. (- - -: Tilt-Achse).

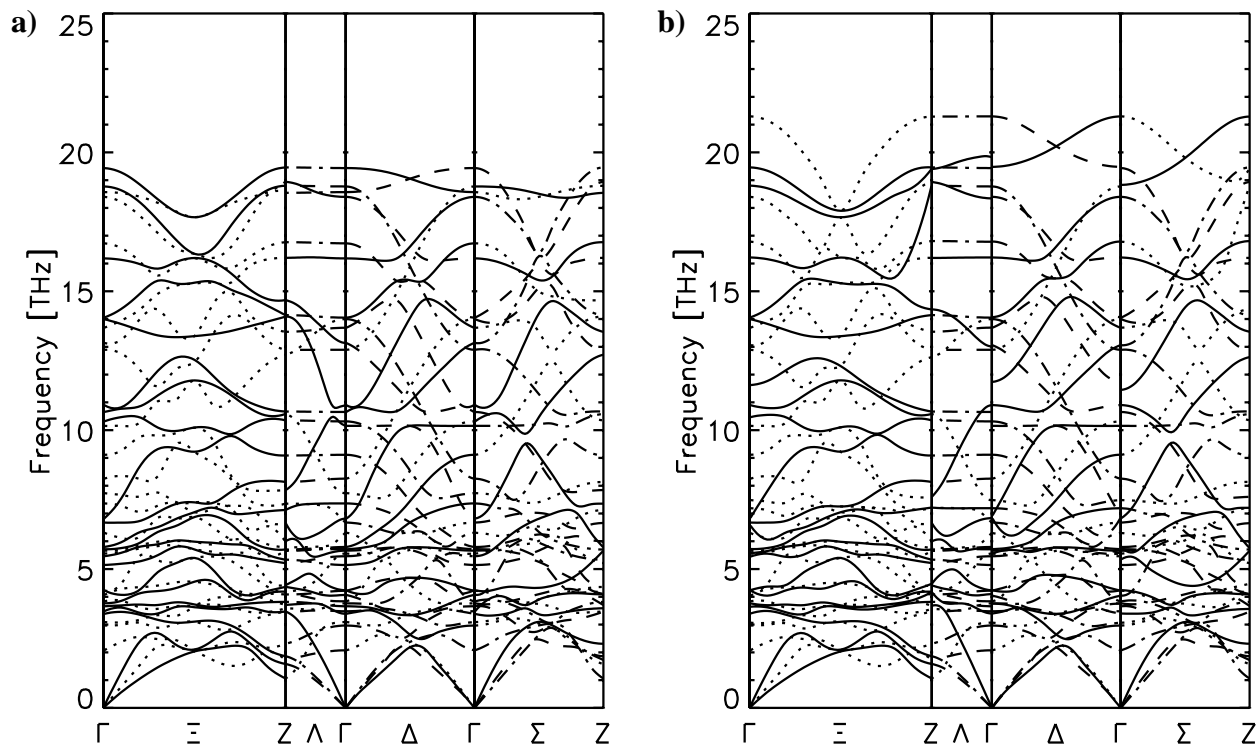


Abbildung 5.8: Phonondispersion für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in der Tieftemperaturphase. a) metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Modell M3), b) Isolatormodell I2. In beiden Modellen werden neben den Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebene Offsite-Ladungsfluktuationen berücksichtigt. Die Bedeutung der Linientypen stimmt mit der in Abb. 4.1 überein.

gilt auch für die Zweige der  $\Delta$ -Richtung. In  $\Sigma$ -Richtung fallen die Unterschiede zum Starre-Ionen-Modell hier geringer aus als im Modell M3. Die Frequenzen der Scissor-Moden liegen fast 3 THz tiefer als im Starre-Ionen-Modell und stimmen am  $\Gamma$  und am  $Z$ -Punkt überein. (I2:  $\Gamma_o$ ,  $Z$ : 16.430 THz).

## 5.2 $\text{La}_2\text{NiO}_4$

Zur Beschreibung der Gitterdynamik von  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  werden verschiedene Isolator-Modelle entwickelt. Mit einem Modell soll die Gitterdynamik von stöchiometrischen  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  beschrieben werden. Ein zweites Modell dient der Beschreibung von nichtstöchiometrischem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_{4-\delta}$ , in dieser Substanz werden die gleichen Phononanomalien wie in dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  beobachtet. Stöchiometrisches und nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  sind Isolatoren, so daß die Modelle für die Polarisierbarkeit die entsprechenden Summenregeln erfüllen müssen. Als Referenzmodell wird in beiden Fällen das Starre-Ionen-Modell RE3, Abb. 4.5c, verwendet. Auf die Abbildung eines vollständigen Satzes von Eigenvektoren wird verzichtet, da sich diese in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  nur unwesentlich von denen in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Abb. 6.5, unterscheiden

Aus den Resultaten für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  wird zuerst ein Modell zur Beschreibung der Gitterdynamik von stöchiometrischem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  entwickelt. Es werden Ladungsfluktuationen auf den Ni-3d- und den  $\text{O}_{xy}$ -2p-Orbitalen betrachtet, hinzu kommen Offsite-Ladungsfluktuationen bei  $(1/2a, 1/2a, 0)$ . Die Parameter zur Modellierung der Polarisierbarkeit werden vom Isolatormodell I2 für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$

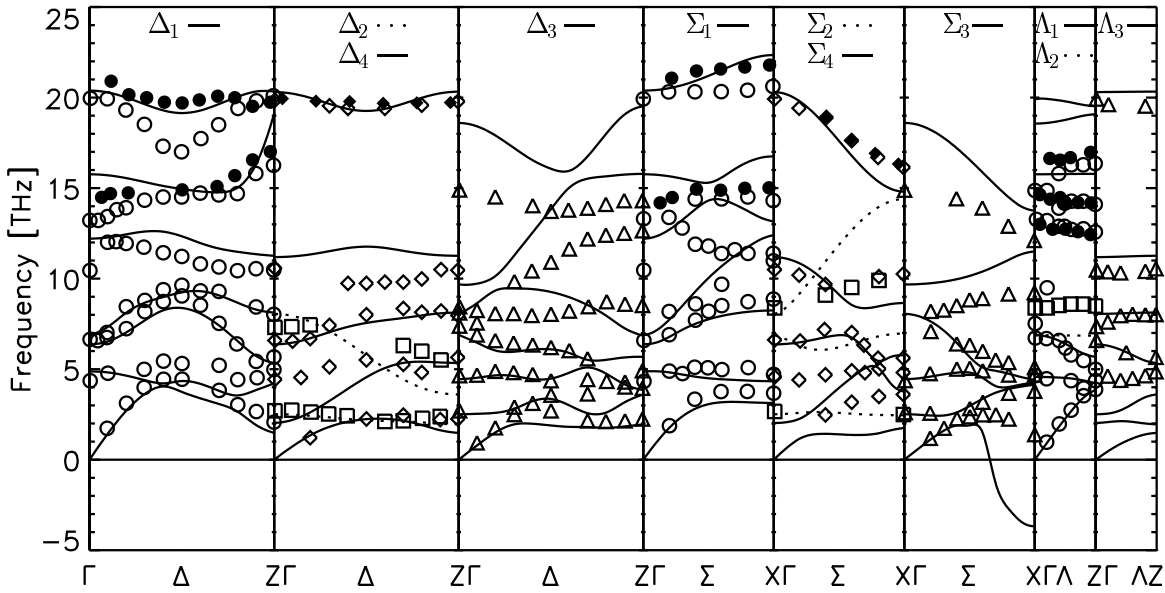


Abbildung 5.9: Vergleich der Phonondispersion des Modells IS1 mit experimentellen Daten für nichtstöchiometrisches (offene Symbole) und stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (ausgefüllte Symbole) [59]. Die unterschiedliche Linientypen und Symbole kennzeichnen die verschiedenen irreduziblen Darstellungen (von links nach rechts): [ $\Delta_1$ : —, ○, ●], [ $\Delta_2$ : ⋯, □;  $\Delta_4$ : —, ◇], [ $\Delta_3$ : —, △], [ $\Sigma_1$ : —, ○, ●], [ $\Sigma_2$ : ⋯, □;  $\Sigma_4$ : —, ◇], [ $\Sigma_3$ : —, △], [ $\Lambda_1$ : —, ○;  $\Lambda_2$ : ⋯, □], [ $\Lambda_3$ : —, △].

übernommen. Es werden also folgende Werte verwendet (Modell IS1):  $\Pi(\text{Ni-3d}) = 0.1 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.75 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Off}) = 0.02 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Ni-O}_{xy}) = -0.0225 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Ni-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_x\text{-O}_y) = -0.175 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ . Für den kurzreichweitigen Anteil der Kopplung zwischen Offsite-Ladungsfluktuationen und den direkt benachbarten Ni- und  $\text{O}_{xy}$ -Ionen werden folgende Werte für die Parameter gewählt:  $B(\text{Cu-Off}) = 0.5 e^2/a_0^2$  und  $B(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = 0.5 e^2/a_0^2$  gewählt. Alle anderen kurzreichweitigen Kopplungen werden vernachlässigt. Der Selbstterm der potentiellen Energie wird auf  $U_m^{\text{off}} = 0.1 e^2/a_0$  gesetzt.  $a_0$  ist die experimentelle Gitterkonstante ( $3.876 \text{ \AA}$ ). Diese Werte entsprechen denen, die in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  verwendet wurden. Der Vergleich der berechneten Phonondispersion mit experimentellen Werten, Abb. 5.9, zeigt die gute Übereinstimmung der höchsten Zweige in  $\Delta$ - und  $\Sigma$ -Richtung. Sofern Daten für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  vorliegen. Bei den  $\Lambda_1$ -Zweigen gibt es dagegen deutliche Abweichungen, die auf das Fehlen der Dipolfreiheitsgrade zurückzuführen sind.

Zur Beschreibung der Gitterdynamik in nichtstöchiometrischem, dotiertem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_{4-\delta}$  werden zusätzlich Ladungsfluktuationen auf den delokalisierten Ni-4s-Orbitalen zugelassen (Modell IN1). Die Untersuchungen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  haben gezeigt, daß Ladungsfluktuationen auf den ausgedehnten Cu-4s- und Cu-4p-Orbitalen für die Phononanomalien verantwortlich sind [76]. Ein ähnlicher Effekt ist aufgrund der delokalisierten Ni-4s-Orbitale auch in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  zu erwarten. Da nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ein Isolator ist, muß die Polarisierbarkeitsmatrix im Gegensatz zu metallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  die Isolatorsummenregel erfüllen. Werden Ladungsfluktuationen auf den Ni-3d-, Ni-4s- und  $\text{O}_{xy}$ -Orbitalen und Offsite-Ladungsfluktuationen bei  $(1/2a, 1/2a, 0)$  betrachtet, so führt dies auf die

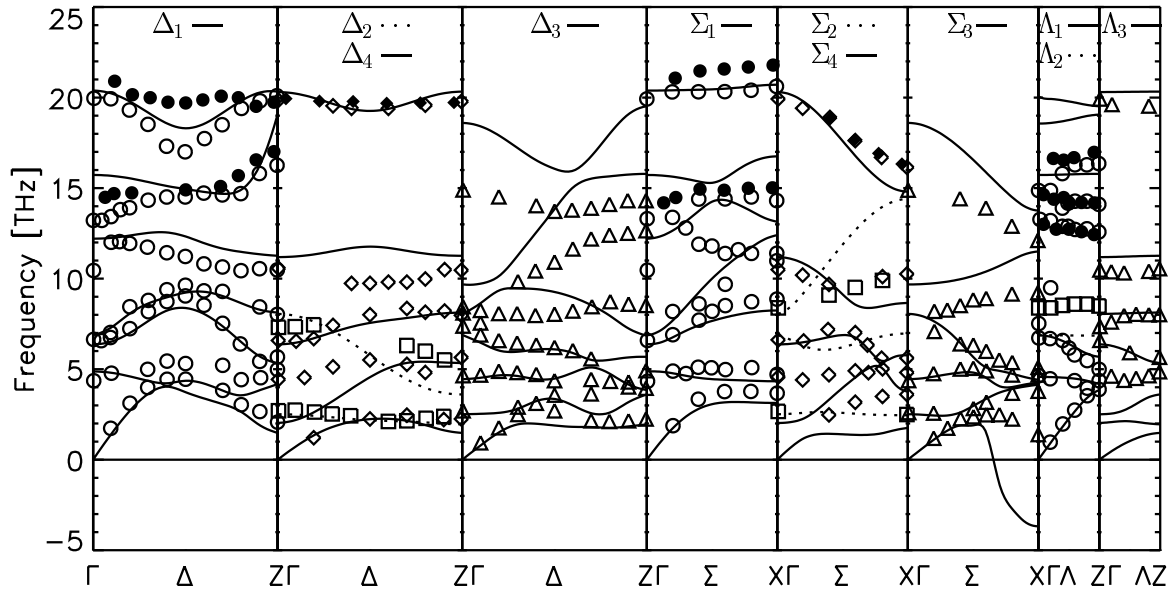


Abbildung 5.10: Vergleich der Phonondispersion für das Modell IN1 mit experimentellen Daten für nichtstöchiometrisches (offene Symbole) und stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (ausgefüllte Symbole) [59]. Die Linientypen und Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 5.9.

Gleichungen:

$$\Pi(\text{Ni-3d}) + \Pi(\text{Ni-3d-Ni-4s}) + 4\Pi(\text{Ni-3d-O}_{yx}) + 4\Pi(\text{Ni-3d-Off}) = 0, \quad (5.9a)$$

$$\Pi(\text{Ni-4s}) + \Pi(\text{Ni-3d-Ni-4s}) + 4\Pi(\text{Ni-4s-O}_{yx}) + 4\Pi(\text{Ni-4s-Off}) = 0, \quad (5.9b)$$

$$\Pi(\text{O}_{xy}) + 2\Pi(\text{Ni-3d-O}_{yx}) + 2\Pi(\text{Ni-4s-O}_{yx}) + 4\Pi(\text{O}_x\text{-O}_y) + 2\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = 0, \quad (5.9c)$$

und

$$\Pi(\text{Off}) + 4\Pi(\text{Ni-3d-Off}) + 4\Pi(\text{Ni-4s-Off}) + 4\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = 0. \quad (5.9d)$$

Der Parameter  $\Pi(\text{Ni-3d-Ni-4s})$  gibt die Kopplung zwischen Ni-3d- und Ni-4s-Orbitalen an, die auf demselben Atom lokalisiert sind (Onsite-Term). Es werden folgende Werte zur Modellierung der Polarisierbarkeit verwendet:  $\Pi(\text{Ni-3d}) = 1.0 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Ni-4s}) = 0.025 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.75 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Off}) = 0.02 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Ni-3d-Ni-4s}) = -0.0125 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Ni-3d-O}_{xy}) = -0.244375 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Ni-4s-O}_{xy}) = -0.003125 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Ni-3d-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Ni-4s-Off}) = 0.0 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_x\text{-O}_y) = -0.0625 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ . Der Selbstterm für das Ni-3d-Orbital wurde auf einen deutlich größeren Wert als im Modell IS1 gesetzt. Es ist anzunehmen, daß die Polarisierbarkeit des Ni-3d-Orbitals deutlich größer als die des Ni-4s-Orbitals ist. Anhaltspunkte hierfür liefern die Modelle für metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Der Wert für  $\Pi(\text{Ni-4s})$  wurde aus einem analogen Modell für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  übernommen [76]. Die Werte  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p})$ ,  $\Pi(\text{Off})$ ,  $\Pi(\text{Ni-3d-Off})$  und  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off})$  stammen aus dem Isolatormodell IS1. Wird  $\Pi(\text{Ni-4s-Off})$  auf Null gesetzt, lassen sich die verbleibenden Werte aus den Summenregeln bestimmen. Der Vergleich der Phonondispersion dieses Modells mit experimentellen Daten, Abb. 5.10, zeigt, daß das Verhalten der höchsten  $\Delta$ - und  $\Sigma$ -Zweige qualitativ mit den gemessenen Daten für nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  übereinstimmt. Das  $\Delta_1/2$ -Minimum ist deutlich ausgeprägt, liegt allerdings etwas höher als die experimentellen Werte. Bei den

übrigen Phononzweigen sind keine Unterschiede gegenüber dem Modell IS1 festzustellen. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Phonondispersion ähnlich gut wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

### 5.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$

Die Bismuth-Kuprate sind in stöchiometrischer Zusammensetzung metallisch. Durch teilweises Substituieren von Calcium durch Yttrium kann  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  in einen Halbleiter überführt werden [82]. Daher werden für beide Vertreter dieser Materialklasse, die in dieser Arbeit betrachtet werden, verschiedene Modelle für Metalle und Isolatoren untersucht. Die Entwicklung der Ladungsfluktuationsmodelle erfolgt in Anlehnung an die Überlegungen für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Als Referenzmodell wird für beide Substanzen das jeweilige Modell RE1 verwendet,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ : Abb. 4.6c;  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ : Abb. 4.8c. Eine Darstellung der wichtigsten hochfrequenten Moden an den Hochsymmetriepunkten findet sich am Ende von Kap. 6.3, für Modelle bei denen neben den Ladungsfluktuationen auch Dipolfreiheitsgrade zugelassen sind, deren Polarisierbarkeiten so variiert wurden, daß eine möglichst gute Übereinstimmung mit vorhandenen experimentellen Daten erreicht wird.

Als erstes wird ein Modell für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  diskutiert, bei dem Ladungsfluktuationen in den CuO-Ebenen und Offsite-Ladungsfluktuationen bei  $(1/2a, 1/2a, 0)$  betrachtet werden (Modell MC1). Diese Freiheitsgrade koppeln in allen drei betrachteten Symmetrierichtungen an die Zweige der 1-Darstellung und daneben auch an die  $\Sigma_4$ -Zweige (Tab. C.12). Für die Parameter zur Berechnung der Polarisierbarkeit werden die Werte des Modells M3 von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  übernommen. Diesem Vorgehen liegt die Annahme zugrunde, daß die Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade in guter Näherung durch die intrinsischen Eigenschaften der CuO-Ebene bestimmt werden [79]. Die verwendeten Werte lauten daher:  $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O1}) = 0.2 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Off}) = 0.02 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ . Abb. 5.12a zeigt die Phonondispersion dieses Modells. In der Mitte des zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweiges ist ein sehr ausgeprägtes Minimum zu beobachten. Das Auslenkungsmuster dieser Mode ist mit dem des  $\Delta_1/2$ -Minimums in metallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zu vergleichen, Abb. 5.11a. Auch erfährt die Sauerstoff-Breathing-Mode am X-Punkt (Abb. 5.11b) eine starke Renormierung von 22.819 THz im Starre-Ionen-Modell RE1 auf 19.501 THz im vorliegenden Modell, damit treten in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  analoge Phononanomalien auf wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Eine ausführliche Diskussion dieser Moden erfolgt in Kap. 7. Der an die Breathing-Mode anschließende  $\Sigma_1$ -Zweig zeigt allerdings eine größere Dispersion als der höchste  $\Sigma_1$ -Zweig in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Dieses resultiert daraus, daß hier die höchsten Moden am  $\Gamma$ - und Z-Punkt parallel zur c-Achse polarisierte  $A_{2u}$ -Moden sind, bei denen vor allem die O2-Ionen schwingen, Abb. 6.16. In metallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sind den höchsten Moden des Spektrums parallel zur ab-Ebene polarisiert. Eine weitere Gemeinsamkeit mit den Ergebnissen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist dagegen das Auftreten eines steilen  $\Lambda_1$ -Zweiges, der aus dem Schließen der  $A_{2u}$ -Unstetigkeiten am  $\Gamma$ -Punkt resultiert.

LDA-Bandstrukturrechnungen für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ist zu entnehmen, daß in den Bi-Kupraten neben den CuO-Ebenen auch die BiO-Ebenen metallisches Verhalten zeigen [45]. Dieses kann durch Ladungsfluktuationen auf den Bi- und O3-Ionen simuliert werden (Modell MB1). Diese Freiheitsgrade koppeln in allen betrachteten Hochsymmetrierichtungen an die Zweige der 1-Darstellung. Zusätzlich werden die  $\Delta_3$ - und  $\Sigma_3$ -Zweige von den Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen beeinflusst (Tab. C.12). Die benötigten Parameter zur Berechnung der Polarisierbarkeit werden auf denselben Wert wie die Polarisierbarkeit der O1-Ionen gesetzt:  $\Pi(\text{Bi}) = \Pi(\text{O3}) = 0.2 \text{ eV}^{-1}$ . Für alle ande-



ren Parameter werden die Werte des Modells MC1 verwendet. Die Frequenzen der höchsten Moden werden durch diese Ladungsfluktuationen um ca. 1.5 THz gegenüber dem Modell MC1 abgesenkt, Abb. 5.12b. Die höchsten Zweige in  $\Delta$ -Richtung verlaufen symmetrisch zur Mitte dieser Richtung. Dieses ist auf die starke Renormierung der höchsten parallel zur  $c$ -Achse polarisierten Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt zurückzuführen, Abb. 6.16. Mit diesen Renormierungen sind entsprechenden Änderungen im Verlauf der höchsten  $\Delta$ -Zweige verbunden. Auf die Frequenz des  $\Delta_1/2$ -Minimums im zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweig haben die Ladungsfluktuationen auf den Bi- und O3-Ionen allerdings nur einen sehr geringen Einfluß. Der höchste  $\Sigma_1$ -Zweig verläuft jetzt wesentlich flacher als im Modell MC1 und verbindet wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  die höchsten  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt mit der Breathing-Mode am  $X$ -Punkt.

Ein steiler Zweig wie im Modell MC1 ist nicht mehr zu beobachten. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß die Frequenz der zweithöchsten  $A_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt von 17.963 THz auf 13.169 THz abgesenkt wird. Ebenso werden durch die Ladungsfluktuationen auf den Bi-Atomen die Frequenzen der höchsten  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt um mehr als 3 THz reduziert. Damit liegen diese Moden niedriger als die höchsten  $A_{2u}$ -Moden an diesen Hochsymmetriepunkten, letztgenannte sind jetzt die höchsten Moden des Spektrums. Die höchsten  $A_{1g}$ -Moden liegen auch tiefer als die höchsten  $E_u$ -Moden. Die Phonondispersion entlang der  $\Delta$ - und  $\Sigma$ -Richtung hat im Modell MB1 große Ähnlichkeit mit der Phondispersion des Modells M3 für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Aufgrund der charakteristischen Unterschiede zwischen den Modellen MC1 und MB1 kann durch Vergleich mit gemessenen Phonondispersionskurven die Frage geklärt werden, ob die BiO-Ebenen metallischen Charakter aufweisen oder nicht. Leider liegen solche Messungen bis heute nicht vor.

Für ein Modell eines fiktiven Isolators werden zunächst nur Ladungsfluktuationen auf den Cu- und O1-Ionen sowie Offsite-Ladungsfluktuationen betrachtet. In Anlehnung an das Isolatormodell I2 für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  werden Ladungsfluktuationen auf den Cu-3d- und den O1-2p-Orbitalen betrachtet und die Parameter zur Modellierung der Polarisierbarkeit übernommen (Modell IC1):  $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O1-2p}) = 0.75 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Off}) = 0.02 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-O1}) = -0.0225 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O1-O1}) = -0.175 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ . Für dieses Modell sind Unterschiede gegenüber dem Modell RE1 nur in  $\Delta$ - und  $\Sigma$ -Richtung festzustellen, Abb. 5.13a. Die Zweige der  $\Delta_1$ -Richtung bleiben praktisch unverändert. Dieses gilt auch für die meisten Phononen am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt. Eine Ausnahme stellt nur die zweithöchste  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt dar, deren Frequenz wird von 17.215 THz auf 12.419 THz abgesenkt. Dies führt zu entsprechenden Renormierungen des dritt- und vierthöchsten  $\Delta_1$ -Zweiges. Der dritthöchste  $\Delta_1$ -Zweig verläuft zunächst relativ

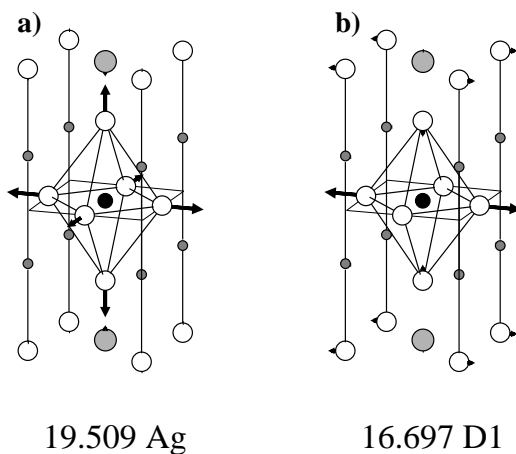


Abbildung 5.11: Auslenkungsmuster der *bond-stretching*-Moden im Modell MC1 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . a) Auslenkungsmuster in der Mitte des zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweiges. (nur Realteil) b) Breathing-Mode. (Frequenzen in THz).

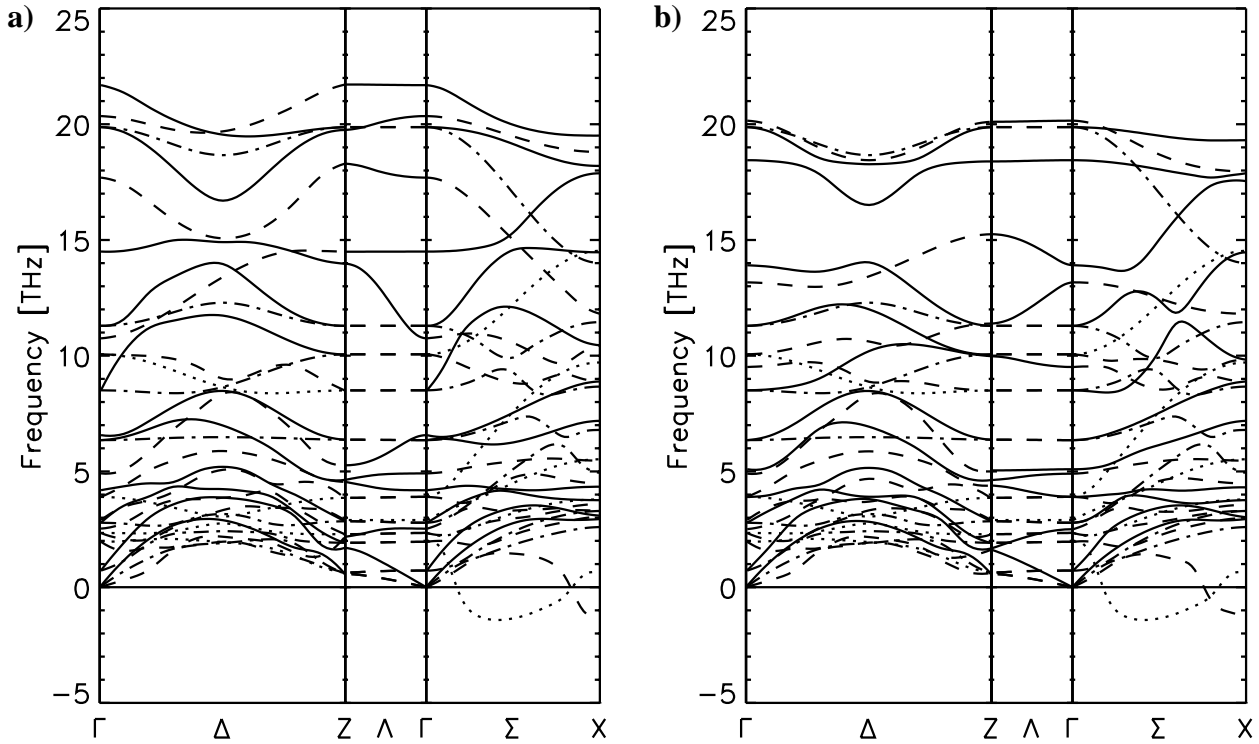


Abbildung 5.12: Phonondispersion der Modelle für metallisches  $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . a) Modell MC1, Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebene und Offsite-Ladungsfluktuationen b) zusätzliche Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen. Die Linientypen kennzeichnen die verschiedenen irreduziblen Darstellungen: 1: —, 2:  $\cdots$ , 3: -- und 4: - · -.

flach und steigt dann steil zum  $Z$ -Punkt hin an. Dieser Zweig endet am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt an Moden, bei denen die O3-Ionen parallel zu  $c$ -Achse schwingen. Aus diesem Grund kann dieser Zweig nicht direkt mit dem zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweig in den Isolatormodellen für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in Verbindung gebracht werden, der am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt in der  $\text{O}_2^\Gamma$ - bzw. der  $\text{O}_2^Z$ -Mode endet (jeweils höchste  $A_{1g}$ -Moden). Ein diesen Moden entsprechendes Auslenkungsmuster tritt in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  bei den höchsten  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt auf, die hier jeweils die Moden mit der höchsten Frequenz sind. Weiter Renormierungen sind bei den beiden höchsten  $\Delta_1$ -Zweigen zu beobachten. Der höchste  $\Delta_1$ -Zweig verläuft stellenweise um bis zu 2 THz tiefer als im Referenzmodell RE1. Das bereits für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  diskutierte  $\Delta_1/2$ -Minimum ist auch hier im zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweig zu beobachten, dieses ist hier nicht so ausgeprägt wie im Metall. Am  $X$ -Punkt werden die Frequenzen der Breathing- und der Scissor-Mode durch die hier betrachteten Ladungsfluktuationen um 2 bzw. 2.5 THz gegenüber dem Modell RE1 abgesenkt. Hiermit sind entsprechende Renormierungen der beiden höchsten  $\Sigma_1$ -Zweige verbunden.

Im folgenden Isolatormodell für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  werden zusätzliche Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen, auf dem Bi-6p- und dem O3-2p-Orbital betrachtet. Die entsprechenden Parameter zur Modellierung der Polarisierbarkeit müssen die Isolatorsummenregel erfüllen. Kopplungen zwischen den BiO- und den CuO-Ebenen können allein aufgrund des großen Abstandes ignoriert werden. Zur Beschreibung der Polarisierbarkeit in den CuO-Ebenen können daher die Parametersätze des oben diskutierten Isolatormodells übernommen werden. Um die Zahl der Parameter möglichst klein zu halten werden auch Kopplungen zwischen BiO-Ebenen vernachlässigt. Damit müssen die zusätzli-

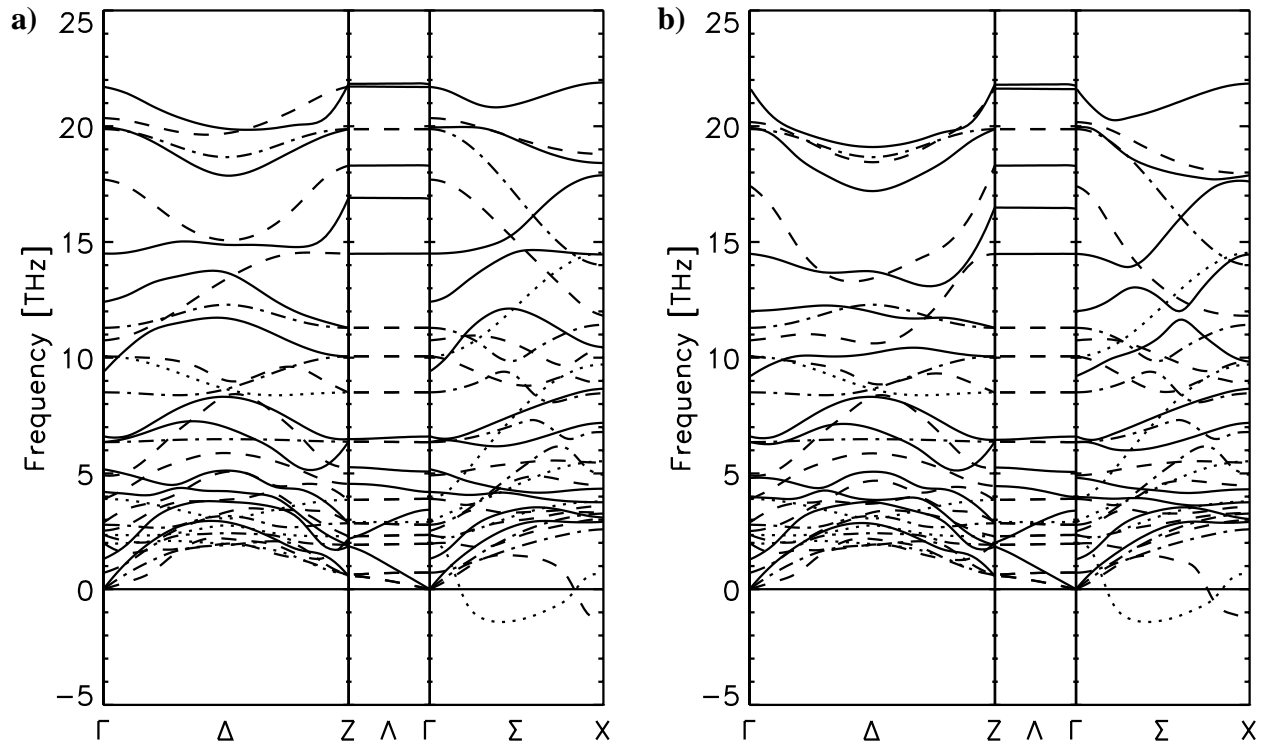


Abbildung 5.13: Phonondispersionen der Isolatormodelle für  $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Die im Text besprochenen Modelle sind wie folgt angeordnet: a) Modell IC1 und b) Modell IB1. Die einzelnen Linientypen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 4.6.

chen Parameter die Gleichungen

$$\Pi(\text{Bi}) + 4 \Pi(\text{Bi-O3}) = 0, \quad (5.10a)$$

$$\Pi(\text{O3}) + 4 \Pi(\text{Bi-O3}) = 0. \quad (5.10b)$$

erfüllen. Die Werte für  $\Pi(\text{Bi})$  und  $\Pi(\text{O3})$  können vom Modell MB1 übernommen werden, damit ergibt sich der Parametersatz:  $\Pi(\text{Bi}) = \Pi(\text{O3}) = 0.2 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{Bi-O3}) = -0.05 \text{ eV}^{-1}$ . Die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen beeinflussen im vorliegenden Modell — im Unterschied zum Metall — die Phononen an den Hochsymmetriepunkten nur wenig, Abb. 5.13b. Die Frequenzunterschiede zwischen den Modellen IC1 und IB1 betragen für diese Moden maximal 0.5 THz. Im Verlauf der Hochsymmetrierichtungen sind dagegen zum Teil große Renormierungen zu beobachten, insbesondere bei den  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweigen oberhalb von 10 THz. So zeigt z. B. der höchste  $\Delta_1$ -Zweig einen u-förmigen Verlauf und das Minimum in der Mitte des zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweiges ist etwas breiter als im Modell IC1 und liegt ca 0.5 THz tiefer. Im obersten  $\Delta_3$ -Zweig ist ebenfalls ein Minimum zu beobachten, welches wie in den Metallmodellen unterhalb der Frequenz des  $\Delta_4$ -Zweiges an dieser Stelle liegt. In  $\Sigma$ -Richtung sind die größten Renormierungen gegenüber dem Modellen IC1 bei den Zweigen der 1-Darstellung im Frequenzbereich zwischen 9 und 18 THz zu beobachten. Deren Verlauf entspricht jetzt dem Metallmodell MB1.

Für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  werden zu  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  analoge Ladungsfluktuationsmodelle betrachtet. Es wird zunächst ein Metallmodell diskutiert bei dem Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen und Offsite-Ladungsfluktuationen bei  $(1/2a, 1/2a, \pm z(\text{Off}))$  mit  $z(\text{Off}) = 0.0542c^1$  betrachtet wer-

<sup>1</sup>Dieser Wert entspricht dem Mittelwert der Cu- und O1-Positionen der experimentellen Kristallstruktur.

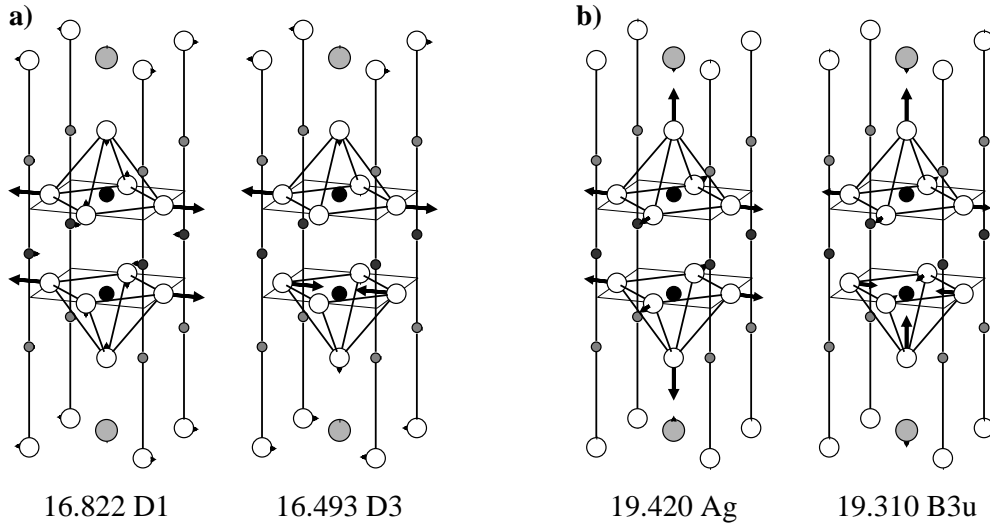


Abbildung 5.14: Auslenkungsmuster der *bond-stretching*-Moden im Modell MC1 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . a) Auslenkungsmuster in der Mitte des zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweiges und des zweithöchsten  $\Delta_3$ -Zweiges (nur Realteile) b) Breathing-Moden. (Frequenzen in THz).

den. (Modell MC1). Diese Freiheitsgrade koppeln in  $\Delta$ -Richtung an die Zweige der 1- und 3-Darstellung, in  $\Sigma$ -Richtung an alle Zweige und in  $\Lambda$ -Richtung an die Zweige der 1- und 2-Darstellung (Tab. C.16). Im Einschichter blieben die  $\Delta_3$ -, die  $\Sigma_2$ - und die  $\Sigma_3$ -Zweige von diesen adiabatischen Freiheitsgraden unbeeinflusst (Tab. C.12). Zur Modellierung der Polarisierbarkeit werden die Parameter des entsprechenden Modells für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  übernommen werden:  $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O}_{xy}) = 0.2 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Off}) = 0.02 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ . Abb. 5.15a zeigt die Phonondispersion dieses Modells. Die zu beobachtenden Renormierungen entsprechen qualitativ den Resultaten, wie sie für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  erhalten wurden. So treten z. B. in den jeweils zweithöchsten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweigen ausgeprägte Minima auf. Deren Auslenkungsmuster entsprechen dem des  $\Delta_1$ -Minimums in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . In  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ist das Auslenkungsmuster des  $\Delta_1/2$  Minimums symmetrisch bezüglich einer Spiegelung an den Ca-Ebenen ( $z = 0$ -Ebene), das des  $\Delta_3/2$ -Minimums antisymmetrisch, vgl. Abb. 5.14. In  $\Lambda$ -Richtung ist durch das Schließen der LO-TO-Aufspaltungen ein Zweig der 1-Darstellung zu beobachten, der wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  steil vom  $Z$ - zum  $\Gamma$ -Punkt abfällt. In  $\Sigma$ -Richtung werden vor allem die jeweils höchsten Zweige der 1- und 3-Darstellung renormiert. Der höchste  $\Sigma_1$ -Zweig zeigt, wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , eine starke Dispersion. Der höchste  $\Sigma_3$ -Zweig verläuft im Unterschied dazu fast dispersionslos. Diese Zweige enden am  $X$ -Punkt in Breathing-Moden, die symmetrisch ( $A_g$ ) bzw. antisymmetrisch ( $B_{3u}$ ) bezüglich der Spiegelung an der Ca-Ebene sind, Abb. 5.14b. Deren Frequenzen werden um 4.5 bzw. 3.5 THz gegenüber dem Starre-Ionen-Modell RE1 abgesenkt. Bei den  $\Sigma_2$ - und  $\Sigma_4$ -Zweigen, an die die hier betrachteten Ladungsfluktuationen ebenfalls koppeln, sind nur minimale Unterschiede zum Modell RE1 festzustellen.

Werden zusätzlich Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen betrachtet (Modell MB1), so führt dies – wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  – zu einem Absinken der hochfrequenten Zweige in allen betrachteten Symmetrierichtungen, Abb. 5.15b. Die Atome der BiO-Ebenen gehorchen in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  denselben Symmetrien, so daß die Ladungsfluktuationen auf den Bi- und O3-Atomen an dieselben irreduziblen Darstellungen wie im Einschichter koppeln ( $\Delta_1$ -,  $\Delta_3$ -,  $\Lambda_1$ -,  $\Sigma_1$ - und  $\Sigma_3$ -Zweige, Tab. C.16). Die Parameter zur Modellierung der Polarisierbarkeit werden, wie im Modell MC1, direkt von dem entsprechenden Modell für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  übernommen, und daher hier nicht noch

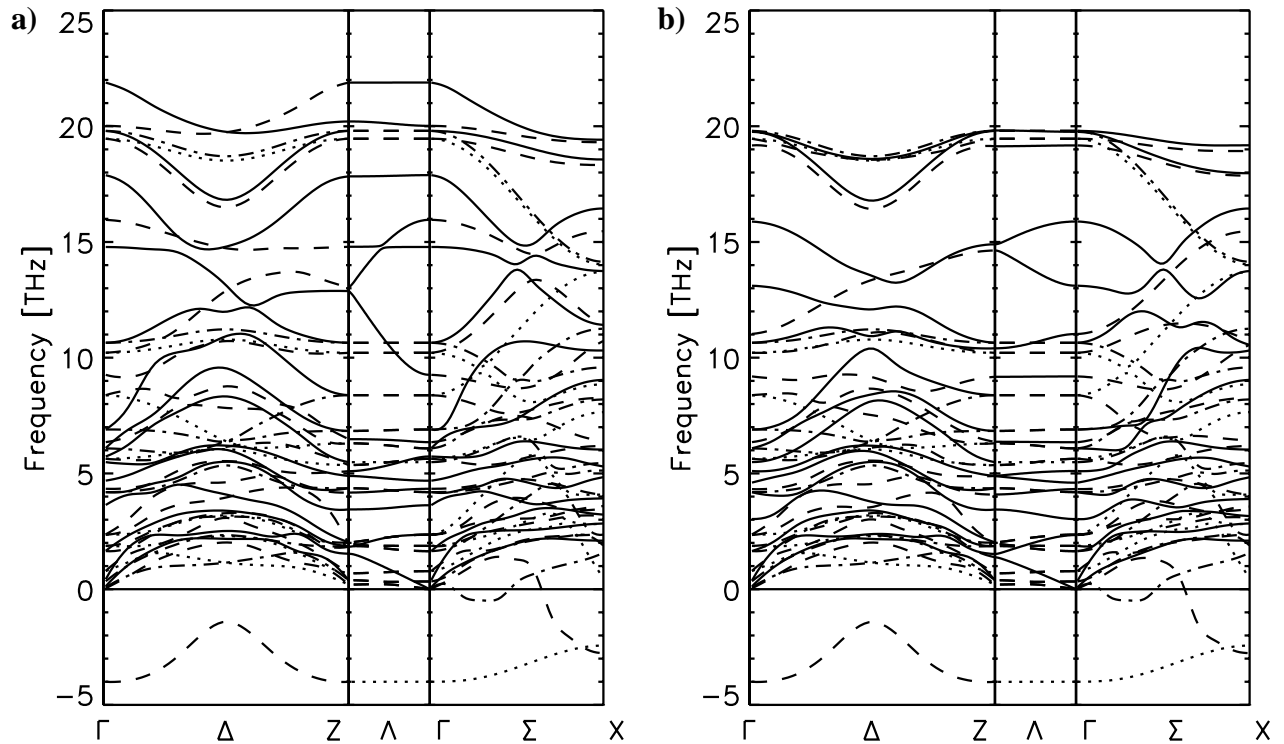


Abbildung 5.15: Phonondispersion der Modelle für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ . a) Modell MC1, Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen und Offsite-Ladungsfluktuationen b) zusätzliche Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen. Die Bedeutung der Linientypen ist mit der aus Abb. 4.6 identisch.

einmal aufgeführt. Wie schon im Einschichter verlaufen auch hier die hochfrequenten Zweige der  $\Delta$ -Richtung nahezu symmetrisch zur Mitte der  $\Delta$ -Richtung. Dieses ist die Folge von Renormierungen hochfrequenter, parallel zur  $c$ -Achse polarisierter Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt, Abb. 6.20. Das Minimum im zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweig ist hier etwas deutlicher ausgeprägt als in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Weitere Gemeinsamkeiten mit  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  sind das Verschwinden des steilen  $\Lambda_1$ -Zweiges und Abnahme der Dispersion des obersten  $\Sigma_1$ -Zweiges gegenüber dem Modell MC1. Ein charakteristischer Unterschied zu  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  findet sich beim dritthöchsten  $\Delta_1$ -Zweig, dieser Zweig endet am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt in den jeweils zweithöchsten  $A_{1g}$ -Moden, bei denen vor allem gegenüberliegende O1-Ionen aufeinander zu schwingen; zu diesem Auslenkungsmuster gibt es kein Analogon im Einschichter, Abb. 6.20. Dieser Zweig wird von den Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen kaum beeinflusst, obwohl dies von der Symmetrie erlaubt wäre. Die Renormierung gegenüber dem Referenzmodell RE1 beträgt im Modell MC1 weniger als 0.5 THz. Durch die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen wird dieser Zweig um bis zu 2.5 THz abgesenkt.

Die Betrachtung der Einflüsse der Ladungsfluktuationenfreiheitsgrade auf die Gitterdynamik der Bi-Kuprate endet mit der Analyse verschiedener Isolatormodelle für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Wie bereits erwähnt wird  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  durch Dotierung mit Yttrium gemäß  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_8$  zu einem Halbleiter. Die Substitution des zweiwertigen Ca-Atoms durch das dreiwertige Y-Atom führt zunächst zu einer Abnahme der Sprungtemperatur ( $x = 0$ :  $T_c \approx 80$  K,  $x = 0.4$ :  $T_c \approx 10$  K,  $x > 0.6$ :  $T_c < 4$  K), gleichzeitig werden auch Änderungen der gitterdynamischen Eigenschaften beobachtet, die nicht auf die unterschiedlichen Massen von Ca und Y zurückzuführen sind, sondern auf eine Änderung

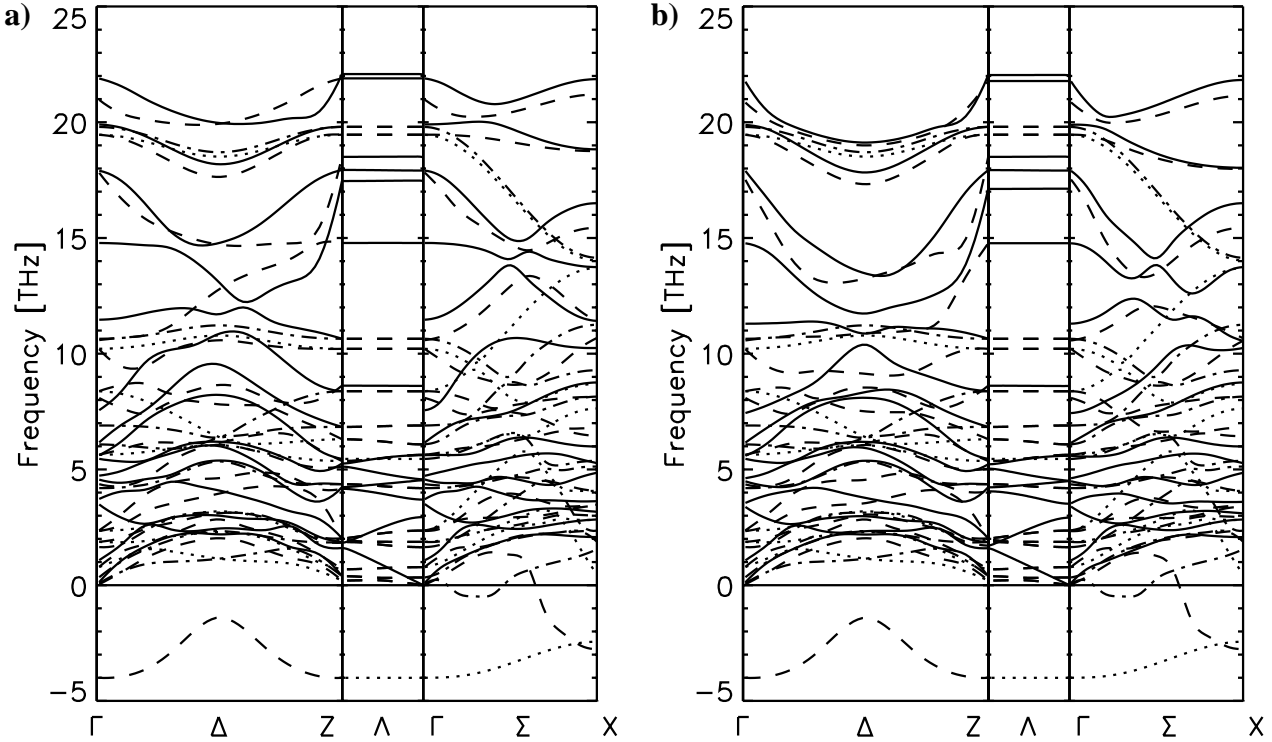


Abbildung 5.16: Phonondispersionen der Isolatormodelle für  $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ . Die im Text besprochenen Modelle sind wie folgt angeordnet: a) Modell IC1 und b) Modell IB1. Die einzelnen Linientypen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 5.8.

der elektronischen Struktur deuten [82]. Dieses soll durch verschiedene Isolatormodelle untersucht werden.

In einem ersten Isolatormodell (IC1) werden Ladungsfluktuationen auf den Cu-3d-, den O1-2p-Orbital sowie Offsite-Ladungsfluktuationen betrachtet. Werden Kopplungen zwischen benachbarten CuO-Ebenen ignoriert, können die Parameter des entsprechenden Modells für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  übernommen werden:  $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O1-2p}) = 0.75 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Off}) = 0.02 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-O1}) = -0.0225 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ ,  $\Pi(\text{O1-O1}) = -0.175 \text{ eV}^{-1}$  und  $\Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025 \text{ eV}^{-1}$ . Wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  sind auch hier in  $\Lambda$ -Richtung nur geringe Unterschiede zum Starre-Ionen-Modell RE1 festzustellen, Abb. 5.16a. Bei den jeweils zweithöchsten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweigen sind Minima zu beobachten, die allerdings nicht so ausgeprägt sind wie in den Metallmodellen. Die Frequenzen des  $\Delta_1/2$ - und des  $\Delta_3/2$ -Minimums liegen hier ca. 1 THz höher als im Modell MC1. Auch fällt die Renormierung der Breathing-Moden geringer aus als im Metall. Große Unterschiede von Phononzweigen gegenüber dem Starre-Ionen-Modell sind auch bei den  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweigen im Frequenzbereich zwischen 10 und 18 THz festzustellen. Diese können darauf zurückgeführt werden, daß sich die Frequenz der zweithöchsten longitudinalen  $E_u$ -Mode durch die hier betrachteten Ladungsfluktuationen von 16.592 THz im RIM auf 11.468 THz im vorliegenden Modell abgesenkt wird. Der dazugehörige LO-TO-Split reduziert sich von ca. 6 auf 1 THz.

Zusätzliche Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebene führen nur im Verlauf der Hochsymmetrierichtungen, nicht aber an den Hochsymmetriepunkten, zu signifikanten Renormierungen. Die Abbildung 5.16b zeigt die Dispersionskurven des entsprechenden Modells IB1 (Ladungsfluktuationen auf den Cu-3d, O1-2p, Bi-6p- und O3-2p-Orbitalen). Der Parametersatz zur Modellierung der Pola-

risierbarkeit ist identisch mit dem des entsprechenden Modellen für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Wie auch im Einschichter fällt besonders der u-förmige Verlauf der jeweils höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweige auf. Auch bei den übrigen hochfrequenten Zweigen sind starke Renormierungen zu beobachten. Ausgenommen hiervon sind allerdings der jeweils zweithöchste  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweig. So liegen die Frequenzen des  $\Delta_1/2$ - und des  $\Delta_3/2$ -Minimums im Modell IB1 nur 0.3 THz tiefer als im Modell IC1. In  $\Sigma$ -Richtung fallen die Renormierung durch die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen etwas geringer aus als in der  $\Delta$ -Richtung.





# Kapitel 6

## Dipolfuktuationen

In Isolatoren stellen Dichtefluktuationen vom Dipoltyp den dominierenden Screening-Prozeß dar, während Ladungsfluktuationen i. a. nur für spezielle Moden von Bedeutung sind. In den HTSL sind die Bindungen außerhalb der metallisch-kovalenten CuO-Ebenen dominant ionisch. Daher sollten Dipolfuktuationen innerhalb der ionischen Schichten einen signifikanten Einfluß auf die Gitterdynamik haben. Die HTSL sind durch eine große Anisotropie gekennzeichnet, die im vorangegangenen Kapitel dadurch simuliert wurde, daß Ladungsfluktuationen auf ausgewählten Ionen zugelassen wurden und bei der Modellierung der Polarisierbarkeit nur Kopplungen innerhalb der Ebenen betrachtet wurden. Für die Dipole liefert das Sternheimer-Verfahren, wie es in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt wurde, nur atomare, isotrope Polarisierbarkeiten. Die Anisotropie wird dadurch modelliert, daß nur Dipole bestimmter Polarisationsrichtungen betrachtet werden. Die durch einen kovalent-metallischen Bindungscharakter induzierte Abschirmung, wie sie z. B. in den CuO-Ebenen von Bedeutung ist, wird zusätzlich durch eine Reduzierung der mit dem Sternheimer-Verfahren berechneten ab-initio-Polarisierbarkeiten simuliert. Als Prototypmaterial wird wieder tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  betrachtet. Die so gewonnenen Ergebnisse werden auf die anderen diskutierten Substanzen übertragen.

### 6.1 $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Der Einfluß der Dipolfreiheitsgrade auf die Gitterdynamik wird zuerst für tetragonales, metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  untersucht. Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt dabei auf allgemeinen Aspekten (z. B. durch Dipole induzierte Instabilitäten), den Phononanomalien und der Dispersion in  $\Lambda$ -Richtung. Bei den zuerst vorgestellten Rechnungen werden Dipolfuktuationen zusätzlich zu den Ladungsfluktuationen auf den Cu-3d, Cu-4s-, Cu-4p- und den  $\text{O}_{xy}$ -2p-Orbitalen sowie den Offsite-Ladungsfluktuationen, wie sie im Modell M3, diskutiert wurden, berücksichtigt. Mit der Dispersion dieses Modells, Abb. 5.6, sind die hier vorgestellten Resultate zu vergleichen. Nach der Entwicklung eines „optimalen“ Dipolmodells werden die gewonnenen Ergebnisse auf den Isolator übertragen, hier dient das Modell I2, Abb. 5.5, als Ausgangsmodell. Dieser Abschnitt endet mit der Diskussion der Dipole für orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Abb. 6.1 zeigt die Phonondispersion für tetragonales, metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , wenn zusätzlich zu den Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebene Dipolfuktuationen in allen drei Raumrichtungen mit den ab-initio-Polarisierbarkeiten betrachtet werden (Modell MD1). Diese Dipolfreiheitsgrade koppeln an die Zweige aller irreduziblen Darstellungen. Die Phononzweige werden um mehrere THz gegenüber dem Modell M3 abgesenkt, und es treten eine Reihe zusätzlicher instabiler Zweige auf.

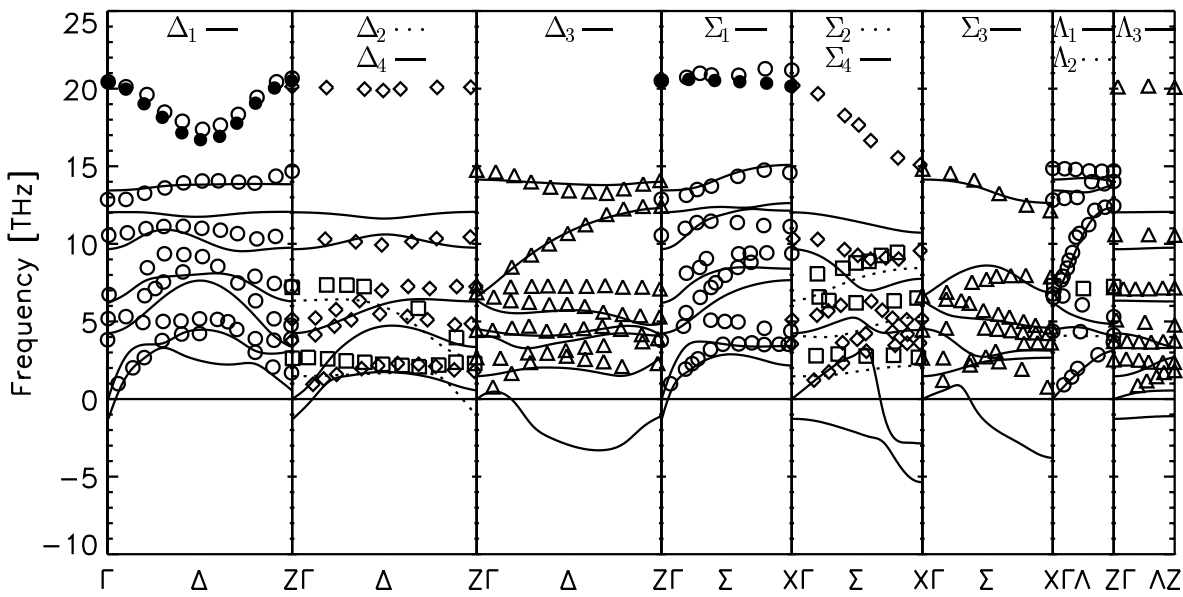


Abbildung 6.1: Vergleich der Phonondispersion für das Modell MD1 mit experimentellen Daten für dotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [77]. Die Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen und deren Anordnung ist identisch mit der aus Abb. 5.1, Seite 81.

Dieses hat auch zur Folge, daß die Tilt-Mode nicht mehr die tiefste Frequenz des Spektrums ist. Dies ist jetzt die Rotationsmode am  $X$ -Punkt (niedrigste  $B_{1g}$ -Mode, vgl. Abb. 6.5c auf Seite 104) mit  $-5.36$  THz, bei der sich die CuO-Oktaeder um die  $c$ -Achse drehen. Weiterhin wird die Breathing-Mode so stark abgesenkt (von  $19.225$  THz im Modell M3 auf  $12.626$  THz im Modell MD1), daß diese Mode nicht mehr die höchste des Spektrums ist. Dieses ist jetzt die Scissor-Mode mit  $15.089$  THz (Modell M3:  $16.588$  THz). Die Unterschiede zwischen berechneter und experimenteller Phonondispersion sind bis auf wenige Ausnahmen sehr groß. Eine dieser Ausnahmen stellen die Moden dar, bei denen die Ionen parallel zur  $c$ -Achse schwingen, dieses sind z. B.  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt und die sich an diese Moden anschließenden  $\Lambda_1$ -Zweige. Bei diesen Zweigen sind die minimalen Unterschiede zu den experimentellen besonders hervorzuheben. Der für metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  charakteristische steile  $\Lambda_1$ -Zweig wird hervorragend reproduziert. Bei den Phononmoden, bei denen die Ionen ausschließlich parallel zur  $ab$ -Ebene des Kristalls schwingen liegen die Frequenzen zu Teil erheblich unter den experimentellen Werten. Zu diesen Moden gehören — mit Ausnahme der Tilt-Mode — alle instabilen Zweige und die  $\Lambda_3$ -Moden. Ursache für die starke Renomierung sind die  $xy$ -polarisierten Dipolfreiheitsgrade. Der Vergleich des Modells MD1 mit experimentellen Daten zeigt also, daß sich die Anisotropie der Hochtemperatursupraleiter in der Anisotropie der Dipolfreiheitsgrade widerspiegelt.

Werden ausschließlich  $z$ -polarisierte Dipole betrachtet, deren Polarisierbarkeiten gleich den ab-initio-Werten gesetzt werden (Modell MD2), so ergibt sich eine dramatische Verbesserung und die Übereinstimmung der berechneten Phonondispersion mit den Meßwerten ist gut. Diese Freiheitsgrade beeinflussen aus Symmetriegründen in  $\Delta$ -Richtung nur die Zweige der 1- und der 3-Darstellung und in  $\Sigma$ -Richtung die Zweige der 1-, der 2- und der 3-Darstellung. In  $\Lambda$ -Richtung koppeln die  $z$ -polarisierten Dipole an die Zweige der 1- und der 2-Darstellung (Tab. C.4). Neben dem bereits aus dem Starre-Ionen-Modell bekannten instabilen  $\Sigma_3$ -Zweig, der am  $X$ -Punkt in der Tilt-Mode endet, tritt nur noch

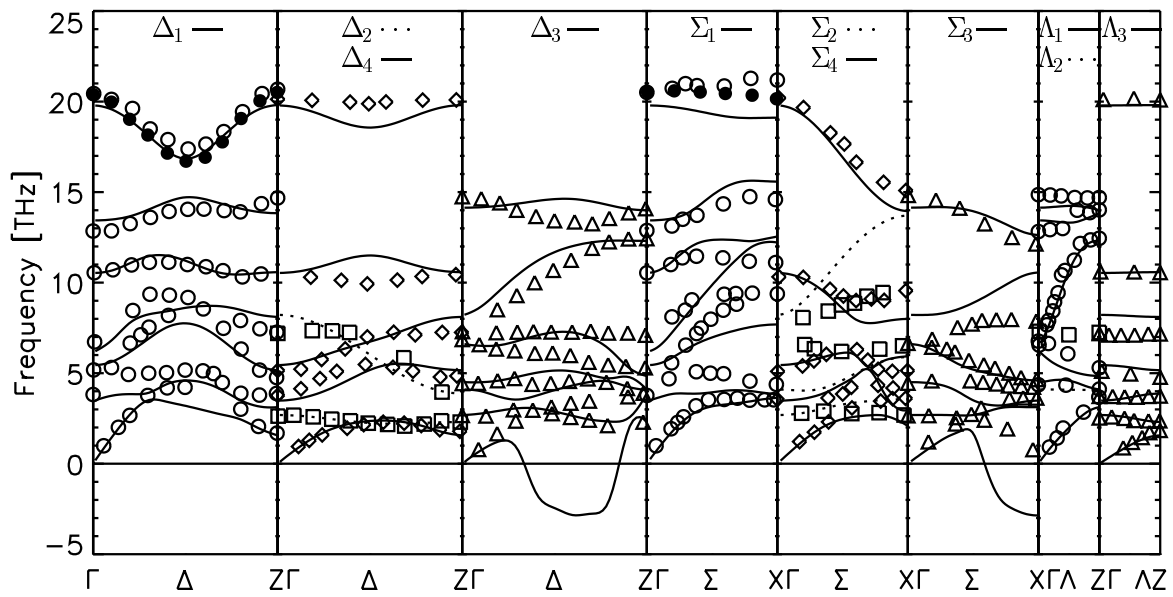


Abbildung 6.2: Vergleich der Phonondispersion des Modells MD2 mit experimentellen Daten für dotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [77]. Die Linientypen und Symbole der irreduziblen Darstellungen und deren Anordnung ist identisch mit der aus Abb. 5.1, Seite 81

ein weiterer instabiler Zweig auf, Abb. 6.2. Das Auslenkungsmuster in der Mitte dieses instabilen  $\Delta_3$ -Zweiges beschreibt den strukturellen Phasenübergang von der HTT- in die LTT-Phase, welcher in dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  beobachtet wird [51, 52]. Ursache für diese Instabilität sind die zu großen ab-initio-Polarisierbarkeiten für das Lanthan-Ion, die aus dem relativ schwach besetztem La-5d-Orbital resultieren. Die ab-initio-Polarisierbarkeit eines  $\text{Ba}^{2+}$ -Ions ist ca. 40 % größer als die für ein  $\text{La}^{3+}$ -Ion, Tab. 6.1. Eine mögliche Ursache für den Übergang in die LTT-Strukturen von  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  für  $x \approx 0.12$  dürfte demnach darin liegen, daß mit einem leichter polarisierbaren Ion dotiert wird.

Abgesehen von diesem zusätzlichen instabilen Zweig hat durch die alleinige Einbeziehung der  $z$ -

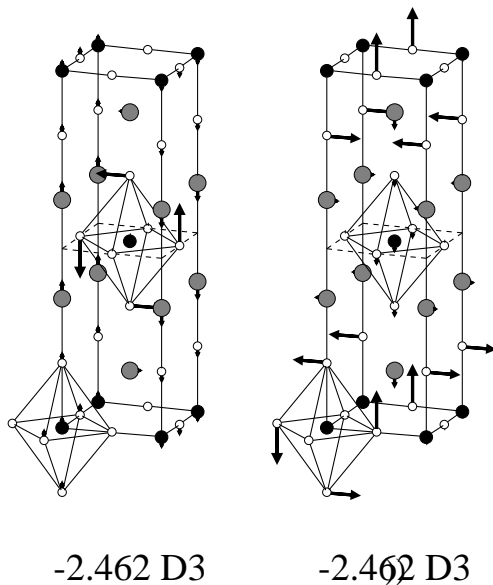


Abbildung 6.3: Auslenkungsmuster in der Mitte des im Modell MD2 instabilen  $\Delta_3$ -Zweiges (Real- und Imaginärteil).

Ion	Ladung	Polarisierbarkeit [ $a_B^3$ ]
Cu	1.22+	8.9286
O <sub>xy</sub>	1.42-	8.6576
O <sub>z</sub>	1.47-	9.2338
La	2.28+	11.9205
Sr	2.0+	5.6663
Ba	2.0+	10.5212
La	3.0+	7.6408

Tabelle 6.1: Mit dem Sternheimer Verfahren berechnete ab-initio-Dipolpolarisierbarkeiten in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Zum Vergleich sind die Polarisierbarkeiten einiger vollständig ionisierter Atome angegeben. Details dazu werden im Text beschrieben.

polarisierten Dipole die Übereinstimmung der berechneten Phonondispersion mit den experimentellen Daten gegenüber dem Modell M3, bei dem nur Ladungsfluktuationen als adiabatische Freiheitsgrade betrachtet wurden, deutlich verbessert. Insbesondere ist anzumerken, daß die Renomierung der jeweils höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige, die bereits im Modell M3 gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen, durch die Dipolfluktuationen zu vernachlässigen ist. Die Frequenzunterschiede der Breathing-Mode und des  $\Delta_1/2$ -Minimums gegenüber dem Modell M3 betragen weniger als 0.3 THz. Bei den übrigen hochfrequenten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweigen treten dagegen Frequenzabsenkungen gegenüber dem Modell M3 von mehreren THz auf, die zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Werten führen. Die  $\Sigma_1$ -Zweige, die größere Abweichungen zu den experimentellen Daten zeigen, enden am X-Punkt in Moden, bei denen die Ionen parallel zur  $xy$ -Ebene schwingen. An diese Moden koppelt keiner der hier betrachteten adiabatischen Freiheitsgrade (Ladungsfluktuationen auf den Cu- und O<sub>xy</sub>-Ionen und  $z$ -polarisierte Dipole). An die Zweige der  $\Delta_3$ - und  $\Sigma_3$ -Darstellung koppeln nur die  $z$ -polarisierten Dipole, deren Berücksichtigung führt zu einer guten Reproduktion der experimentellen Daten. Der instabile  $\Sigma_3$ -Zweig wurde bereits oben angesprochen, die Frequenz der Tilt-Moden wird um ca. 1 THz abgesenkt. Die Übereinstimmung der  $\Lambda_1$ -Zweige mit den experimentellen Daten wird durch die  $z$ -polarisierten Dipole wesentlich verbessert, insbesondere wird der steile  $\Lambda_1$ -Zweig, der charakteristisch für metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist, hervorragend wiedergegeben.

Wie bereits oben erwähnt, ist anzunehmen, daß die Polarisierbarkeit des La-Ions vom Sternheimer-Verfahren überschätzt wird. Entsprechendes dürfte auch innerhalb CuO-Schichten gelten, da die Cu-O<sub>xy</sub>-Bindungen kovalenten Anteile haben. Diese wurde bereits bei der Festlegung des Starre-Ionen-Modells RE1 in Kap. 4.2 berücksichtigt. Kovalente Bindungsanteile bedeuten eine delokalisierte Elektronenverteilung, welches eine Abnahme der atomaren Dipolpolarisierbarkeit zur Folge hat. Aus diesen Gründen werden die Polarisierbarkeiten der La- und O<sub>xy</sub>-Ionen auf 30 % des ab-initio-Wertes gesetzt (Modell MD3). Für dieses Modell zeigt Abb. 6.5 die Auslenkungsmuster an den Hochsymmetriepunkten. Durch die Verringerung der Polarisierbarkeiten verschwindet der instabile  $\Delta_3$ -Zweig, Abb. 6.4. Daneben sind bei einigen  $z$ -polarisierten Phononen leichte Frequenzanstiege gegenüber dem Modell MD2 festzustellen, z. B. beim zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweig in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes (O<sub>z</sub><sup>Γ</sup>-Mode), sowie beim steilen  $\Lambda_1$ -Zweig, der etwas höher liegt als im Modell MD2. Gewisse Unterschiede zur experimentellen Phonondispersion sind noch bei einigen  $\Sigma_1$ - und  $\Sigma_2$ -Zweigen festzustellen. Besonders interessant ist hier der höchste  $\Sigma_2$ -Zweig, dieser endet am X-Punkt in der höchsten  $B_{3g}$ -Mode, bei der die O<sub>xy</sub>-Ionen parallel zur  $c$ -Achse schwingen, Abb. 6.5c. Die auf den O<sub>xy</sub>-Ionen induzierten Dipole zeigen ein entsprechendes Verhalten. Durch die spezielle Symmetrie dieser Mode können auf den anderen Ionen keine  $z$ -polarisierten Dipole induziert werden. Dadurch er-

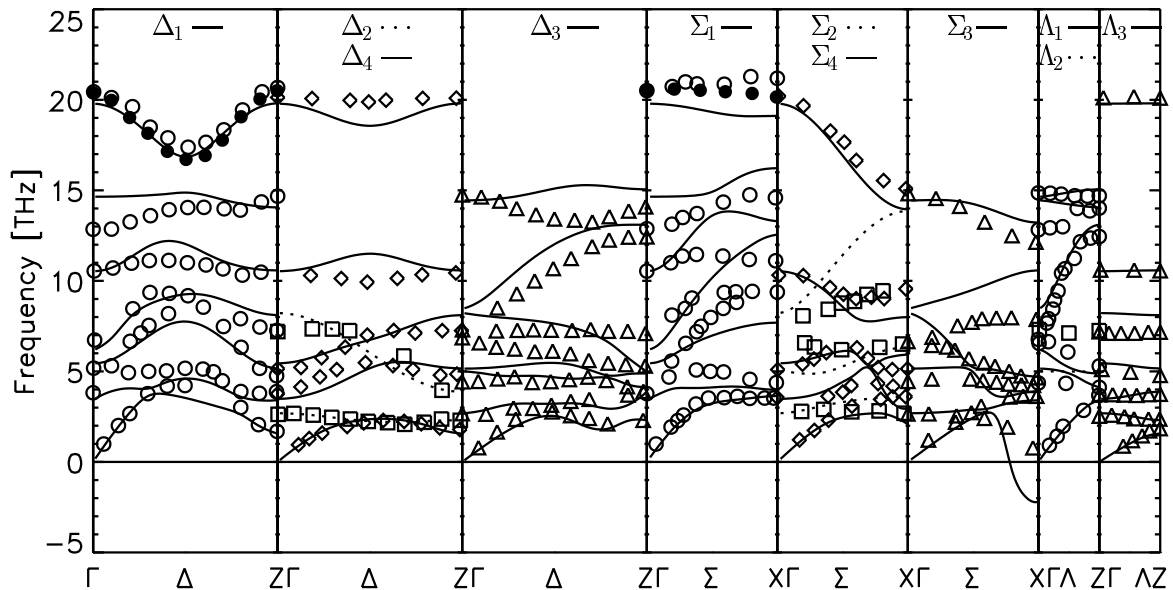


Abbildung 6.4: Vergleich der Phonondispersion für das Modell MD3 mit experimentellen Daten für dotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [77]. Die Linientypen und Symbole der irreduziblen Darstellungen und deren Anordnung ist identisch mit der aus Abb. 5.1, Seite 81.

klärt sich der geringe Frequenzunterschied dieser Moden in den Modellen MD2 und MD3 gegenüber dem Starre-Ionen-Modell RE1.

Eine Renormierung der zuletzt angesprochenen Moden kann durch eine Berücksichtigung von  $xy$ -polarisierten Dipolen innerhalb der ionischen LaO-Schichten erreicht werden [79]. Die Polarisierbarkeiten dieser Dipole werden auf 40 % des ab-initio-Wertes gesetzt (Modell MD4). Die  $xy$ -polarisierten Dipole innerhalb der CuO-Ebenen führen selbst bei stark reduzierten Polarisierbarkeiten zu großen Frequenzabsenkungen und zum Auftreten instabiler Phononzweige. Abb. 6.6 zeigt die Phonondispersion dieses Modells. Unterschiede gegenüber dem Modell MD3 lassen sich nur für die oben erwähnten Zweige der  $\Sigma$ -Richtung feststellen. Die Renormierungen durch die  $xy$ -Dipole in  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Richtung betragen weniger als 0.3 THz. Eine ausführliche Diskussion dieses Modells findet sich in [79]. Da die Berücksichtigung von  $xy$ -polarisierten Dipolen in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zum Auftreten instabiler Zweige führt, s. u., werden im folgenden nur  $z$ -polarisierte Dipole betrachtet.

Für die Isolatormodelle führt die Berücksichtigung von Dipolfreiheitsgraden ebenfalls zu einer guten Übereinstimmung der berechneten Phonondispersion mit den experimentellen Daten. Abb. 6.7 zeigt die Phonondispersion des Modelles ID1. Bei diesem Modell wurden neben den Ladungsfluktuationen des Modells I2 Dipolfuktuationen berücksichtigt, für die dieselben Annahmen wie im Modell MD3 gemacht wurden: Nur  $z$ -polarisierte Dipole, Polarisierbarkeiten: Cu 100 %,  $\text{O}_{xy}$  30 %,  $\text{O}_z$  100 % und La 30 % des mit dem Sternheimer-Verfahren berechneten ab-initio-Wertes. Wie schon bei den Modellen für metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zeigt sich auch hier, daß  $z$ -polarisierte Dipole keinen Einfluß auf die höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige und damit auf die Phononanomalien haben. Bei den anderen  $\Delta_1$ -Zweigen hat sich die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten verbessert. Der zweithöchste  $\Delta_1$ -Zweig stimmt jetzt auch quantitativ gut mit den experimentellen Werten überein. Bei den Zweigen der  $\Sigma_1$ -Darstellung gelten dieselben Anmerkungen, wie sie bereits im Modell MD3 gemacht wurden. Die Übereinstimmung der  $\Lambda_1$ -Phononen mit den Meßergebnissen ist durch die Berücksichtigung  $z$ -polarisierter Dipole ebenfalls sehr gut. Die Unterschiede betragen weniger als 1 THz.

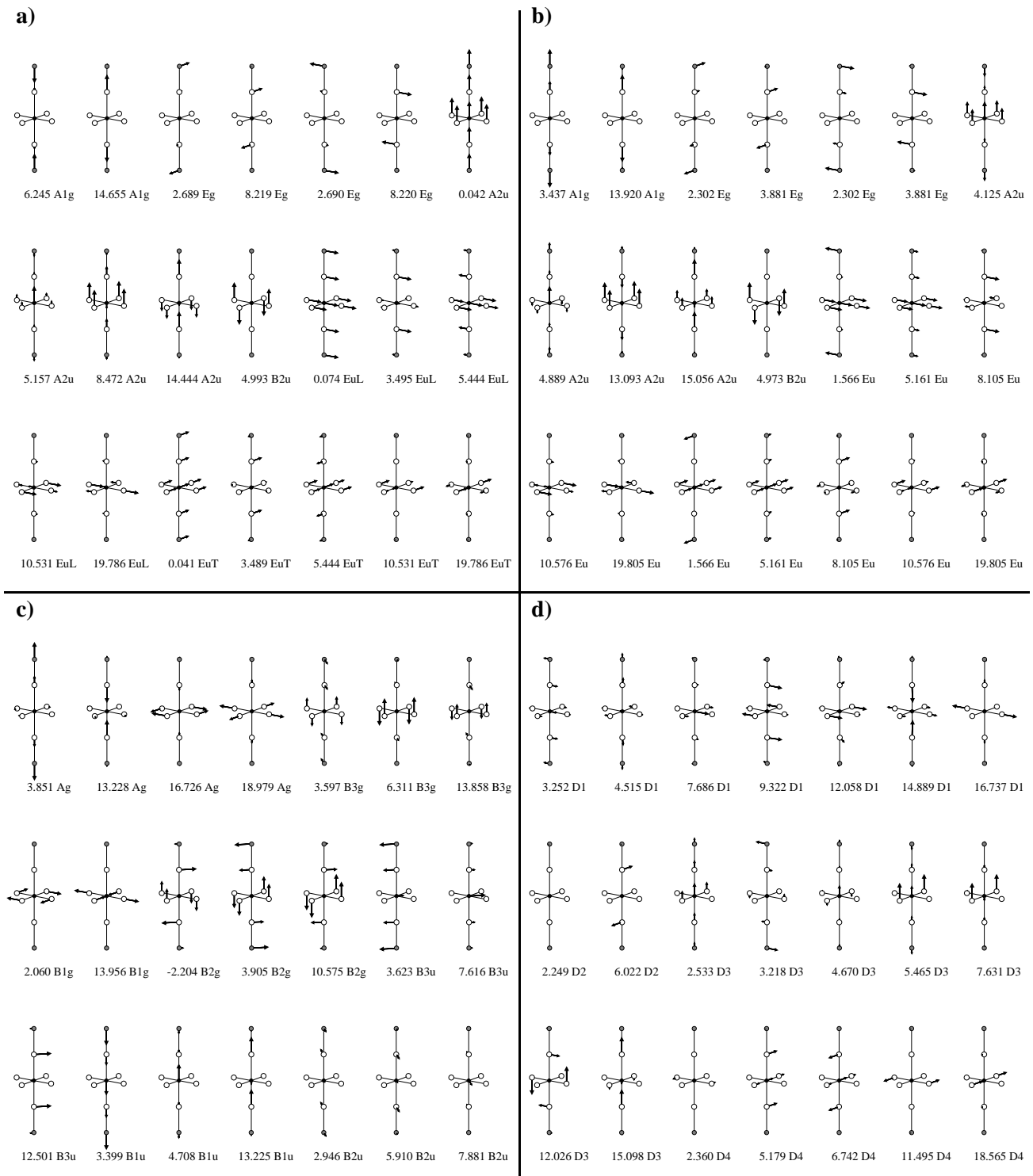


Abbildung 6.5: Auslenkungsmuster der Phononmoden an den Hochsymmetriepunkten im Modell MD3 für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ : a)  $\Gamma$ -Punkt ( $\mathbf{q} = (0.005 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ); b)  $Z$ -Punkt ( $\mathbf{q} = (0, 0, \frac{2\pi}{c})$ ); c)  $X$ -Punkt ( $\mathbf{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ ); d)  $\Delta/2$  ( $\mathbf{q} = (\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ , nur Realteile).

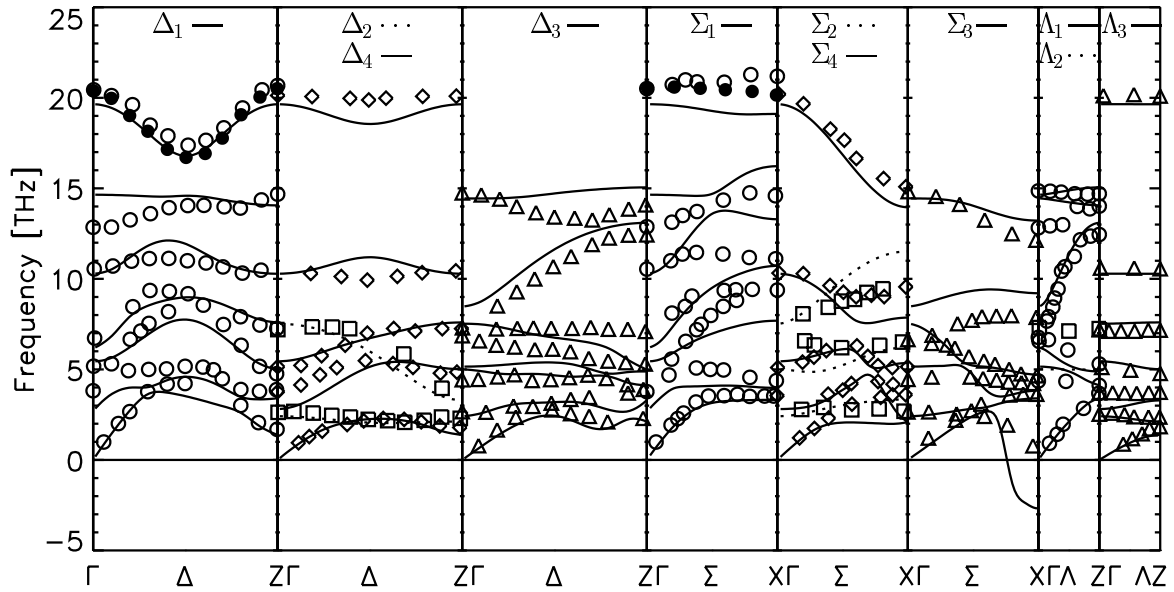


Abbildung 6.6: Vergleich der Phonondispersion für das Modell MD4, mit experimentellen Daten für dotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [77]. Die Linientypen und Symbole der irreduziblen Darstellungen und deren Anordnung ist identisch mit der aus Abb. 5.1, Seite 81.

Als Fazit dieser und ähnlicher Diskussionen im Zusammenhang mit den Ladungsfluktuationsfreiheitsgraden zeigt sich, daß man aus dem Zusammenspiel von ab-initio-Rechnungen im Rahmen des in dieser Arbeit diskutierten mikroskopischen Modells und den experimentellen Resultaten ein reali-

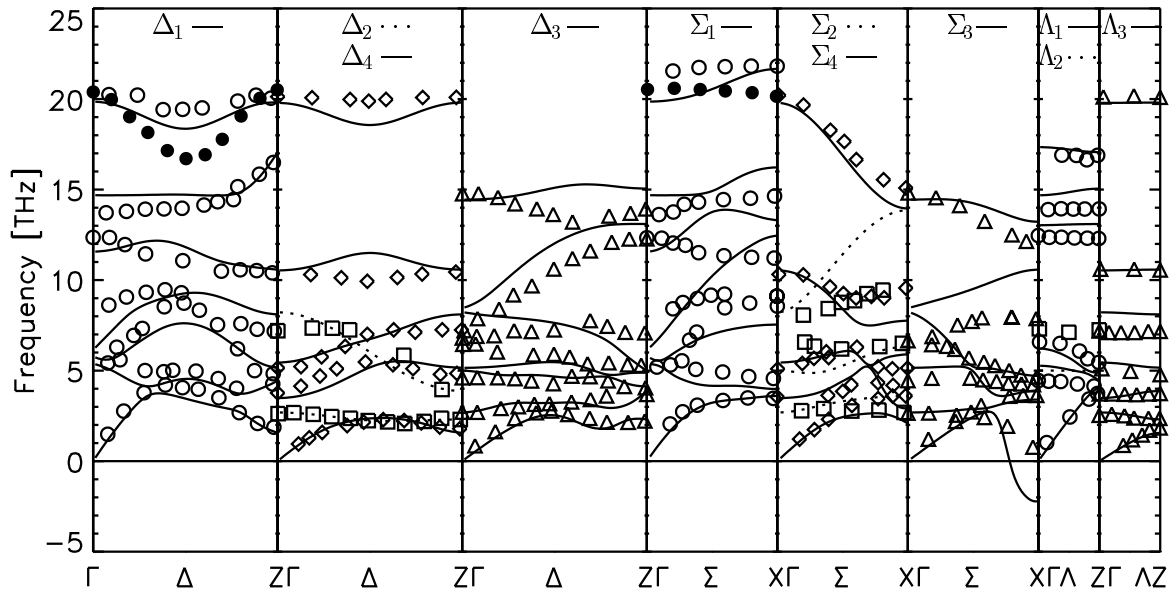


Abbildung 6.7: Vergleich der Phonondispersion für das Modell ID1 mit experimentellen Daten für undotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [77]. Die Linientypen und Symbole der irreduziblen Darstellungen und deren Anordnung ist identisch mit der aus Abb. 5.1, Seite 81.

stisches Bild der elektronischen Polarisationsprozesse in einem typischen Hochtemperatursupraleiter erhalten kann. Die CuO-Ebenen werden in guter Näherung durch eine zweidimensionale elektronische Struktur beschrieben. Wobei lokalisierte Ladungsfluktuationen auf den Cu- und  $O_{xy}$ -Ionen und Offsite-Ladungsfluktuationen die wichtigsten Polarisationsprozesse sind. Daneben ergeben sich wichtige anisotrope Screening-Prozesse durch Dipolfluktuationen, insbesondere in den ionischen Schichten, wobei die Dipolpolarisierbarkeit längs der  $c$ -Achse dominiert.

Die Dipolpolarisierbarkeiten der Modelle MD3 und ID1 werden für orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  übernommen. Als Ausgangsmodelle werden auch hier die Modelle M3 (Metall), Abb. 5.8a und I2 (Isolator), Abb. 5.8b betrachtet. Im Unterschied zur HTT-Phase koppeln die  $z$ -polarisierte Dipole in der LTO-Phase an alle Phononzweige (Tab. C.8). Sowohl beim Metall (Modell MD3, Abb. 6.8a) als auch beim Isolator (Modell ID1, Abb. 6.8b) werden die hochfrequenten Zweige der  $\Xi$ -, der  $\Delta$ - und der  $\Sigma$ -Richtung von den  $z$ -polarisierten Dipolen nur minimal beeinflusst. Am stärksten renormiert werden Moden, bei denen die Ionen parallel zur  $c$ -Achse schwingen. So liegt die Frequenz der höchsten  $B_{1u}$ -Mode am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt in den Modellen ohne Dipolfluktuationen bei ca. 18.4 THz und damit ca. 1.5 THz oberhalb der Scissor-Mode. Durch die Dipole wird die Frequenz der Scissor-Mode um 0.3 THz auf 16.4 THz abgesenkt. Die Frequenz der höchsten  $B_{1u}$ -Mode reduziert sich durch die Dipole um 4 THz auf ca. 14.5 THz. (Die  $B_{1u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt gehören zu den infrarot-aktiven Phononen, die in Kap. 9.1 ausführlich diskutiert werden. Dort sind auch die Auslenkungsmuster abgebildet.) Mit dem Vertauschen dieser beiden Moden ändern sich auch der Verlauf des zweit- und dritthöchsten  $\Xi_2$ -Zweige sowie der des zweithöchsten  $\Delta_3$ - und des höchsten  $\Sigma_4$ -Zweiges. In  $\Lambda$ -Richtung werden durch die Dipole vor allem die hochfrequenten Zweige der 1-Darstellung um mehrere THz abgesenkt. Diese Moden sind durch große  $z$ -Komponenten der Auslenkungen charakterisiert. Bei den tiefliegen-

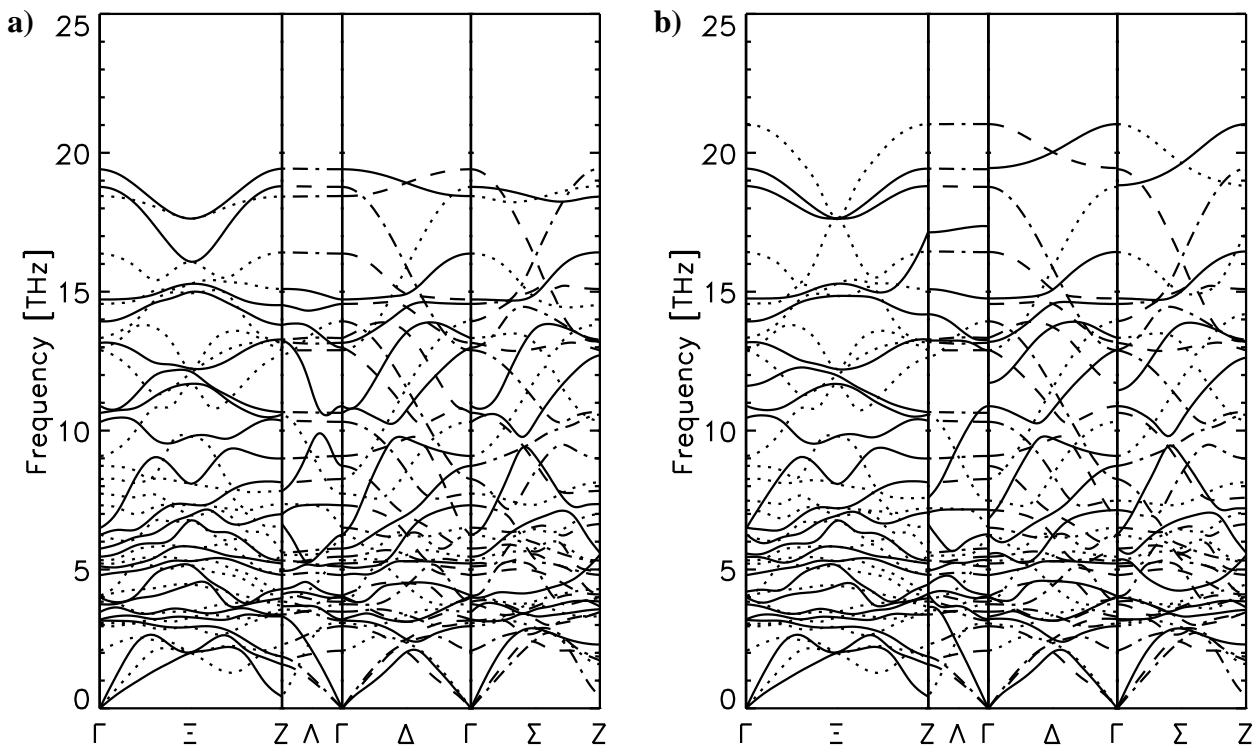


Abbildung 6.8: Phonondispersion für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in der Tieftemperaturphase bei der Berücksichtigung von Dipolfluktuationen. Links Metall (Modell MD3), rechts Isolator (Modell ID1). Die Linientypen, die die irreduziblen Darstellungen bezeichnen, sind identisch mit denen aus Abb. 4.3, Seite 66.



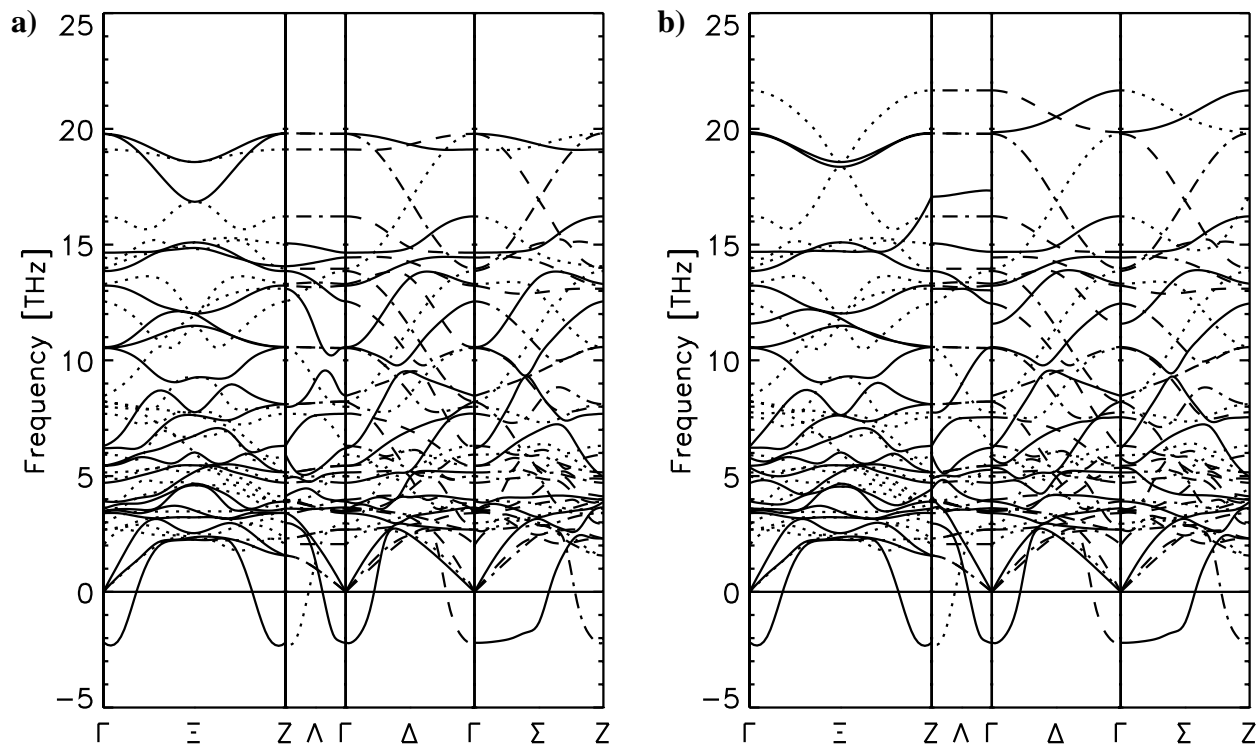


Abbildung 6.9: Phonondispersion für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in der orthorhombischen Darstellung. Links Metall (Modell MD3), rechts Isolator (Modell ID1). Die Linientypen, die die irreduziblen Darstellungen bezeichnen, sind identisch mit denen aus Abb. 4.3, Seite 66.

den Phononen an den Hochsymmetrie-Punkten ist die niedrigste Mode am  $Z$ -Punkt von besonderem Interesse. Das Auslenkungsmuster dieser Moden beschreibt ein Kippen der  $\text{CuO}$ -Oktaeder um die kristallographische  $a$ -Achse. Diese Achse steht senkrecht auf der Achse um die die  $\text{CuO}$ -Oktaeder beim Übergang von der HTT- zur LTO-Struktur kippen, vgl. Abb. 4.4. Die Frequenz dieser Moden wird durch die Dipole von 1.1 THz auf 0.4 THz abgesenkt. Werden  $xy$ -polarisierte Dipole betrachtet oder für die Polarisierbarkeiten der  $z$ -Dipole die ab-initio-Werte verwendet, wird diese Mode instabil. Ein Einfrieren dieser Mode führt zur LTT-Struktur. Diese kann auch als Superposition zweier LTO-Strukturen mit senkrecht aufeinander stehenden Tilt-Achsen aufgefaßt werden.

Mit diesen beiden Modellen ist die Entwicklung optimaler Modelle zur Beschreibung der Gitterdynamik in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  abgeschlossen. Daher sollen hier die wichtigsten Unterschiede der Gitterdynamik in den betrachteten Kristallstrukturen dargestellt werden. Abb. 6.9 zeigt dazu die Phonondispersion von tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in der orthorhombischen Darstellung. Die Beziehungen zwischen der tetragonalen und der orthorhombischen Darstellung ergeben sich daraus, daß der  $X$ -Punkt der tetragonalen Brillouin-Zone ( $X^t$ ) sowohl auf den  $\Gamma$ -Punkt als auch auf den  $Z$ -Punkt der orthorhombischen Brillouin-Zone abgebildet werden ( $\Gamma^o$  bzw.  $Z^o$ ). Daraus resultieren folgende Beziehungen zwischen den Hochsymmetrie-Richtungen beider Darstellungen:

$$\begin{aligned}\Xi^o &= (\xi, \xi, 0)^o \approx \Delta^t = (\xi, 0, 0)^t, \\ \Lambda^o &= (0, 0, \xi)^o \approx \Lambda^t = (0, 0, \xi)^t, \\ \Delta^o &= (\xi, 0, 0)^o \approx \Sigma^t = (\xi, \xi, 0)^t, \\ \Sigma^o &= (0, \xi, 0)^o \approx \Sigma^t = (\bar{\xi}, \xi, 0)^t.\end{aligned}$$

Die mit  $o$  gekennzeichneten Größen beziehen sich auf die orthorhombische Brillouin-Zone, die mit  $t$  auf die tetragonale Brillouin-Zone.

Der auffälligste Unterschied zwischen Abb. 6.7 und Abb. 6.8 ist das Verschwinden der instabilen Zweige. Diese Zweige enden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in den Tilt-Moden am  $\Gamma^o$ - und  $Z^o$ -Punkt. Die Auslenkungsmuster dieser Moden sind in Abb. 4.4 dargestellt. Nahezu unabhängig davon, ob das Metall oder der Isolator betrachtet wird, werden diese Moden durch den strukturellen Phasenübergang stabilisiert. Im Einklang mit den experimentellen Daten ergibt sich für die Tilt-Moden am  $\Gamma^o$ -Punkt eine höhere Frequenz als für die Tilt-Mode am  $Z^o$ -Punkt (MD3:  $\Gamma^o$ : 3.201 THz,  $Z^o$ : 0.427 THz; exp.:  $\Gamma^o$ : 2.41 THz,  $Z^o$ : 1.10 THz [72]).

Ein weiterer Unterschied ist die Aufhebung von Entartungen in der  $\Lambda^o$ -Richtung und am  $\Gamma^o$ - und  $Z^o$ -Punkt durch den strukturellen Phasenübergang. In tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sind viele  $\Lambda_3^o$ - und der  $\Lambda_4^o$ -Zweige entartet (z. B. die jeweils höchsten Zweige in Abb. 6.8a oder die akustischen Zweige). Diese Zweige entsprechen den zweifach entarteten  $\Lambda_3^t$ -Zweigen der tetragonalen Darstellung. Nach dem Übergang in die LTO-Struktur verlaufen diese Zweige in einem Abstand von max. 1 THz. Diese, abgesehen von der Tilt-Mode, geringen Unterschiede zwischen der Phonondispersion von tetragonalem und orthorhombischen  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  rechtfertigen es, die Untersuchung der Gitterdynamik der HTSL auf die tetragonale Kristallstruktur zu beschränken.

## 6.2 $\text{La}_2\text{NiO}_4$

Für  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  sollen zuerst die mit dem modifizierten Sternheimer-Verfahren berechneten ab-initio-Polarisierbarkeiten mit den entsprechenden Werten für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  verglichen werden. Die im Unterschied zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  größere Polarisierbarkeit des Ni-Atoms, Tab. 6.2, ist eine Folge des aus der geringeren Kernladungszahl resultierenden größeren Ionenradius des Ni-Atoms gegenüber dem Cu-Atom.

Die Isolatormodelle, die in Kap. 5.2 vorgestellt wurden, unterscheiden sich nur im Verlauf der jeweils höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige. Diese bleiben von den Dipolfreiheitsgraden nahezu unbeeinflusst. Aus diesem Grund wird die Untersuchung dieser Freiheitsgrade auf ein Modell für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  beschränkt und das Modell IS1, Abb. 5.9, Seite 88, als Ausgangspunkt verwendet. Werden  $z$ -polarisierte Dipole betrachtet und die Polarisierbarkeiten — wie bei den zuletzt für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  diskutierten Modellen — für das La- und das  $\text{O}_{xy}$ -Ion auf 30 % des ab-initio-Wertes reduziert (Modell ISD1), so wird der zweithöchste  $\Delta_1$ -Zweig am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt um ca. 2 THz gegenüber dem Modell II abgesenkt, Abb. 6.10. Der Verlauf dieses Zweiges stimmt jetzt gut mit den experimentellen Daten überein. Auch bei den  $\Delta_3$ -Zweigen führen die Dipolfreiheitsgrade zu

Ion	Ladung	Polarisierbarkeit [ $a_B^3$ ]
Ni	1.36+	10.5818
$\text{O}_{xy}$	1.47–	9.2338
$\text{O}_z$	1.49–	9.4793
La	2.28+	11.9207

Tabelle 6.2: Mit dem Sternheimer-Verfahren berechnete ab-initio-Dipolpolarisierbarkeiten in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

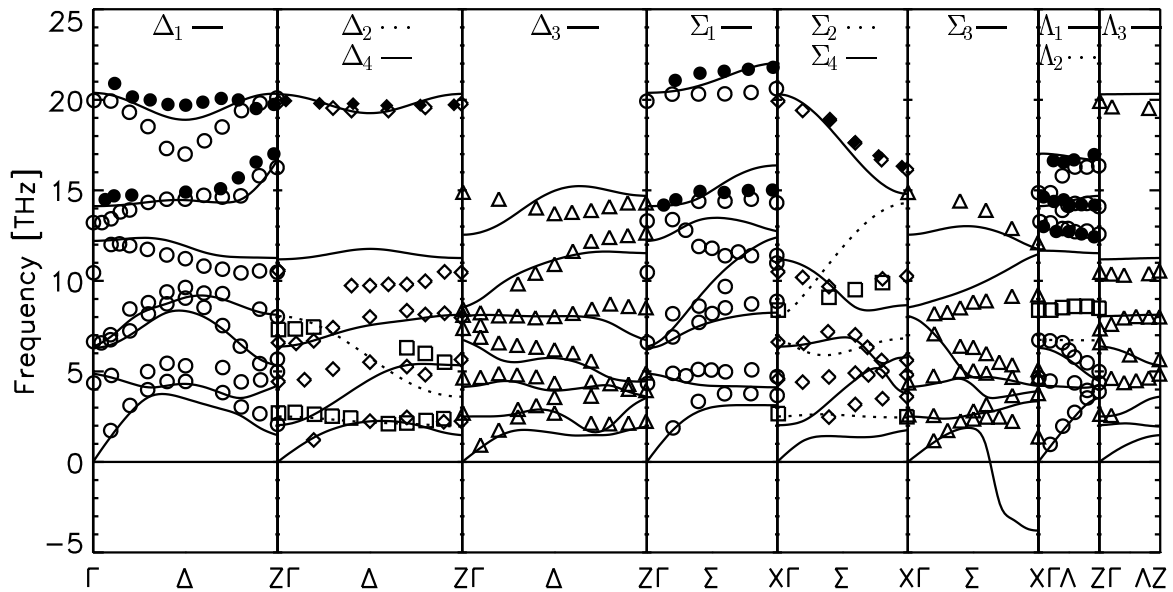


Abbildung 6.10: Vergleich der Phonondispersion des Modells ISD1 mit experimentellen Daten für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Die Linientypen und Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 5.9.

einer besseren Übereinstimmung der berechneten mit der experimentellen Phonondispersion. In  $\Sigma$ -Richtung werden vor allen die hochfrequenten Zweige der 3-Darstellung renormiert. Der höchste  $\Sigma_3$ -Zweig liegt bis zu 2.5 THz unterhalb der gemessenen Werte. Dieser Zweig endet am  $\Gamma$ -Punkt in der höchsten  $A_{2u}$ -Mode, bei dieser Mode ist eine sehr große Amplitude des auf dem Ni-Atom lokalisierten Dipols zu beobachten. Dieses läßt darauf schließen, daß für die Ni-Polarisierbarkeit ein zu großer Wert angenommen wurde. Diese Vermutung wird auch dadurch unterstützt, daß der dritthöchste  $\Lambda_1$ -Zweig ca. 1 THz tiefer verläuft, als die experimentellen Werte. Dieser Zweig endet am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt ebenfalls in Moden, bei denen große Dipolamplituden auf dem Ni-Atom beobachtet werden.

Die Reduzierung der Ni-Dipolpolarisierbarkeit auf 70 % des ab-initio-Wertes führt sehr selektiv zu einem Frequenzanstieg der oben angesprochenen Zweige (Modell ISD2, Abb. 6.11). Die Frequenz des höchsten  $\Delta_3$ -Zweiges und des höchsten  $\Sigma_3$ -Zweiges liegen jetzt nur noch 1 THz unterhalb der experimentellen Daten. Der Unterschied der berechneten zu den gemessenen Frequenzen für den dritthöchsten  $\Lambda_1$  Zweig beträgt jetzt weniger als 0.5 THz.

Werden für alle  $z$ -polarisierten Dipole die ab-initio-Werte für die Polarisierbarkeiten verwendet, so tritt — wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  — ein zusätzlicher instabiler  $\Delta_3$ -Zweig auf. Die Berücksichtigung von  $xy$ -polarisierten Dipolen in den ionischen Schichten führt zu einem Softening von  $O_z$ -Sliding-Moden am  $X$ -Punkt. Damit ist gezeigt, daß die Effekte, die durch die Dipolfreiheitsgrade induziert werden, qualitativ mit den Resultaten für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  übereinstimmen. Die auftretenden Unterschiede zwischen diesen Substanzen sind zum Teil auf die höhere Ni-Polarisierbarkeit zurückzuführen, geben aber auch die größere Sensitivität von  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  gegenüber strukturellen Phasenübergängen korrekt wieder.

### 6.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$

Im Unterschied zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  stehen bei der Untersuchung der Dipolfreiheitsgrade in den Bi-Cupraten zunächst allgemeine Aspekte, wie das Auftreten von zusätzlichen instabilen Pho-

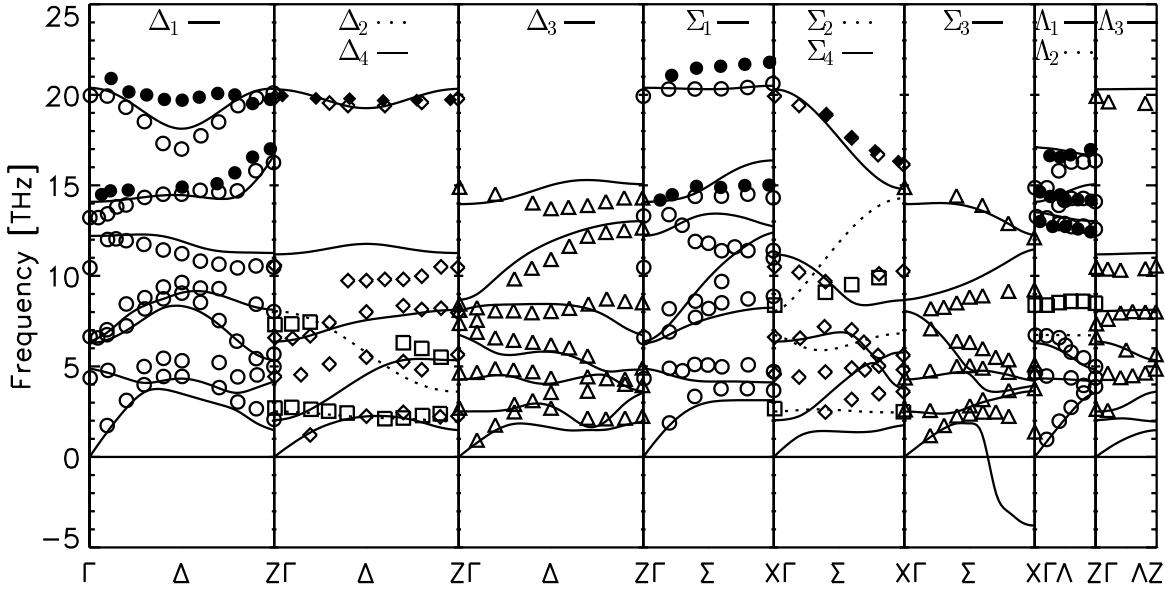


Abbildung 6.11: Vergleich der Phonondispersion für das Modell ISD2 mit experimentellen Daten für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Die Linientypen und Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 5.9.

nonzweigen und die Renormierung der hochfrequenten Phononen, im Vordergrund. Ein möglicher Vergleich der berechneten Frequenzen mit experimentellen Daten beschränkt sich auf die infrarot-aktiven transversalen  $A_{2u}$ -Moden und die Raman-aktiven  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt. Da für diese aktuelle Meßergebnisse vorliegen [83, 84]. Als Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen dient für beide Materialien jeweils das Metallmodell MB1, bei denen Ladungsfluktuationen in den BiO- und CuO-Schichten berücksichtigt wurden (Abb. 5.12b, 5.15b). Die Festlegung der optimalen Werte für die Dipolpolarisierbarkeiten erfolgt durch die Betrachtung der instabilen Phononen und den Vergleich der berechneten Frequenzen für die transversalen  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt mit experimentellen Daten.

Entsprechend dem Vorgehen in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  werden als erstes  $z$ -polarisierte Dipole auf allen Ionen betrachtet, deren Polarisierbarkeiten gleich den ab-initio-Werten gesetzt werden (Modelle MBD1). Die mit dem Sternheimer-Verfahren berechneten Dipolpolarisierbarkeiten der verschiedenen Ionen sind im Tab. 6.3 zusammengestellt. Auffallend sind die im Vergleich zum Cu-Atom großen Po-

Ion	Ladung	Polarisierbarkeit [ $a_B^3$ ]
Bi	2.28+	16.0757
Sr	1.70+	20.5525
Ca	1.62+	19.2075
Cu	1.22+	8.9283
O1	1.42-	8.6580
O2	1.47-	9.2338
O3	1.70-	12.6838

Tabelle 6.3: Mit dem Sternheimer-Verfahren berechnete ab-initio-Dipolpolarisierbarkeiten in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

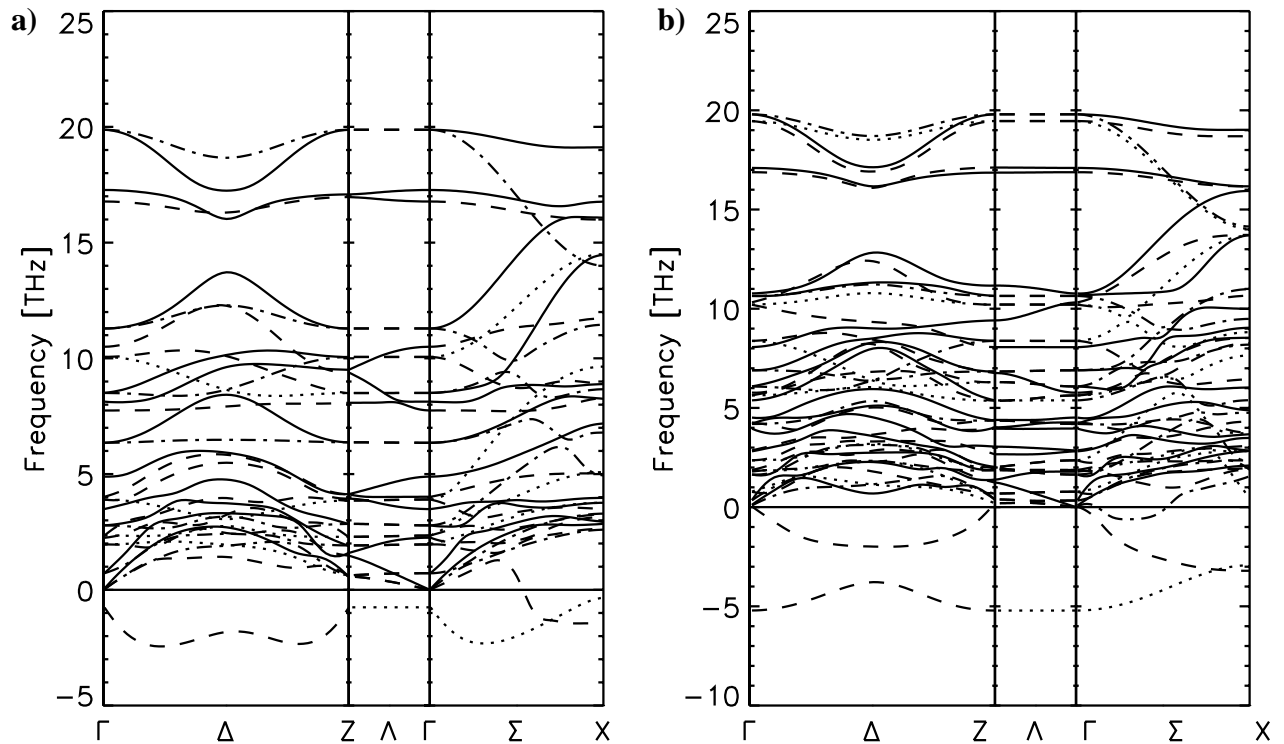


Abbildung 6.12: Phonondispersion der Modelle MBD1 für a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und b)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

larisierbarkeiten der Kationen Bi, Sr und Ca. Diese sind auch deutlich größer als die Werte für das La-Ion in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bzw.  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Abb. 6.12a zeigt die Phonondispersion des Modells MBD1 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Wie schon in den vergleichbaren Modellen für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  tritt ein zusätzlicher instabiler  $\Delta_3$ -Zweig auf. Das Auslenkungsmuster dieses Zweiges in der Mitte der  $\Delta$ -Richtung beschreibt ein Verkippen der CuO-Oktaeder um die Cu-O1-Bindungsachse, wie es auch in den eben angesprochenen Substanzen beobachtet wird, Abb. 6.13e. Am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt endet dieser Zweig, ebenso wie der instabile  $\Lambda_2$ -Zweig, in den  $B_{2u}$ -Moden, bei denen die O1-Ionen parallel zur  $c$ -Achse schwingen, Abb. 6.13 a und b. Das Softening dieser Moden ist, wie auch das der  $B_{3g}$ -Mode am  $X$ -Punkt, in der der instabile  $\Sigma_2$ -Zweig endet, ausschließlich auf die  $z$ -polarisierten Dipole auf den O1-Ionen zurückzuführen, da dieses die einzigen Dipolfreiheitsgrade sind, die an diese Moden koppeln, Tab. C.11 und C.12. Durch die Dipolfreiheitsgrade werden jetzt beide Tilt-Moden am  $X$ -Punkt instabil, Abb. 6.13c und d.

Die hochfrequenten Zweige, die am stärksten durch die  $z$ -polarisierten Dipole renormiert werden,

Modell	Frequenzen der $A_{2u}$ -Moden in THz				
MC1	2.528	4.916	10.751	17.693	20.352
MB1	2.504	4.903	9.513	13.169	20.152
MBD1	2.251	4.019	7.740	10.500	16.775
MBD2	2.373	4.088	8.571	10.878	17.739
exp. [83]	2.91	6.21	8.78	11.60	17.30

Tabelle 6.4: Vergleich der Frequenzen der  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  der verschiedenen Ladungs- und Dipolfunktionsmodelle mit experimentellen Daten.

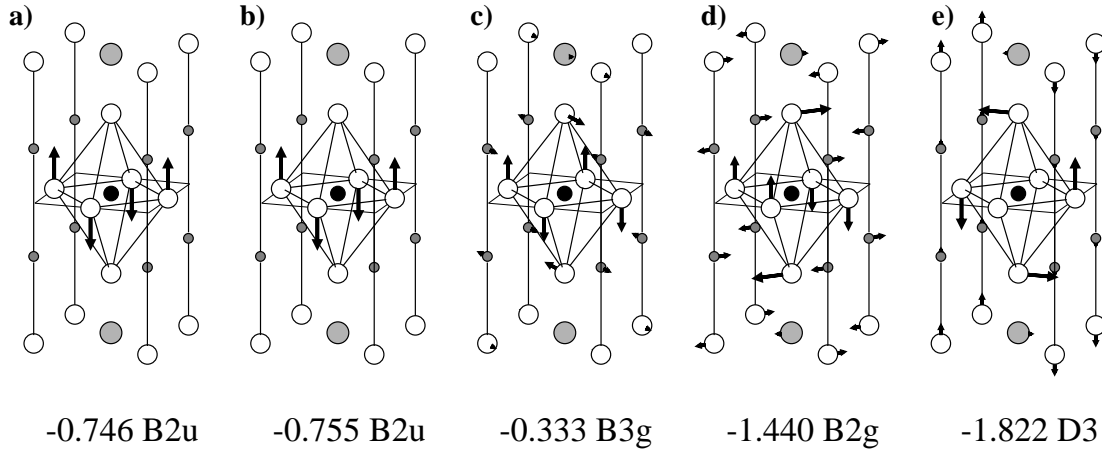


Abbildung 6.13: Auslenkungsmuster instabiler Moden im Modell MBD1 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . a)  $B_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt, b)  $B_{2u}$ -Mode am  $Z$ -Punkt, c), d)  $B_{3g}$ - und  $B_{2g}$ -Mode am  $X$ -Punkt (Tilt-Moden), e) Auslenkungsmuster in der Mitte des instabilen  $\Delta_3$ -Zweiges. (Frequenzen in THz).

sind die der 3-Darstellungen in  $\Delta$ - und  $\Sigma$ -Richtung, vgl. Abb. 5.12b und 6.12a. Diese Zweige enden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt in den  $E_g$ - und den  $A_{2u}$ -Moden und am  $X$ -Punkt in den  $B_{2g}$ - und  $B_{1u}$ -Moden. An die  $E_g$ -Moden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt koppelt keiner der hier betrachteten adiabatischen Freiheitsgrade (Tab. C.11). Abb. 6.16 zeigt die Auslenkungsmuster dieser Moden für ein Modell mit optimierten Dipolpolarisierbarkeiten. Bei den  $B_{2g}$ -Moden am  $X$ -Punkt betragen die durch die Dipole induzierten Frequenzänderungen gegenüber dem Modell MB1 weniger als 0.5 THz. Die beiden höchsten  $B_{1u}$ -Moden am  $X$ -Punkt werden dagegen um 1.5 bzw. 2 THz abgesenkt, welches vor allem auf die Dipole auf den Bi-Ionen zurückzuführen ist, was der Vergleich der Dipolamplituden in Tab. 6.5 zeigt. Die  $A_{2u}$ -Moden am  $Z$ -Punkt erfahren eine Renormierung von bis zu 5 THz, diejenigen am  $\Gamma$ -Punkt werden durch die Dipole um bis zu 3 THz abgesenkt. Der Vergleich der letztgenannten Moden mit experimentellen Daten zeigt, Tab. 6.4, daß deren berechnete Frequenzen i. a. nur ca. 1 THz unterhalb der gemessenen Werte liegt. Die zweitiefste dieser Moden liegt 2 THz unterhalb der experimentellen

Modell	$\nu$ [THz]		Bi  z	Sr  z	Cu  z	O2  z	O3  z
MBD1	8.30	$\delta\zeta$	-7.00	1.73	-0.60	-0.50	-0.87
		$\delta V_{\text{eff}}$	-0.30	0.00	0.01	0.69	-0.88
	15.99	$\delta\zeta$	6.34	0.10	3.05	-0.50	-0.84
		$\delta V_{\text{eff}}$	0.89	0.00	0.11	-4.54	0.02
MBD2	9.37	$\delta\zeta$	-1.45	0.57	0.18	-0.03	-1.61
		$\delta V_{\text{eff}}$	-0.30	-0.02	0.01	-0.14	-0.80
	17.10	$\delta\zeta$	1.76	-0.10	2.73	-1.07	0.00
		$\delta V_{\text{eff}}$	0.74	0.00	0.13	-4.39	0.07

Tabelle 6.5: Amplituden (in  $10^{-3}e \cdot a_0$ ) und Änderungen der effektiven Potentiale (in  $\text{eV}/a_0$ ) der Dipolfreiheitsgrade für die  $B_{1u}$ -Moden am  $X$ -Punkt in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Die auf den O1-Ionen lokalisierten Dipolfreiheitsgrade koppeln nicht an diese Moden, Tab. C.11. Es sind die Amplituden bzw. Potentialänderungen für die Atome in der oberen Hälfte der Elementarzelle angeben. Die zu diesen Daten gehörenden Auslenkungsmuster entsprechen denen in Abb. 6.16.

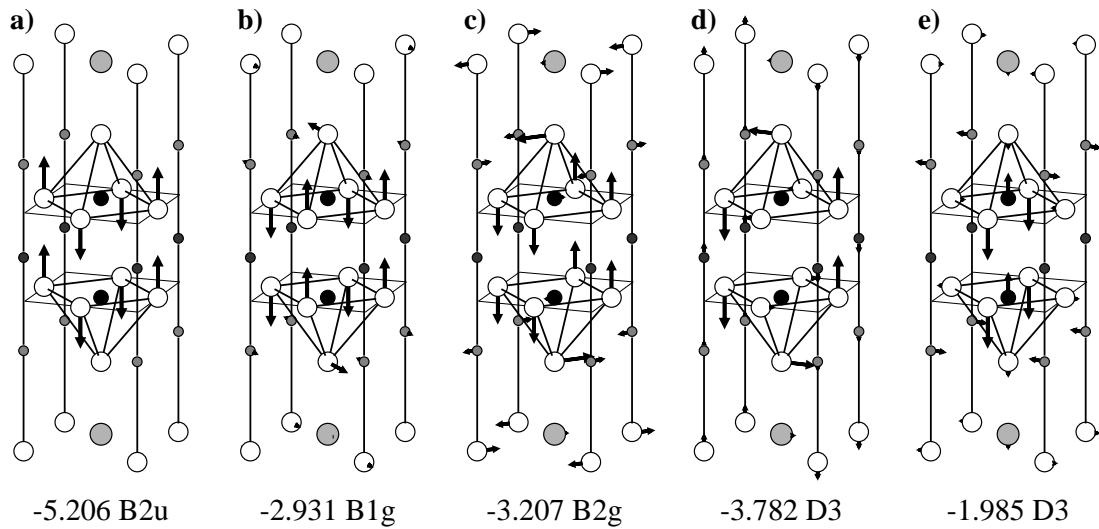


Abbildung 6.14: Auslenkungsmuster instabiler Moden im Modell MBD1 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . a)  $B_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt, b), c)  $B_{3g}$ - und  $B_{2g}$ -Mode am  $X$ -Punkt (Tilt-Moden), d), e) Auslenkungsmuster in der Mitte des instabilen  $\Delta_3$ -Zweige. Auf eine Darstellung des am  $Z$ -Punkt instabilen  $B_{2u}$ -Modes wurde verzichtet, dessen Auslenkungsmuster stimmt lokal mit dem des  $B_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt überein, vgl. Abb. 6.13.

Frequenz. Dieses ist eine Folge des Referenzmodells, in dem die Frequenz dieser Mode bereits 1 THz tiefer als der Meßwert lag. Die  $z$ -polarisierten Dipole induzieren charakteristische Änderungen der beiden höchsten  $\Delta_1$ -Zweige. Das Minimum im höchsten  $\Delta_1$ -Zweig ist ausgeprägter als im Modell MB1, und die Dispersion des zweithöchsten dieser Zweige hat sich verringert. Der zuerstgenannte  $\Delta_1$ -Zweig endet am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt in den parallel zur  $ab$ -Ebene polarisierten  $E_g$ -Moden, an die die hier betrachteten Dipole nicht koppeln. Der zweithöchste  $\Delta_1$ -Zweig endet in der jeweils höchsten  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt. Diese werden durch die Dipole um ca. 1 THz gegenüber dem Modell MB1 abgesenkt. Das Auslenkungsmuster des  $\Delta_1/2$ -Minimums ist weiterhin in der Mitte des zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweiges zu beobachten. Diese Mode liegt 0.5 THz tiefer als im Modell MB1<sup>1</sup>. Große Änderungen sind auch beim dritt- und beim vierthöchsten  $\Delta_1$ -Zweig festzustellen. Dies sind eine Folge der starken Renormierung der zweithöchsten  $A_{1g}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt von 13.906 THz im Modell MB1 auf 8.130 THz, vor allem durch die Dipole auf den Bi-Ionen. Damit liegt die Frequenz dieser Mode nicht mehr, wie im Modell MB1, oberhalb, sondern ca. 3 THz unterhalb der zweithöchsten  $E_u$ -Mode, an die die Dipole nicht koppeln. Die Änderungen der zuletzt angesprochenen  $\Delta_1$ -Zweige sind eine Folge der geänderten Reihenfolge dieser Moden. Die Renormierungen der höchsten  $\Sigma_1$ -Zweige sind mit denen der  $\Delta_1$ -Zweige vergleichbar. Der höchste  $\Sigma_1$ -Zweig endet am  $X$ -Punkt in der Breathing-Mode, deren Frequenz durch die Dipole nur um 0.2 THz abgesenkt wird. der zweithöchste  $\Sigma_1$ -Zweig verläuft jetzt ca. 1 THz tiefer als im Modell MB1. Die Dispersion des dritt- und vierthöchsten  $\Sigma_1$ -Zweiges hat sich vergrößert, diese ist eine Folge der oben diskutierten Renormierung der zweithöchsten  $A_{1g}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt. Die Renormierungen der  $\Lambda_1$ -Zweige folgen den Frequenzabsenkungen der  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt

Der Einfluß der  $z$ -polarisierten Dipole auf die Phonondispersion von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ist in vielen

<sup>1</sup>Eine genauere Diskussion des Einflusses der adiabatischen Freiheitsgrade auf diese Moden erfolgt in Kap. 7.

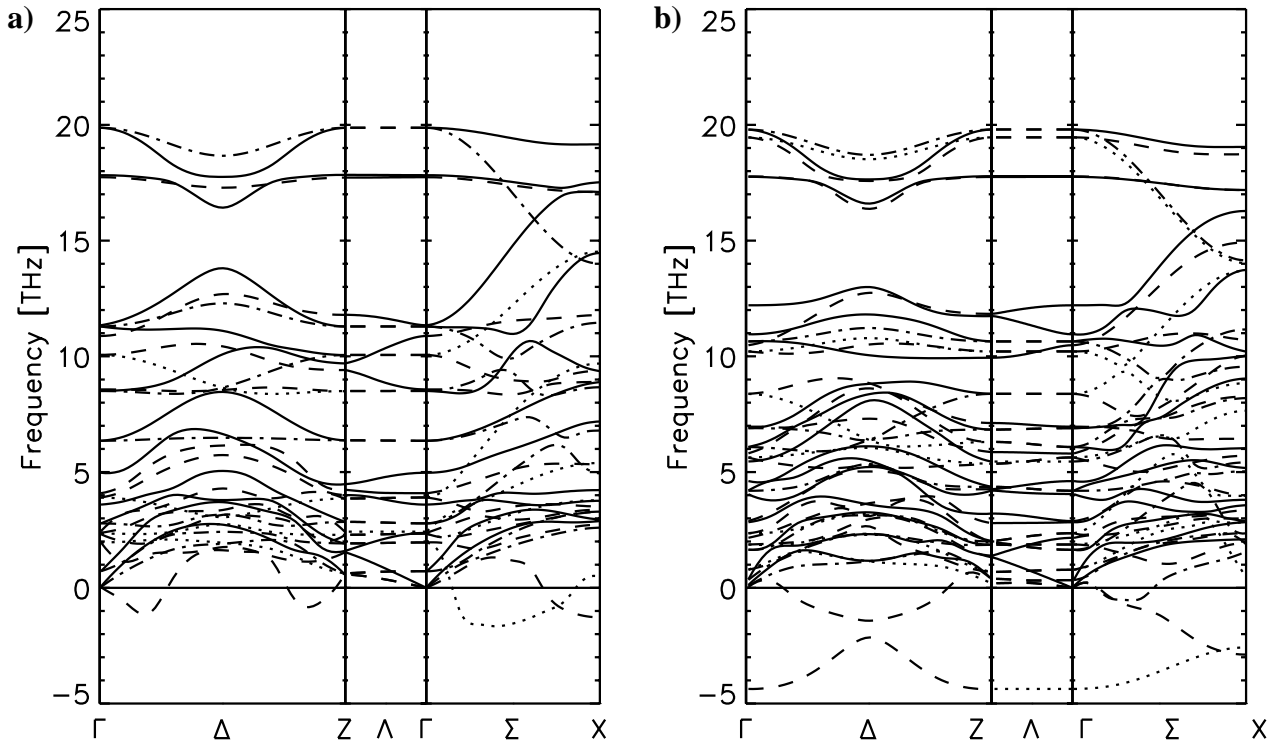


Abbildung 6.15: Phonondispersion der Modelle MBD2 für a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und b)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

Aspekten mit dem in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  vergleichbar, Abb. 6.12b. Unterschiede treten z. B. bei den instabilen  $\Delta_3$ -Zweigen auf. Das Maximum des tiefsten  $\Delta_3$ -Zweiges sinkt von  $-1.41$  THz im Modell MB1 auf  $-3.872$  THz im Modell MBD1. Bei dieser Mode kippen die CuO-Pyramiden um die Cu-O1-Bindungen. Dieses Auslenkungsmuster entspricht dem in der Mitte des instabilen  $\Delta_3$ -Zweiges in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Bei dem zusätzlich auftretenden zweiten instabilen  $\Delta_3$ -Zweig schwingen im wesentlichen die Cu- und O1-Ionen gegeneinander und parallel zur  $z$ -Achse, Abb. 6.14d. Hier sind große Dipolamplituden auf den Cu-Atomen zu beobachten ( $\delta\zeta(\text{Cu}||z) = 7.17 \cdot 10^{-3} e \cdot a_0$ ). Der instabile  $\Lambda_2$ -Zweig war bereits im Modell MB1 soft und wird durch die Dipole um etwas mehr als 1 THz abgesenkt. Während die beiden höchsten transversalen  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt recht gut mit dem Experiment übereinstimmen, (Tab. 6.7), liegen die Frequenzen der übrigen  $A_{2u}$ -Moden zum Teil um mehr als 3 THz unterhalb der gemessenen Werte. Für diese Moden wurde allerdings im Modell MB1, d. h. wenn nur Ladungsfluktuationen als adiabatische Freiheitsgrade zugelassen werden, eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt. Dieses deutet darauf hin daß die mit dem Sternheimer-Verfahren berechneten Dipolpolarisierbarkeiten für die Kationen und die Sauerstoffionen innerhalb der CuO-Ebene zu groß sind.

Die zusätzlichen instabilen Zweige der Modelle MBD1 und die im Vergleich mit den experimentellen Werten zu tiefen Frequenzen der transversalen  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt zeigen also, daß das Sternheimer-Verfahren i. a. zu große Dipolpolarisierbarkeiten liefert. Eine Reduzierung dieser Größen erfolgt in Anlehnung an die für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  diskutierten Modelle. Für die O1-Ionen und die Kationen Bi und Sr (in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  auch für Ca) werden die Dipolpolarisierbarkeiten auf 30 % des ab-initio-Wertes reduziert (Modelle MBD2). Für dieses Modell zeigt Abb. 6.16 die Auslenkungsmuster ausgewählter hochfrequenter Moden.

In  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  wird der im Modell MBD1 vollständig instabile  $\Delta_3$ -Zweig teilweise stabilisiert, Abb. 6.15a. Der im Modell MBD1 instabile  $\Lambda_2$ -Zweig verläuft jetzt bei stabil ca. 2.5 THz. Die teil-



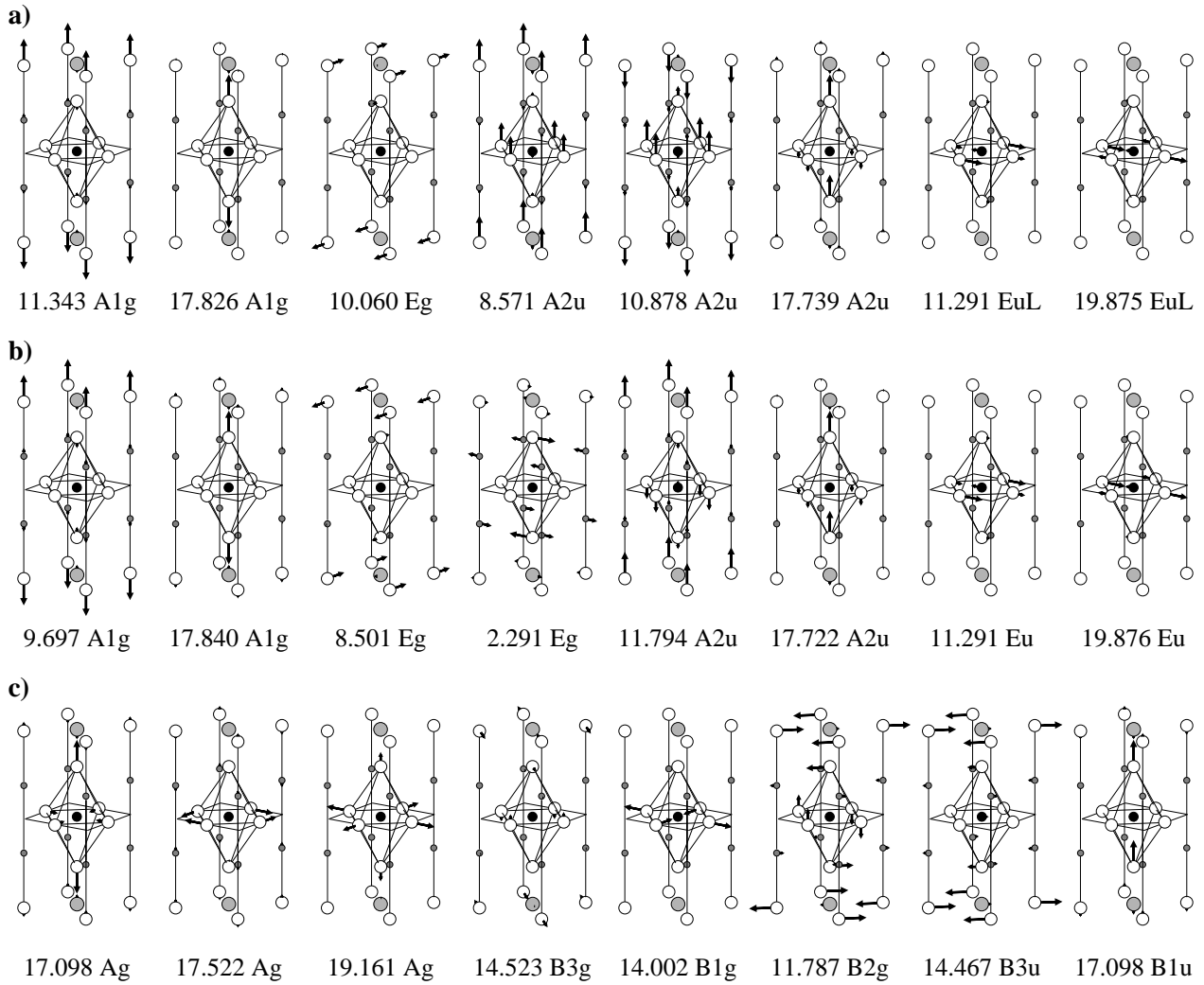


Abbildung 6.16: Ausgewählte Auslenkungsmuster hochfrequenter Moden an den Hochsymmetriepunkten im Modell MBD2 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . a)  $\Gamma$ -Punkt ( $\mathbf{q} = (0.005 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ), b)  $Z$ -Punkt ( $\mathbf{q} = (0, 0, \frac{2\pi}{c})$ ) c)  $X$ -Punkt ( $\mathbf{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ ). Alle Frequenzen sind in THz angegeben.

weise instabilen Zweige der  $\Sigma$ -Richtung zeigen hier große Ähnlichkeiten mit dem Verlauf im Modell MB1, Abb. 5.12b, bei dem keine Dipolfluktuationen betrachtet wurden. Der Frequenzanstieg der meisten Phononmoden fällt moderat aus und beträgt i. a. weniger als 1 THz. Eine Ausnahme hiervon stellt die zweithöchste  $A_{1g}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt dar, deren Frequenz steigt von 8.13 THz im Modell MBD1 auf 11.343 THz im Modell MBD2 an, und stimmt damit besser mit dem experimentellen Werte von 13.82 THz [84] überein.<sup>2</sup> Damit liegt diese Mode minimal über der zweihöchsten  $E_u$ -Mode. Dieser Frequenzanstieg ist auf die Reduzierung der Polarisierbarkeiten der auf den Bi-Atomn lokalisierten Dipole zurückzuführen, wie ein Vergleich der Amplituden zeigt (Modell MBD1:  $\delta\zeta(\text{Bi}||z) = -11.71 \cdot 10^{-3} e \cdot a_0$ , Modell MBD2:  $\delta\zeta(\text{Bi}||z) = -2.71 \cdot 10^{-3} e \cdot a_0$ ). Bei den transversalen  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt ist ein Frequenzanstieg gegenüber dem Modell MBD1 nur bei der höchsten und der dritthöchsten Mode festzustellen (von 16.775 auf 17.739 THz bzw. von 7.749 auf 8.571 THz). Die Frequenzänderungen der anderen Moden können vernachlässigt werden. Die Unterschiede zu den experimentellen Frequenzen sind klein und betragen — mit Ausnahme der zweitniedrigsten Mode —

<sup>2</sup>Eine detaillierte Diskussion der Raman-aktiven  $A_{1g}$ -Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  findet sich in Kap. 9.2.

Modell	$\nu$ [THz]		Bi  z	Sr  z	Cu  z	O1  z	O2  z	O3  z
MBD1	8.06	$\delta\zeta$	-12.74	1.49	-0.68	-0.17	-0.03	-1.08
		$\delta V_{\text{eff}}$	-0.47	0.03	-0.04	0.05	1.20	-1.01
	10.77	$\delta\zeta$	2.18	1.01	-5.16	-2.00	1.02	0.15
		$\delta V_{\text{eff}}$	-0.03	0.02	0.08	-0.04	-0.02	0.00
MBD2	11.46	$\delta\zeta$	-2.35	0.85	-0.56	-0.23	0.79	-3.28
		$\delta V_{\text{eff}}$	0.12	0.02	-0.02	0.12	-0.46	-0.72
	13.52	$\delta\zeta$	1.82	-0.05	-1.64	-0.86	0.85	1.89
		$\delta V_{\text{eff}}$	0.14	0.23	0.13	0.40	-1.66	0.19

Tabelle 6.6: Amplituden (in  $10^{-3}e \cdot a_0$ ) und Änderungen der effektiven Potentiale (in  $\text{eV}/a_0$ ) der Dipolfreiheitsgrade für ausgewählte  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Die angegebenen Daten gelten für die in Abb. 6.16 dargestellten Auslenkungsmuster. Auf den Ca-Ionen werden bei diesen Moden aus Symmetriegründen keine Dipolfreiheitsgrade angeregt. Es sind die Werte für die Ionen in der oberen Hälfte der Elementarzelle angegeben.

weniger als 1 THz. Die Frequenzen der  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt der hier und in Kap. 5.3 diskutierten Modelle für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  können Tab. 6.4 entnommen werden.

In  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  wird durch die Reduzierung der Dipolpolarisierbarkeiten der im Modell MBD1 zu beobachtende zweite instabile  $\Delta_3$ -Zweig nur in der Nähe der Hochsymmetriepunkte stabilisiert. Die Reduzierung der Dipolpolarisierbarkeiten führt dazu, daß die Frequenzen der tiefsten Zweige in  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Richtung um ca. 1 THz angehoben werden, Abb. 6.15 b. Der Frequenzanstieg durch die reduzierten Polarisierbarkeiten fällt wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  auch hier moderat aus. Ausnahmen stellen die zweit- und dritthöchste  $A_{1g}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt dar. Der Frequenzanstieg der zweithöchsten  $A_{1g}$ -Mode von 10.768 THz im Modell MBD1 auf 13.515 THz im Modell MBD2 ist eine Folge der reduzierten O1-Dipolpolarisierbarkeiten, was der Vergleich der Amplituden für diese Freiheitsgrade zeigt, Tab. 6.6. Die Verringerung der Polarisierbarkeiten des Bi-Atome führt zu einem Frequenzanstieg der dritthöchsten  $A_{1g}$ -Mode von 8.063 THz im Modell MBD1 auf jetzt 11.458 THz. In den jeweils zweithöchsten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweigen sind in der Mitte der Richtung deutliche Minima zu beobachten. Diese sind auf die Frequenzanstiege der zweithöchsten  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt um ca 0.8 THz zurückzuführen. Die Frequenzen der  $\Delta_1/2$ - und  $\Delta_3/2$ -Minima sind nur um 0.3 THz angehoben worden. Bei den  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt fällt der Frequenzanstieg durch die reduzierten Dipolpolarisierbarkeiten geringer aus, er beträgt maximal 1 THz. Dadurch hat sich die Übereinstimmung dieser Moden mit den experimentellen Daten nicht wesentlich verbessert.

In  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  führt eine zusätzliche Reduzierung der Cu-Dipolpolarisierbarkeiten zu einer weiteren Verbesserung des Modells. Wird diese auf 30 % des ab-initio-Wertes gesetzt (Modell MBD3), so sind bei den instabilen Zweigen keine qualitativen Unterschiede zum Modell MB1 festzustellen, Abb. 6.3. Diese Zweige verlaufen lediglich 0.5 THz tiefer als in dem Modell ohne Dipolfuktuationen. Die Reduzierung der Cu-Dipolpolarisierbarkeit hat eine Frequenzanstieg der  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt von bis zu 1.5 THz gegenüber dem Modell MBD2 zur Folge. Daraus resultieren entsprechende Änderungen in den Dispersionen der Zweige der 1-Darstellungen in allen drei betrachteten Hochsymmetrierichtungen. Besonders gut ist dieses beim jeweils dritthöchsten  $\Delta_1$ -,  $\Sigma_1$  und  $\Lambda_1$ -Zweig zu beobachten. Der Frequenzanstieg der  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt beträgt bis zu 1.2 THz. Damit verringern sich die Unterschiede zu den experimentellen Daten bei *allen*  $A_{2u}$ -Moden auf weniger als 1 THz. Die Frequenzen dieser Moden der hier und in Kap. 5.3 für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  disku-

Modell	Frequenzen der $A_{2u}$ -Moden in THz					
MC1	2.351	4.337	6.350	9.958	15.951	20.015
MB1	2.340	4.323	6.350	9.189	11.022	19.170
MBD1	1.788	2.860	4.270	5.767	10.315	16.882
MBD2	2.160	2.881	5.802	6.961	10.480	17.774
MBD3	2.200	4.017	5.833	8.003	10.615	18.108
exp. [83]	2.91	5.04	6.27	9.08	10.67	17.42

Tabelle 6.7: Vergleich der Frequenzen der  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  der verschiedenen Ladungs- und Dipolfluktuationsmodelle mit experimentellen Daten.

tierten Modellen sind in Tab. 6.7 angegeben. Auch für die berechneten Frequenzen der Raman-aktiven  $A_{1g}$ -Moden ergibt sich im Modell MBD3 eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, wie die Untersuchungen in Kap. 9.2 zeigen. Für dieses Modell zeigt Abb. 6.20 auf Seite 121 die Auslenkungsmuster einiger hochfrequenter Moden.

In  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  führt die zusätzliche Reduzierung der Cu-Dipolpolarisierbarkeiten auf 30 % des ab-initio-Wertes zu Frequenzerhöhungen von weniger als 1 THz. Durch diese Maßnahme ändert sich der Verlauf des teilweise instabilen  $\Delta_3$ -Zweiges nur minimal. Die Abweichungen der berechneten zu den experimentellen Frequenzen für die  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt sind größer als im Modell MBD2. So liegt z. B. die Frequenz der höchsten  $A_{2u}$ -Mode 1.2 THz über dem experimentellen Wert. Aus diesen Gründen wird für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  das Modell MBD2 als optimal angesehen.

Die unterschiedlichen Dipolpolarisierbarkeiten für die Cu-Atome in jeweils optimalen Modellen für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  zeigen, daß dieser Freiheitsgrad im Zweischichter stärker abgeschirmt wird. Dieses deutet darauf hin, daß die elektronischen Struktur innerhalb der CuO-

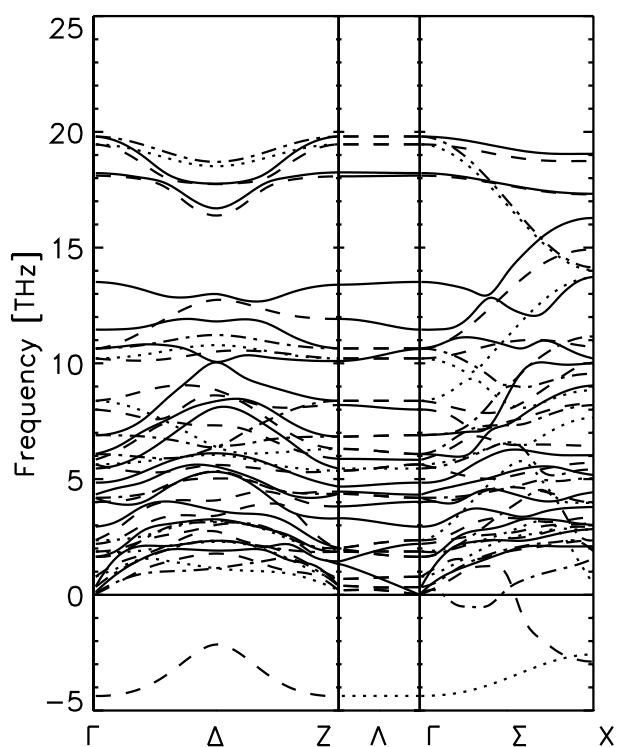


Abbildung 6.17: Phonondispersion des Modells MBD3 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

Doppelebenen nicht streng zweidimensional ist. D. h. die beiden CuO-Ebenen sind untereinander gekoppelt, wie es auch die APRES-Messungen von Feng et al. zeigen [85].

Abb. 6.18 zeigt die Phonondispersionen der Isolatormodelle für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , wenn zusätzlich zu den in Kap. 5.3 diskutierten Ladungsfluktuationen die Dipolfreiheitsgrade des Modells MBD2 berücksichtigt werden. Es werden folgende Modelle betrachtet: Modell ICD1: Ladungsfluktuationen auf den Cu-3d- und O1-2p-Orbitalen (IC1), Modell IBD1: Ladungsfluktuationen auf den Bi-6p, Cu-3d-, O1-2p- und O3-2p-Orbitalen (IB1). Für alle Modelle werden daneben auch Offsite-Ladungsfluktuationen betrachtet. In den Klammern ist angegeben, von welchem Modell aus Kap. 5.3 die Parameter zur Modellierung der Ladungsfluktuationen polarisierbarkeit übernommen wurde. Wie im Metall führen auch hier die Dipolfreiheitsgrade zu größeren Renormierungen der hochfrequenten Phononzweige. Daneben ist ein instabiler  $\Delta_3$ -Zweig zu beobachten, der etwas höher als im Metall verläuft. In  $\Delta$ -Richtung verlaufen die hochfrequenten Zweige flacher als in den entsprechenden Modellen ohne Dipolfluktuationen, vgl Abb. 6.18 und 5.13. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß die  $z$ -polarisierten Phononmoden ( $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden) am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt, in denen die hochfrequenten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweige enden, durch die Dipolfreiheitsgrade stärker renormiert werden, als dies in der Mitte der  $\Delta$ -Richtung der Fall ist. In der Mitte der  $\Delta$ -Richtung ändern sich die Frequenzen durch die Dipole um max. 1 THz, an den Endpunkten sind dagegen Frequenzabsenkungen von bis zu 5.5 THz festzustellen. Diese Renormierungen sind besonders deutlich am zweithöchsten  $\Delta_3$ -Zweig zu beobachten. Dieser Zweig endet am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt jeweils in der zweithöchsten  $A_{2u}$ -Mode, deren Frequenz durch die Dipole am stärksten verändert wird. Der in den Modellen IC1 und IB1 zu beobachtende steile Anstieg des dritthöchsten  $\Delta_1$ -Zweiges in der Nähe des  $Z$ -Punktes (Abb. 5.13), ist ebenfalls nicht zu erkennen. Hierfür verantwortlich sind die  $z$ -polarisierten Dipole auf den O3-Ionen. Dieses ist ein wichtiger Unterschied zu den Isolatormodellen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , bei denen

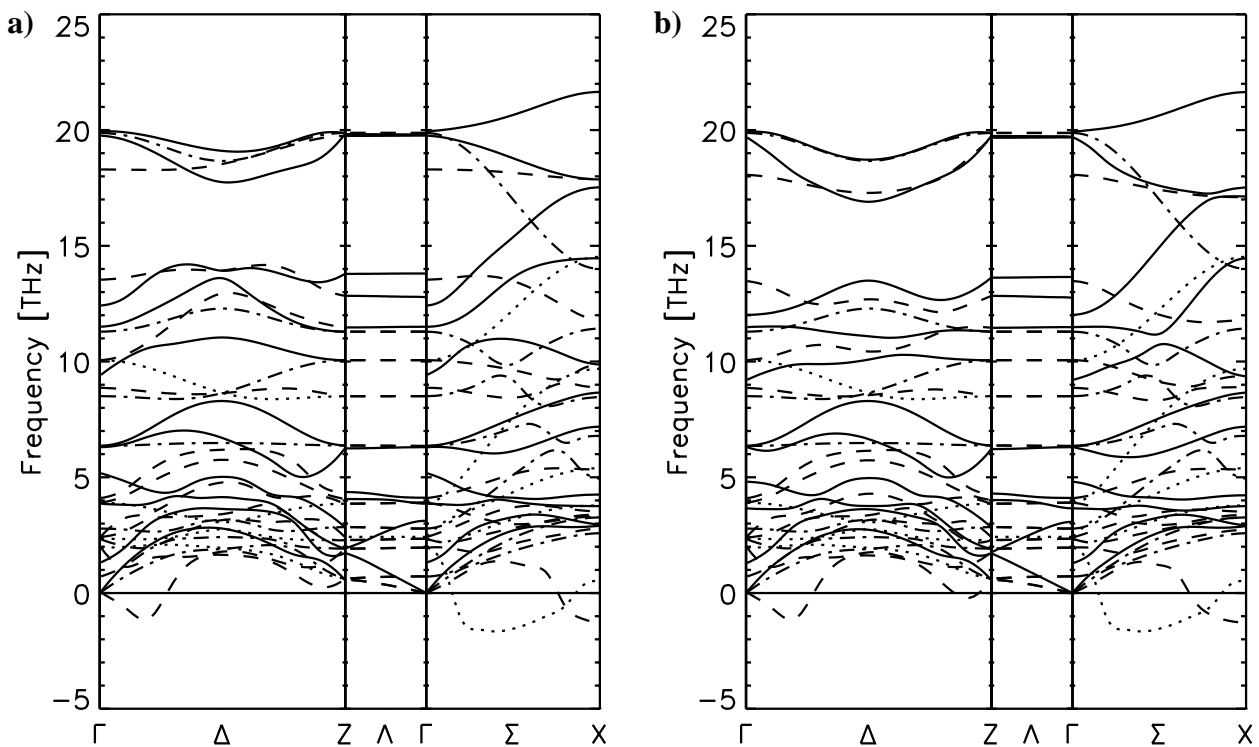


Abbildung 6.18: Phonondispersionen der Isolatormodelle für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . a) Modell ICD1, b) Modell IBD1 Die einzelnen Linientypen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 5.8

der zweithöchste  $\Delta_1$ -Zweig auch bei der Berücksichtigung von  $z$ -polarisierten Dipolen zum  $Z$ -Punkt hin ansteigt (Abb. 6.7 und 6.10). Deutlicher als im Metall ist bei den Isolatormodellen zu erkennen, daß die Zweige, in denen die Phononanomalien auftreten, durch die Dipolfuktuationen nur wenig verändert werden. Die Frequenz des  $\Delta_1/2$ -Minimums liegt in den vorliegenden Modellen nur um 0.2 THz tiefer als in den entsprechenden Modellen ohne Dipolfuktuationen. Bei der Breathing-Mode beträgt dieser Unterschied maximal 0.3 THz. Die Renormierungen in  $\Sigma$ -Richtung folgen im wesentlichen aus den Frequenzabsenkungen der  $z$ -polarisierten Phononen am  $\Gamma$ -Punkt. Am  $X$ -Punkt liegen die Frequenzen max. 1 THz tiefer als in den Modellen, bei denen keine Dipolfreiheitsgrade betrachtet wurden. Aus diesem Grund fallen die qualitativen Unterschiede im Verlauf der  $\Sigma$ -Richtung zu diesen Modellen geringer aus als in  $\Delta$ -Richtung. Die Renormierungen der  $\Lambda_1$ -Zweige sind unabhängig von dem jeweils betrachteten Ladungsfluktuationsmodell und ausschließlich auf die Dipolfreiheitsgrade zurückzuführen.

Für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  werden die verschiedenen Isolatormodelle aus Kap. 5.3 ebenfalls um Dipolfreiheitsgrade mit den Polarisierbarkeiten des optimalen Metallmodells MBD3 erweitert. Die daraus resultierenden Phonondispersionen sind in Abb. 6.19 dargestellt. Wie auch in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  werden hauptsächlich die  $z$ -polarisierten Phononmoden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt durch die Dipolfreiheitsgrade renormiert. Dies hat zur Folge, daß die Zweige der  $\Delta$ -Richtung flacher verlaufen als in den entsprechenden Rechnungen ohne Dipolfreiheitsgrade, vgl. Abb. 5.16 und 6.18. Die Renormierungen durch die Dipolfreiheitsgrade in  $\Delta$ -Richtung fallen im Vergleich zu den reinen Ladungsfluktuationsmodellen, Abb. 5.16, insgesamt auch stärker aus als in  $\Sigma$ -Richtung. Die Frequenzunterschiede zwischen den mit und ohne Dipolfuktuationen berechneten Phondispersionen sind in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (vgl. Abb. 6.18

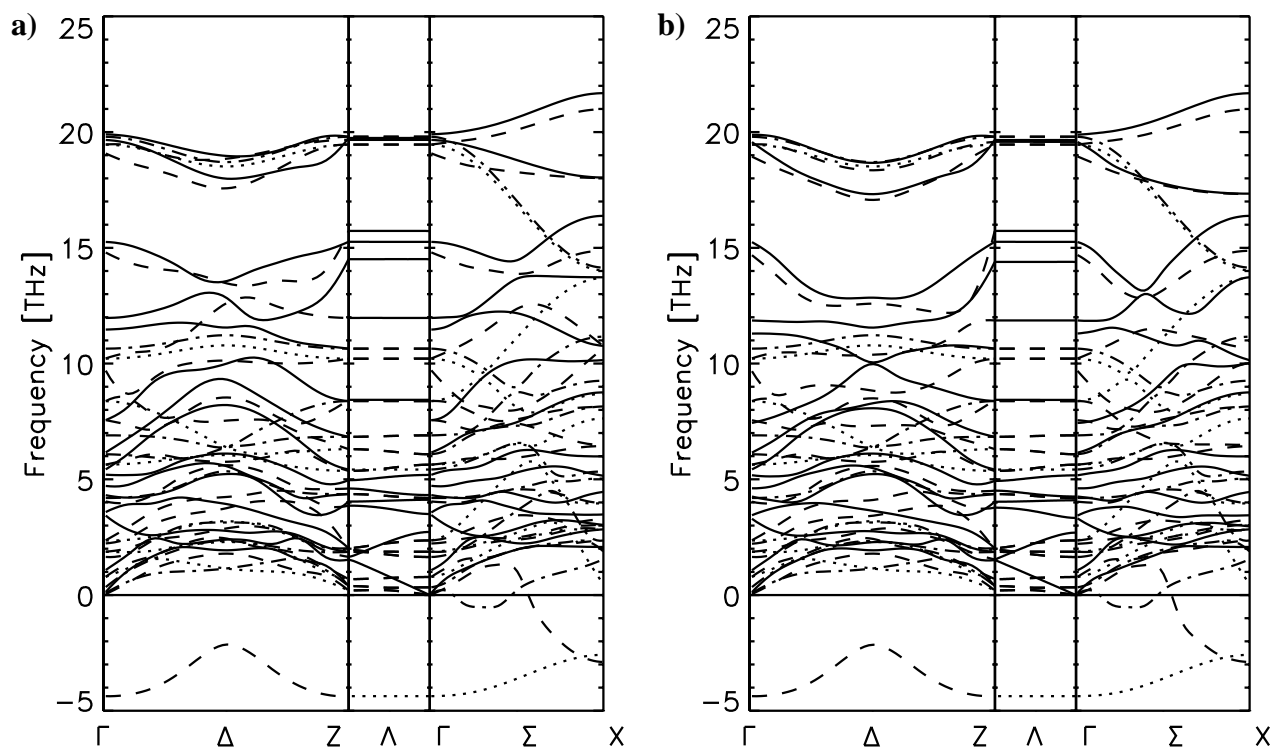


Abbildung 6.19: Phonondispersionen der Isolatormodelle für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Die im Text besprochenen Modelle sind wie folgt angeordnet: a) Modell ICD1, b) Modell IBD1. Die einzelnen Linientypen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 5.8

und 5.16) zum Teil geringer aus als in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  (vgl. Abb. 6.18 und 5.13). Dies kann auf die reduzierten Dipolpolarisierbarkeiten der Cu-Atome in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  zurückgeführt werden. Besonders deutlich ist dieser Unterschied bei den Zweigen der  $\Lambda$ -Richtung im Frequenzbereich zwischen 12 und 18 THz zu sehen. Diese Zweige werden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  um bis zu 4,5 THz, in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  dagegen nur um max. 3 THz renormiert. Darüber hinaus sind keine qualitativen Unterschiede zwischen den Ein- und dem Zweischichter bezüglich der Reaktion auf die Dipolfreiheitsgrade festzustellen.

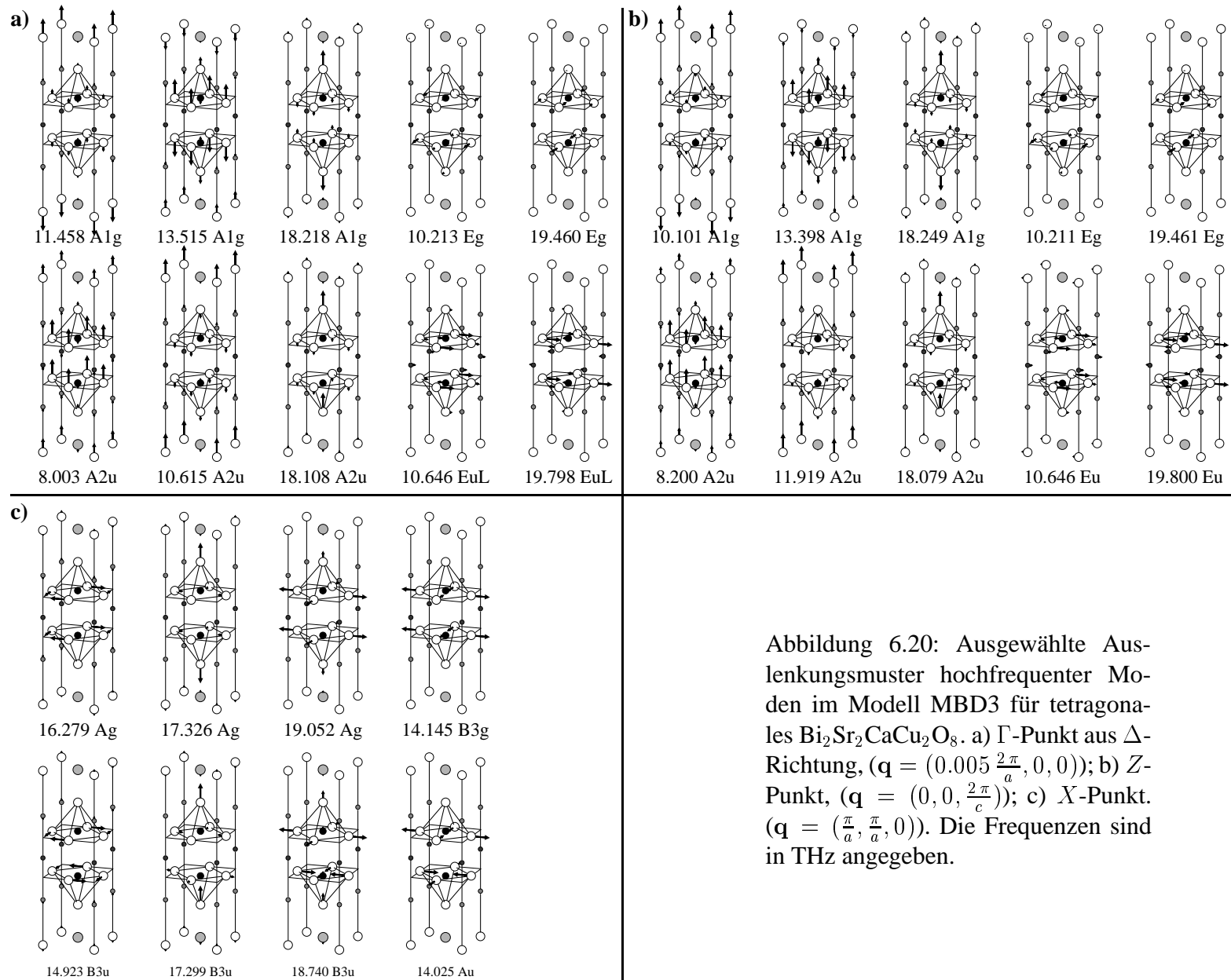


Abbildung 6.20: Ausgewählte Auslenkungsmuster hochfrequenter Moden im Modell MBD3 für tetragonales  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . a)  $\Gamma$ -Punkt aus  $\Delta$ -Richtung, ( $\mathbf{q} = (0.005 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ); b)  $Z$ -Punkt, ( $\mathbf{q} = (0, 0, \frac{2\pi}{c})$ ); c)  $X$ -Punkt, ( $\mathbf{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ ). Die Frequenzen sind in THz angegeben.





# Kapitel 7

## Phononanomalien

Ein wichtiger Aspekt der Gitterdynamik der HTSL und Gegenstand der aktuellen Diskussion ist das Auftreten von sogenannten Phononanomalien [86, 87, 76]. Diese Moden wurden bereits in den Kap. 5 und 6 angesprochen und sollen hier ausführlich diskutiert werden. Wird  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mit Sr oder Ba dotiert, so wird dadurch ein Isolator-Metall-Übergang induziert. Mit diesem Übergang sind ungewöhnlich große Renormierungen einzelner hochfrequenter Phononzweige verbunden, die als Phononanomalien bezeichnet werden. Ähnliche Effekte werden auch in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [88] und neuerdings auch zwischen stöchiometrischem und nichtstöchiometrischem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  beobachtet [59]. Besonders groß sind diese Renormierungen für die Sauerstoff-*bond-stretching*-Moden, bei denen die planaren Sauerstoffatome gegen das Kupfer-Atom schwingen. Abb. 7.2 zeigt Auslenkungsmuster dieser Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  existiert eine interessante Korrelation zwischen der dotierungsabhängigen Renormierung dieser Phononzweige und der Sprungtemperatur. Die Renormierung dieser Moden ist bei der für die Supraleitung optimalen Sr-Dotierung am größten [88]. Wie von Falter und Hoffmann gezeigt, können die Anomalien durch langreichweitige, nichtlokale Elektron-Phonon-Wechselwirkungen hervorgerufen werden [42], und sind in der metallischen Phase aufgrund der Beiträge delokalisierte Orbitale (Cu-4s, Cu-4p) am stärksten. Es soll hier gezeigt werden, daß diese Kopplungen auch in anderen Substanzen zu entsprechenden Phononanomalien führen und somit generisch für die CuO-Ebenen sind, also den Strukturelementen in denen die Supraleitung stattfindet. Ein derartiges generisches Verhalten kann erwartet werden, falls Phononen relevant für die Hochtemperatursupraleitung sind.

Werden die experimentellen Resultate der Phonondispersionen von metallischem und nichtmetallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  miteinander verglichen, so sind bei den jeweils höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige deutliche Unterschiede zu beobachten, die nicht wie in  $\Lambda$ -Richtung auf das Schließen der LO-TO-Aufspaltungen zurückzuführen sind. Die Ergebnisse von Neutronen-Streuexperimenten für den Verlauf dieser Zweige sind in Abb. 7.1 dargestellt. In der Mitte der  $\Delta$ -Richtung ist im Isolator das sogenannte  $\Delta_1/2$ -Minimum nur schwach ausgeprägt, und der  $\Sigma_1$ -Zweig, der am X-Punkt in der Breathing-Mode endet steigt steil zum Rand der Brillouin-Zone an. Im Metall zeigt sich in  $\Delta$ -Richtung ein ausgeprägtes Minimum. Neuere Messungen zeigen, daß in der Umgebung des  $\Delta_1/2$ -Minimums der höchste  $\Delta_1$ -Zweig relativ flach verläuft [78]. Der oberste  $\Sigma_1$ -Zweig fällt im Metall zum X-Punkt hin ab. Abb. 7.1 zeigt darüber hinaus den Verlauf der mit verschiedenen Modellen berechneten Phononzweige, welche gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Die Auslenkungsmuster der Breathing-Mode und des  $\Delta_1/2$ -Minimums sind in Abb. 7.2 dargestellt. Symmetriebetrachtungen zeigen, daß nicht alle der in den Kap. 5 und 6 besprochenen adiabatischen Freiheitsgrade die hier betrachteten Phononmoden und -zweige beeinflussen. An die  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige koppeln Ladungsfluktuationen die auf

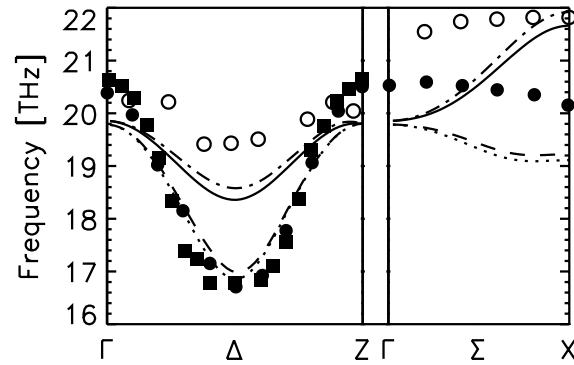


Abbildung 7.1: Verlauf der höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige in den Modellen ID1 —; M3 — — — und MD3 ····. Die Symbole zeigen die experimentellen Ergebnisse für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $\circ$ ) und  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  ( $\bullet$ ,  $\blacksquare$ ) [78, 88].

den Cu- und den  $\text{O}_{xy}$ -Atomen lokalisiert sind, sowie die  $z$ -polarisierten Dipole, die auf den La- und  $\text{O}_z$ -Atomen lokalisiert sind (Tab. C.4). Die  $xy$ -polarisierten Dipole in den CuO-Ebenen spielen keine Rolle [79] und werden daher nicht weiter betrachtet. An die  $A_g$ -Moden am  $X$ -Punkt, zu denen die Breathing-Mode zählt, koppeln die Ladungsfuktuationen auf den Cu-Atomen und die  $z$ -polarisierten Dipole auf den La- und  $\text{O}_z$ -Atomen. An die  $E_u$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt, in denen die hier diskutierten Zweige enden, koppelt keiner der angesprochenen Freiheitsgrade. Hiervon ausgenommen ist die longitudinale  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt; wegen der Symmetriereduktion durch das mit dieser Schwingung verbundene makroskopische elektrische Feld gilt für diese Moden effektiv die Symmetrie der  $\Delta$ -Richtung. Durch den Übergang zum Metall wird die im Isolator (ohnehin sehr kleine) LO-TO-Aufspaltung durch die nun erlaubten Ladungsfuktuationen geschlossen. Beim  $\Delta_1/2$ -Minimum werden auf den schwingenden  $\text{O}_x$ -Ionen keine Ladungsfuktuationen angeregt.

Die Amplituden und Änderungen der effektiven Potentiale sind in Tab. 7.1 für die adiabatischen Freiheitsgrade angegeben, die an die Breathing-Mode und das  $\Delta_1/2$ -Minimum koppeln. Diese Werte beziehen sich auf die Elementarzelle im Ursprung. Für die Amplituden (und entsprechend für die

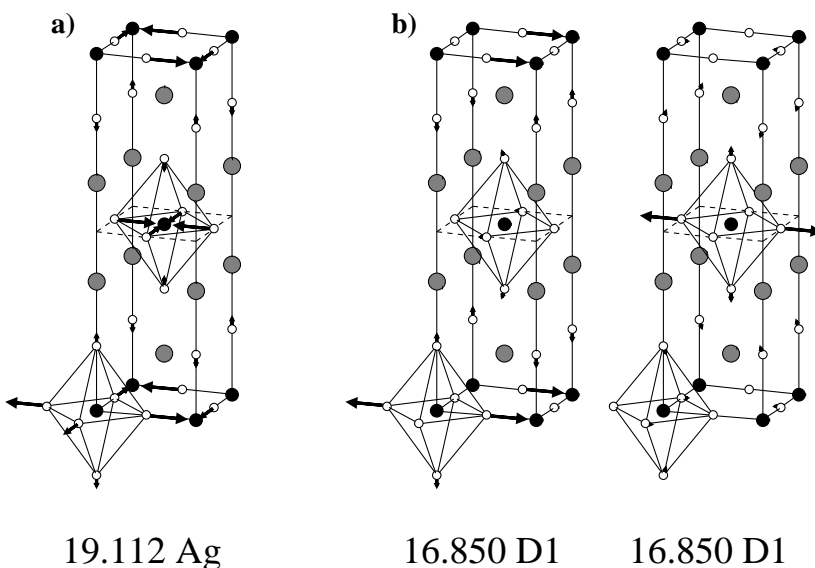


Abbildung 7.2: Auslenkungsmuster der *bond-stretching*-Moden in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . a) Breathing-Mode, b) Real- und Imaginärteil des  $\Delta_1/2$ -Minimums. Es sind die Frequenzen dieser Moden im Modell MD3 angegeben.

Modell/Mode		Ladungsfluktuationen						Dipole	
		Cu-3d	Cu-4s	Cu-4d	O <sub>y</sub> -2p	Off.	O <sub>z</sub>   z	La  z	
I2	Breath.	$\delta\zeta$	-16.76	o	o	—	-0.17	o	o
	21.922	$\delta V_{\text{eff}}$	63.59	o	o	—	8.28	o	o
	$\Delta_1/2$	$\delta\zeta$	-12.33	o	o	-14.74	0.43 <i>i</i>	o	o
	18.579	$\delta V_{\text{eff}}$	57.06	o	o	1.73	-26.19 <i>i</i>	o	o
ID2	Breath.	$\delta\zeta$	-16.18	o	o	—	-0.08	-1.85	0.04
	21.664	$\delta V_{\text{eff}}$	58.09	o	o	—	3.73	-0.30	0.05
	$\Delta_1/2$	$\delta\zeta$	-11.91	o	o	-13.97	0.20 <i>i</i>	-1.58	-0.11 <i>i</i>
	18.359	$\delta V_{\text{eff}}$	51.79	o	o	0.96	-10.03 <i>i</i>	-0.42	-0.06 <i>i</i>
M3	Breath.	$\delta\zeta$	-19.38	-17.16	-2.89	—	-0.27	o	o
	19.225	$\delta V_{\text{eff}}$	-104.44	-244.11	-276.58	—	13.54	o	o
	$\Delta_1/2$	$\delta\zeta$	-14.73	-13.38	-2.32	-7.33	0.88 <i>i</i>	o	o
	16.989	$\delta V_{\text{eff}}$	-76.28	-173.43	-204.40	9.18	-46.81 <i>i</i>	o	o
MD3	Breath.	$\delta\zeta$	-18.93	-16.78	-2.82	—	-0.22	-1.24	0.06
	19.112	$\delta V_{\text{eff}}$	-104.27	-249.53	-281.18	—	10.75	-0.33	0.04
	$\Delta_1/2$	$\delta\zeta$	-14.46	-13.10	-2.25	-7.02	0.43 <i>i</i>	-1.18	-0.15 <i>i</i>
	16.850	$\delta V_{\text{eff}}$	-78.03	-183.37	-211.70	7.95	-23.63 <i>i</i>	-0.44	-0.05 <i>i</i>

Tabelle 7.1: Amplituden und effektive Potentialänderungen in der Breathing-Mode und dem  $\Delta_1/2$ -Minimum in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  für verschiedene Modelle. Für die Ladungsfluktuationen sind die Amplituden  $10^{-3}e$  und die effektiven Potentialänderungen in meV angegeben, für die Dipolfreiheitsgrade in  $10^{-3}e \cdot a_0$  bzw. in eV/ $a_0$ , mit der experimentellen Gitterkonstanten  $a_0$ . Das Symbol 'o' bedeutet, daß der entsprechende Freiheitsgrad nicht in dem Modell zugelassen ist. Mit '—' sind die Größen gekennzeichnet, die zwar in dem Modell enthalten sind, aber aus Symmetriegründen nicht angeregt werden.

Änderungen der effektiven Potentiale) gilt nach Gl. (2.19)

$$\delta\zeta_{\kappa}^{\mathbf{m}}(\mathbf{q}, \sigma) = \delta\zeta_{\kappa}(\mathbf{q}, \sigma) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{\kappa}^{\mathbf{m}}}. \quad (7.1)$$

Dabei ist  $\delta\zeta_{\kappa}(\mathbf{q}, \sigma)$  die mit der Phononmode  $(\mathbf{q}, \sigma)$  verbundenen Anregungsamplituden des Freiheitsgrades  $\kappa$  in der Elementarzelle am Ursprung. Sind in Tab. 7.1 imaginäre Werte für  $\delta\zeta_{\kappa}(\mathbf{q}, \sigma)$  angegeben, so bedeutet dies, daß keine Amplitude des betrachteten Freiheitsgrades in der Elementarzelle am Ursprung zu beobachten ist, sondern nur in den benachbarten Elementarzellen, in denen obiger Ausdruck reell ist.

Wie Abb. 7.1 und auch Tab. 7.1 entnommen werden kann, haben die Dipolfreiheitsgrade nur einen sehr geringen Einfluß auf der Verlauf der hier betrachteten Zweige. Dieses wird durch die kleinen Dipolamplituden deutlich, die auf den La- und O<sub>z</sub>-Ionen auftreten. Zum Vergleich: Die Dipolamplituden der  $A_{2u}$ -Moden betragen bis zu  $10.3 \cdot 10^{-3} e a_0$ . Die Amplituden der Offsite-Ladungsfluktuationen können vernachlässigt werden. Der relevante Freiheitsgrad für das Anwachsen der Phononanomalien in den Modellrechnungen beim Isolator-Metall-Übergang sind die Ladungsfluktuationen auf den ausgedehnten Cu-4s- und Cu-4p-Orbitalen. Werden diese Freiheitsgrade zugelassen, so führt dies zu einer Renormierung der Breathing-Mode um ca. 2.5 THz und des  $\Delta_1/2$ -Minimums um ca 1.5 THz.

Ein Maß dafür, wie leicht sich Ladungsfluktuationen auf einem bestimmten Orbital bzw. Ion anregen lassen, ist durch den Selbstterm der Coulomb- und XC-Wechselwirkung  $U_{\text{HXC}}$  gegeben. Für die lokali-

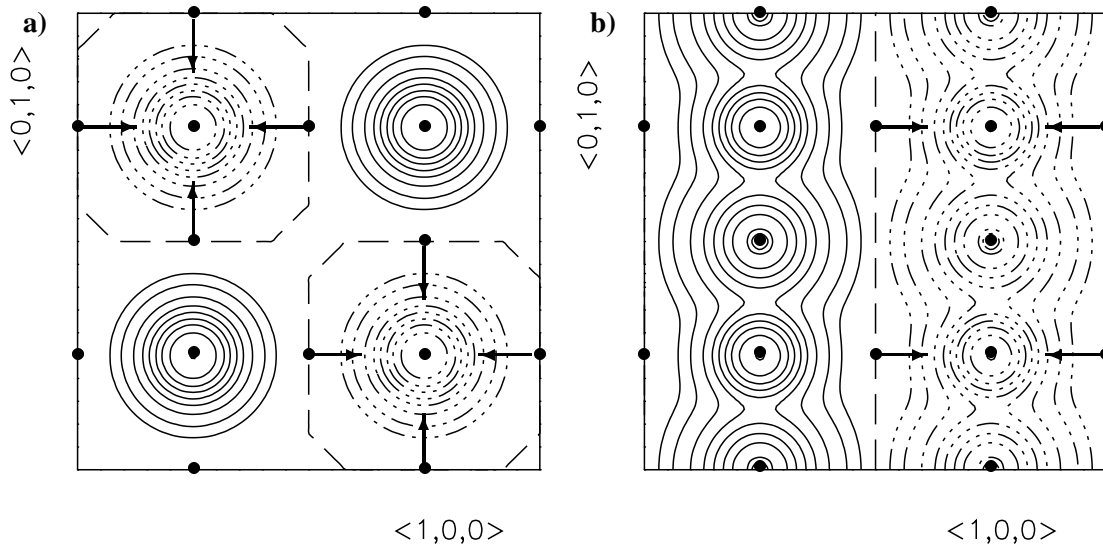


Abbildung 7.3: Phononinduzierte Ladungsdichteänderungen (in  $10^{-4}e/a_B^3$ ) der *bond-stretching*-Moden in metallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Modell MD3). a) Breathing-Mode, b) Realteil des  $\Delta_1/2$ -Minimums. Die Höhenlinien haben die Werte 0,  $\pm 0.05$ ,  $\pm 0.15$ ,  $\pm 0.5$ ,  $\pm 1.25$ ,  $\pm 2.5$ ,  $\pm 5.0$ ,  $\pm 10.0$ , und  $\pm 25.0$ ; durchgezogene Linien kennzeichnen eine Zunahme der Elektronendichte.

sierten Cu-3d-Orbitale ergibt sich mit  $U_{\text{HXC}}(\text{Cu-3d}) = 1.005 e^2/a_B$  ein deutlich größerer Wert als für die delokalisierten Cu-4s- und Cu-4p-Orbitale:  $U_{\text{HXC}}(\text{Cu-4s}) = 0.356 e^2/a_B$ ,  $U_{\text{HXC}}(\text{Cu-4p}) = 0.279 e^2/a_B$ . Die Bedeutung dieser Orbitale für das Auftreten der Phononanomalien ist auch an den Ladungstransferamplituden für die Cu-4s-Orbitale zu erkennen, die fast den Wert für das Cu-3d-Orbital erreichen. Die Bedeutung der Cu-4p-Orbitale ist demgegenüber klein. Dies zeigt, daß vor allem die ausgedehnten Cu-4s-Orbitale die stark lokalisierten Cu-3d-Orbitale mit ihren hohen Selbstwechselwirkungsenergien partiell abschirmen können.

Abb. 7.3 zeigt die durch die Auslenkungen der Ionen induzierten Dichteänderungen innerhalb der CuO-Ebene für die metallische Phase. Bei der Breathing-Mode ist die Ladungszunahme in der Umgebung der Cu-Ionen zu erkennen, von der die Sauerstoffionen wegschwingen. Es bilden sich dynamische Streifenmuster alternierender Ladung parallel zur  $\langle 110 \rangle$ -Richtung aus. Bei den  $\Delta_1/2$ -Moden ergibt sich dagegen ein Streifenmuster alternierender Ladungszu- und -abnahme parallel zur  $\langle 010 \rangle$ -Richtung aus.

Der Übergang zur Tieftemperaturphase hat in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  keinen Einfluß auf das Auftreten der Phononanomalien. Die Frequenzen der relevanten Moden in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  können Tab. 7.2 entnommen werden. Dabei sei daran erinnert, daß beim Übergang in die Tieftemperatur-Phase der X-Punkt der tetragonalen Brillouin-Zone auf den  $\Gamma^o$ - und den  $Z^o$ -Punkt der orthorhombischen Brillouin-Zone abgebildet wird. Daher sind in der Tieftemperatur-Phase zwei Breathing-Moden zu beobachten, deren Frequenzen sich allerdings nur minimal voneinander unterscheiden. Unabhängig von den betrachteten adiabatischen Freiheitsgraden liegen die Frequenzen der hier betrachteten Phonomodern ca. 0.7 THz tiefer als in den entsprechenden Modellen für die Hochtemperaturphase. Auch der Vergleich der Amplituden und effektiven Potentialänderungen zeigt nur minimale Unterschiede, so daß auf die Angabe der Werte verzichtet werden kann. Damit ist gezeigt, daß das Auftreten der Phononanomalien ausschließlich auf die Änderungen der elektronischen Struktur beim Isolator-Metall-Übergang zurückzuführen ist, während der strukturelle Phasenübergang nur die Anzahl der anomalen Moden verdoppelt.

Modell	Breathing-Moden		$\Xi^o/2$
	$\Gamma^o$	$Z^o$	
I2	21.296	21.289	17.898
ID2	21.034	21.033	17.637
M3	18.569	18.545	16.345
MD3	18.443	18.425	16.075

Tabelle 7.2: Frequenzen (in THz) der Breathing-Moden und des  $\Xi^o/2$ -Minimums in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

In nichtstöchiometrischem, dotiertem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  treten im Experiment ähnliche Phononanomalien auf, wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [59]. Da beide Substanzen isostrukturell sind, gelten dieselben Aussagen über die von der Kristallsymmetrie erlaubten Kopplungen der adiabatischen Freiheitsgrade an die betrachteten Phononen. Auch unterscheiden sich die Auslenkungsmuster der Breathing-Mode und des  $\Delta_1/2$ -Minimums nur minimal von denen in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , so daß auf eine gesonderte Abbildung verzichtet werden kann. Die jeweils höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige zeigen charakteristische Unterschiede zwischen stöchiometrischem und nichtstöchiometrischem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Abb. 7.4 zeigt experimentelle Ergebnisse für den Verlauf dieser Zweige und Resultate verschiedener Modellrechnungen, die im folgenden näher erläutert werden.

Wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  gilt, daß die Dipolfreiheitsgrade den Verlauf dieser Zweige nur marginal beeinflussen. In  $\Sigma$ -Richtung ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sehr gut. In  $\Delta$ -Richtung verläuft der betrachtete Zweig in der Mitte der Richtung ca. 1 THz über den experimentellen Werten. Die Rechnung zeigt den richtigen Trend zwischen stöchiometrischem und nichtstöchiometrischem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , der auf die delokalisierten Ni-4s-Orbitale zurückzuführen ist, siehe Tab. 7.3. Diese Unterschiede zwischen Theorie und Experiment können zum einen in der Modellannahme für die Ni-Polarisierbarkeit liegen, auf der anderen Seite hängen die gemessenen Phononanomalien stark von der Probenzusammensetzung ab [59]. So berichten z. B. McQueeney et al. von einem zusätzlich auftretendem Peak in der phononischen Zustandsdichte von dotierten  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  bei 18 THz, der dem  $\Delta_1/2$ -Minimum zugeordnet werden kann [89]. Dieser Wert stimmt mit der Frequenz des  $\Delta_1/2$ -Minimums in den vorliegenden Modellen für nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  überein.

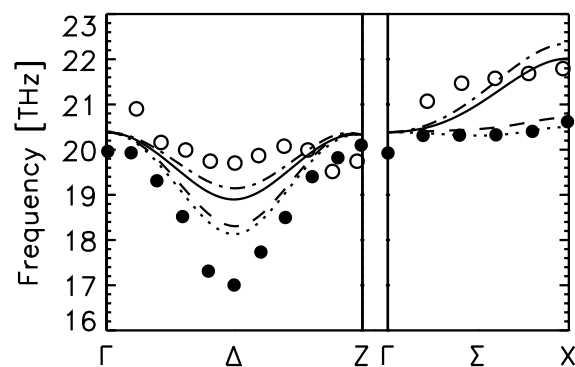


Abbildung 7.4: Verlauf der höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige in den Modellen für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ : IS1  $-\cdot-$ ; ISD1,  $—$  und nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ : IN1,  $- - -$ ; IND1  $\cdots$ . Die Symbole zeigen die experimentellen Ergebnisse für  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ( $\circ$ ) und  $\text{La}_{1,9}\text{CuO}_{3,93}$  ( $\bullet$ ), [59].

Modell/Mode			Ladungsfluktuationen				Dipole	
			Ni-3d	Ni-4s	O <sub>y</sub> -2p	Off.	O <sub>z</sub>   z	La  z
ISD2	Breath.	$\delta\zeta$	-16.46	o	—	-0.04	-2.08	0.03
	22.018	$\delta V_{\text{eff}}$	64.11	o	—	2.14	-0.39	0.07
	$\Delta_1/2$	$\delta\zeta$	-12.14	o	-13.67	0.10i	-1.68	-0.08i
	18.897	$\delta V_{\text{eff}}$	56.09	o	2.30	-5.14i	-0.48	-0.08i
IND1	Breath.	$\delta\zeta$	-21.62	-8.13	—	-0.12	-1.65	0.06
	20.502	$\delta V_{\text{eff}}$	-78.73	-207.38	—	5.98	-0.41	0.06
	$\Delta_1/2$	$\delta\zeta$	-15.80	-6.08	-9.18	0.16i	-1.42	-0.09i
	18.127	$\delta V_{\text{eff}}$	-40.44	-145.32	15.02	-8.02i	-0.48	-0.07i

Tabelle 7.3: Amplituden und effektive Potentialänderungen in der Breathing-Mode und dem  $\Delta_1/2$ -Minimum in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  für verschiedene Modelle. Die Amplituden und die effektiven Potentialänderungen sind in denselben Einheiten wie in Tab. 7.1 angegeben.

Der Vergleich der Ladungstransferamplituden zeigt bei beiden betrachteten Moden für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  nur minimalen Unterschiede zu den entsprechenden Isolatormodellen für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Tab. 7.3. Die Modelle für nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  sind durch Zunahmen der Ladungstransferamplituden auf den Ni-Orbitalen gekennzeichnet, die größer sind als diejenigen für die Cu-Orbitale in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die Ladungstransferamplituden auf den ausgedehnten Ni-4s-Orbitalen sind dagegen kleiner als diejenigen auf den Cu-4s-Orbitalen, aber dennoch wesentlich für das Auftreten der Phononanomalien. Dieses gilt sowohl für die Breathing-Mode, als auch für das  $\Delta_1/2$ -Minimum. Bei der zuletzt genannten Mode sind die Ladungstransferamplituden auf den ruhenden O<sub>y</sub>-Atomen größer als in den Metallmodellen für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die Ursache für die unterschiedlich großen Ladungstransferamplituden und damit der unterschiedlichen Renormierungen in metallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und nichtstöchiometrischem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  kann nicht in den Selbsttermen der Coulomb- und XC-Wechselwirkungen für die auf den Ni-Atom lokalisierten Orbitale liegen, deren Werte stimmen in etwa mit denen der Cu-Orbitale in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  überein ( $U_{\text{HXC}}(\text{Ni-3d}) = 0.970e^2/a_B$ ,  $U_{\text{HXC}}(\text{Ni-4s}) = 0.3548e^2/a_B$ ). Vielmehr stellt die Isolatorsummenregel für die Polarisierbarkeit in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  eine Einschränkung dar, die in metallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  nicht gilt. Insgesamt erkennt man die Bedeutung der ausgedehnten Nickel- und Sauerstoff-Zustände für die Phononanomalien. Die auftretenden Dipolamplituden sind ähnlich klein wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Dieses ist ein weiterer Beleg dafür, daß diese Freiheitsgrade für das Auftreten der Phononanomalien nur eine geringe Bedeutung haben. Ein Vernachlässigen dieses Polarisierungseffektes führt zu einer Erhöhung der Ladungstransferamplituden von weniger als 5 %.

Als Folge der gegenüber  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  vergrößerten Elementarzelle sind in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  in der Mitte der beiden höchsten  $\Delta_1$ -Zweige Auslenkungsmuster zu beobachten, die große Ähnlichkeiten mit dem  $\Delta_1/2$ -Minimum in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  haben, Abb. 7.5b. Die BiO-Doppelebenen stellen ein strukturelles Merkmal von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  dar, welches in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  nicht vorhanden ist. Daher sind in dieser Substanz die beiden höchsten  $\Delta_1$ -Zweige bei der Untersuchung der Phononanomalien zu berücksichtigen. In  $\Sigma$ -Richtung ist nur der höchste Zweig der 1-Darstellung zu betrachten. Dieser endet wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in der Breathing-Mode, Abb. 7.5a. Neben den Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebene zeigen auch diejenigen innerhalb der BiO-Ebenen einen großen Einfluß auf diese Phononzweige. Den in Anh. C zusammengestellten Auswahlregeln entnimmt man, daß alle hier betrachteten adiabatischen Freiheitsgrade an die  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige koppeln. Auf die Breathing-Mode am X-Punkt haben nur die Ladungsfluktuationen auf den O1-Ionen keinen Einfluß. Die  $\Delta_1$ -Zweige enden am  $\Gamma$ - und am Z-

Modell	$\Delta_1/2$ -Moden		Breathing-Mode	Modell	$\Delta_1/2$ -Moden		Breathing-Mode
IC1	17.886	19.891	21.891	ICD1	17.748	19.100	21.650
MC1	16.697	19.552	19.509	MCD1	16.676	18.723	19.219
IB1	17.196	19.102	21.842	IBD1	16.901	18.719	21.642
MB1	16.511	18.274	19.310	MBD2	16.422	17.753	19.161

Tabelle 7.4: Frequenzen (in THz) der  $\Delta_1/2$ -Moden und der Breathing-Mode in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  in Abhängigkeit der verschiedenen adiabatischen Freiheitsgrade.

Punkt in den jeweils höchsten  $A_{1g}$ - und  $E_u$ -Moden. Letztere sind wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  planar polarisiert und bleiben, mit Ausnahme der longitudinalen  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt, von den hier betrachteten Freiheitsgraden unbeeinflusst. Bei der letztgenannten Mode führt der Übergang zum Metall zum Schließen des im Isolator sehr kleinen LO-TO-Splits. Die  $A_{1g}$ -Moden sind axial polarisiert, an diese koppeln alle hier betrachteten Ladungsfluktuationen, sowie die  $z$ -polarisierten Dipolfreiheitsgrade innerhalb der SrO- und BiO-Ebenen. Die Auslenkungsmuster eines Teils der hier angesprochen Moden können Abb. 6.16 entnommen werden.

Zuerst soll die Reaktion der Breathing-Mode und des daran anschließenden  $\Sigma_1$ -Zweiges betrachtet werden. Wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist eine starke Renormierung dieser Mode beim Übergang von den Isolator- zu den Metallmodellen festzustellen, siehe dazu Tab. 7.4 und auch Abb. 7.6. Die Dipolfluktuationen haben nur geringe Frequenzänderungen dieser Mode zur Folge. Dieses gilt auch für die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen. Abgesehen vom ersten Viertel der  $\Sigma$ -Richtung folgt der Verlauf des höchsten  $\Sigma_1$ -Zweiges den Renormierungen der Breathing-Mode. In der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes ist das Verhalten der höchsten  $A_{1g}$ - bzw.  $E_u$ -Mode für den Verlauf dieses Zweiges bestimmend, Abb. 7.6. Dieser Zweig endet in der höchsten dieser Moden am  $\Gamma$ -Punkt.

Anders sieht die Situation in  $\Delta$ -Richtung aus. In  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  zeigte allein der höchste Zweig der 1-Darstellung eine starke Renormierung beim Übergang vom Isolator zum Metall. Diese konnte, wie auch das Verhalten der Breathing-Mode, allein auf Ladungsfluktuationen auf den ausgedehnten Cu-4s- und Cu-4p-Orbitalen zurückgeführt werden. In  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  sind für diese Untersuchungen die beiden höchsten  $\Delta_1$ -Zweige zu betrachten. In der Mitte dieser Zweige sind Auslenkungsmuster zu beobachten, die denen des  $\Delta_1/2$ -Minimums in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ähneln, Abb. 7.5b. Bei diesen  $\Delta_1/2$ -Moden sind relativ große Auslenkungen der Apex-Sauerstoffe O2 zu beobachten. Wie Tab. 7.5 zu entnehmen ist, hängen die Auslenkungen der O1- und O2-Ionen stark von den betrachteten La-

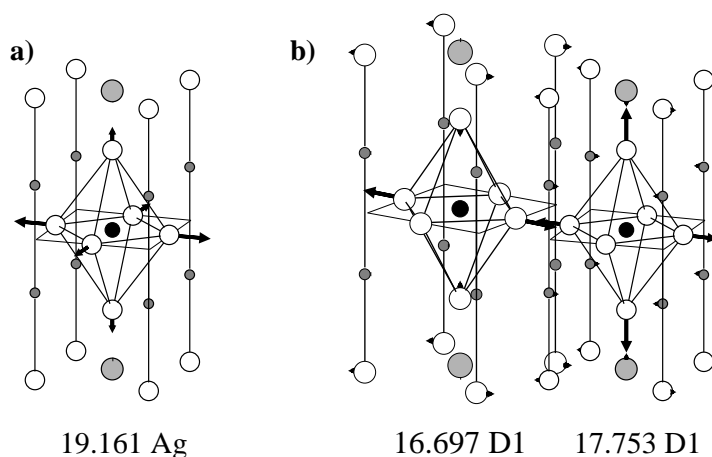


Abbildung 7.5: Auslenkungsmuster der *bond-stretching*-Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . a) Breathing-Mode, b) Realteile der höchsten und zweithöchsten  $\Delta_1/2$ -Mode. Es sind die Frequenzen des Modells MBD2 in THz angegeben.

dungsfluktuationsmodellen ab. Dieses erschwert den Vergleich mit den Phononanomalien in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . In den Modellen in denen nur Ladungsfuktuationen innerhalb der CuO-Ebenen zugelassen sind (Modelle ICD1, MCD1), schwingen bei der zweithöchsten  $\Delta_1/2$ -Mode hauptsächlich die O1-Ionen und bei der obersten  $\Delta_1/2$ -Mode die O2-Ionen. Dieses gilt insbesondere für das Metallmodell MCD1. Werden zusätzlich Ladungsfuktuationen innerhalb der BiO-Ebenen zugelassen, so führt dies zu einer Angleichung der Auslenkungsamplituden dieser Ionen. Im Isolatormodell IBD1 dominieren sogar in beiden Moden die Schwingungen der O1-Ionen. Daneben werden durch diese Freiheitsgrade die Auslenkungen der O3-Ionen reduziert.

Die Dispersion der beiden obersten  $\Delta_1$ -Zweige zeigt eine große Abhängigkeit von den jeweils betrachteten adiabatischen Freiheitsgraden, Abb. 7.6. Besonders deutlich ist dies an den jeweils höchsten  $A_{1g}$ - und  $E_u$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt zu erkennen, die die Endpunkte dieser Zweige bilden. Die Frequenzen der  $E_u$ -Moden bleiben mit Ausnahme der longitudinalen  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt, von den hier betrachteten Freiheitsgraden unbeeinflusst. Diese Moden sind in Abb. 7.6 durch  $\square$  für die Isolatormodelle und  $\blacksquare$  für die Metalle gekennzeichnet. Die Frequenz der  $A_{1g}$ -Mode variiert dagegen so stark, daß sich die Reihenfolge dieser Moden ändert. In Abb. 7.6 sind die Frequenzen dieser Moden in den Isolatormodellen durch  $\circ$  gekennzeichnet und in den Metallmodellen durch  $\bullet$ . Mit diesen Reaktionen auf die adiabatischen Freiheitsgrade sind entsprechend unterschiedliche Verläufe der höchsten  $\Delta_1$ -Zweige verbunden. In den Isolator-Modellen wird die Frequenz dieser Moden durch

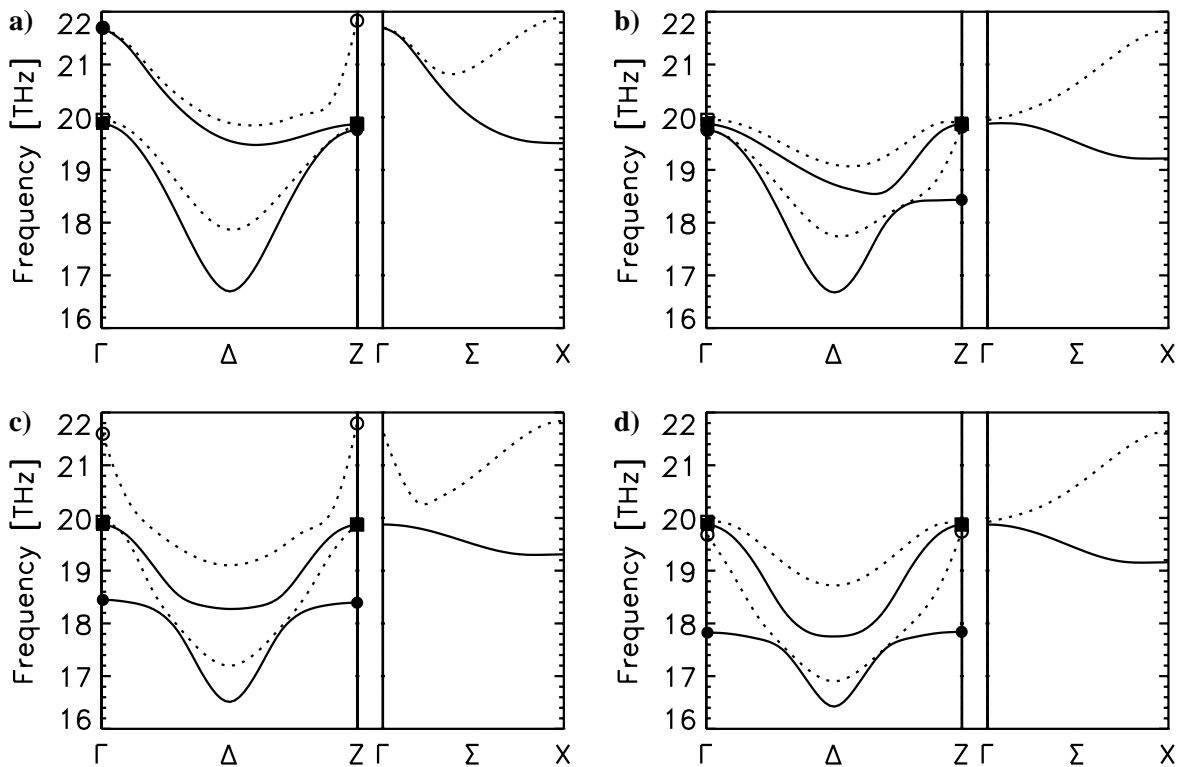


Abbildung 7.6: Abhängigkeit der höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige von den adiabatischen Dichtefreiheitsgraden. a) nur Ladungsfuktuationen in den CuO-Ebene, Modelle IC1,  $\dots$  und MC1, —; b) Ladungsfuktuationen in den CuO-Ebene und Dipolfreiheitsgrade, Modelle ICD1  $\dots$  und MCD1, —; c) Ladungsfuktuationen in den CuO- und BiO-Ebenen, Modelle IB1,  $\dots$  und MB1 —; d) Ladungsfuktuationen in den CuO- und BiO-Ebenen und Dipolfreiheitsgrade, Modelle IBD1,  $\dots$  und MBD1, —. Die Bedeutung der Symbole an den Hochsymmetriepunkten wird im Text erläutert.



Modell	$\nu$ [THz]	$e_z(\text{Bi})$	$e_x(\text{Sr})$	$e_x(\text{O1}_x)$	$e_z(\text{O2})$	$e_x(\text{O3})$
ICD1	17.748	0.07	-0.03	0.83	-0.33	0.18
	19.100	-0.12	-0.03	0.54	0.57	-0.13
MCD1	16.676	0.02	-0.03	0.98	-0.09	0.11
	18.723	-0.14	-0.01	0.18	0.65	-0.19
IBD1	16.901	0.14	0.01	0.61	-0.54	-0.01
	18.719	-0.09	-0.05	0.79	0.42	0.02
MBD2	16.422	0.08	0.00	0.89	0.31	-0.01
	17.753	-0.15	-0.04	0.45	0.61	0.02

Tabelle 7.5: Realteile ausgewählter Eigenvektorkomponenten der  $\Delta_1/2$ -Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Es werden jeweils die Ionen betrachtet, die in der oberen Hälfte der Elementarzelle liegen. Bei beiden Moden sind die Cu- und die  $\text{O1}_y$ -Ionen in Ruhe.

die Dipolfreiheitsgrade um ca. 2 THz abgesenkt. Auf die  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt haben Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen keinen Einfluß. Die höchste  $A_{1g}$ -Mode am  $Z$ -Punkt erfährt dagegen in den Modellen in denen keine Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen betrachtet werden beim Übergang vom Isolator zum Metall dagegen eine Renormierung von 1 – 2 THz. Die Frequenzabsenkung ist in den Modellen in denen keine Dipolfreiheitsgrade zugelassen sind größer, Abb. 7.6a und b. Dieses deutet auf einen Ladungstransport entlang der  $c$ -Achse hin. Werden dagegen zusätzlich Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen zugelassen, so ist kein unterschiedliches Verhalten der  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt zu beobachten. In diesen Modellen werden die  $A_{1g}$ -Moden um 2 – 3 THz renormiert, auch hier hängt die Frequenzabsenkung von der Berücksichtigung der Dipolfreiheitsgrade ab.

Um Hinweise für ein eventuelles Auftreten von Phononanomalien innerhalb der  $\Delta$ -Richtung zu bekommen, ist die Reaktion der  $\Delta_1/2$ -Moden auf die adiabatischen Freiheitsgrade zu untersuchen. Bei den Modellen, bei denen ausschließlich Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen betrachtet werden, ändert sich die Frequenz der höchsten  $\Delta_1/2$ -Mode beim Übergang um Metall nur wenig. Bei dieser Mode ist eine Abnahme der Ladungstransferamplituden auf den ruhenden O1-Ionen beim Übergang zum Metall festzustellen, Tab. 7.6. Die Frequenz der zweite Mode wird dagegen um 1.2 THz reduziert. Hier nimmt der Ladungstransfer auf den Cu-Atomen beim Übergang von Isolator- zum Metall stark zu. Damit kann in diesen Modellen das Verhalten der zweithöchsten  $\Delta_1$ -Mode als Phononanomalie bezeichnet werden. Diese Interpretation wird auch dadurch unterstützt, daß die Frequenz dieser Mode — wie beim  $\Delta_1/2$ -Minimum in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  — unabhängig von den Dipolfreiheitsgraden ist. Weiterhin zeigen hier die planaren O1-Ionen wesentlich größere Auslenkungen als die axialen O2-Ionen, Tab. 7.5. Die höchste  $\Delta_1/2$ -Mode erfährt durch die Dipolfreiheitsgrade, unabhängig vom betrachteten Ladungsfluktuationsmodell, eine Renormierung von fast einem THz.

Die Berücksichtigung der Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebene führt zu charakteristischen Änderungen der Dispersion der  $\Delta_1$ -Zweige. In den Isolatormodellen ist durch diese Freiheitsgrade eine Renormierung der  $\Delta_1/2$ -Zweige von max. 1 THz zu beobachten (Modell IC1, IB1, Tab. 7.4). Der Frequenzabstand dieser Moden ändert sich allerdings nur wenig. Daneben haben diese Ladungsfluktuationen auch Auswirkungen auf den Isolator-Metall-Übergang. Werden Ladungsfluktuationen nur in den CuO-Ebene zugelassen, so wird die zweithöchste  $\Delta_1/2$ -Mode beim Übergang zum Metall stärker renormiert als die höchste. Die Ladungsfluktuationen in den BiO-Ebenen führen zu einer stärkeren Renormierung der höchsten  $\Delta_1/2$ -Mode. In den Modellen MB1 und MBD2 zeigen die bei-

den höchste  $\Delta_1$ -Zweige charakteristischen Verläufe, die aus der Renormierung der  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt beim Isolator-Metall-Übergang resultieren, Abb. 7.6c und d. Ein Kreuzen dieser Zweige verbieten die Theoreme der Gruppentheorie [90]. In diesen Modellen verläuft der höchste  $\Delta_1$ -Zweig in der Mitte der  $\Delta$ -Richtung sehr flach. Der zweithöchste  $\Delta_1$ -Zweig zeigt in der Nähe des  $\Gamma$ - und des  $Z$ -Punktes nur eine geringe Dispersion. Neben den Änderungen in der Phonondispersion führen die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebene auch zu signifikanten Änderungen der Auslenkungsmuster der  $\Delta_1/2$ -Moden, Tab. 7.5. So ist im Modell IDB1 die Auslenkung der O1-Ionen in den beiden höchsten  $\Delta_1/2$ -Moden größer als die der O2-Ionen. Tab. 7.6 zeigt, daß die Berücksichtigung der Ladungsfluktuationen auf den Bi- und den O3-Ionen bei der zweithöchsten  $\Delta_1/2$ -Mode zu einer Reduzierung des Ladungstransfers auf den Cu-Ionen führt. Innerhalb der BiO-Ebene dominiert der Ladungstransfer auf den Bi-6p-Orbitalen. Die Ladungstransferamplituden der O3-Ionen sind dagegen sehr klein. Die Renormierungen der beiden  $\Delta_1/2$ -Moden durch Dipolfreiheitsgrade betragen bei der höchsten max 0.9 THz und bei der zweithöchsten  $\Delta_1/2$ -Mode max. 0.3 THz. Dieser geringe Einfluß der Dipolfreiheitsgrade zeigt sich auch in den Dipolamplituden in Tab. 7.7, die ähnhlich klein sind

Modell/Mode			Bi-6p	Cu-3s	Cu-4s	Cu-4p	O1 <sub>y</sub> -2p	O3-2p	Off
IDC1	Breath.	$\delta\zeta$	○	-16.04	○	○	—	○	0.00
	21.650	$\delta V_{\text{eff}}$	○	60.41	○	○	—	○	0.20
	$\Delta_1/2_1$	$\delta\zeta$	○	-8.77	○	○	-9.41	○	-0.12 <i>i</i>
	17.748	$\delta V_{\text{eff}}$	○	30.55	○	○	-1.12	○	6.22 <i>i</i>
	$\Delta_1/2_2$	$\delta\zeta$	○	-7.87	○	○	-10.27	○	0.11 <i>i</i>
	19.100	$\delta V_{\text{eff}}$	○	43.48	○	○	4.23	○	-5.62 <i>i</i>
MDC1	Breath.	$\delta\zeta$	○	-17.92	-15.84	-2.68	—	○	-0.01
	19.219	$\delta V_{\text{eff}}$	○	-93.40	-218.79	-255.29	—	○	0.60
	$\Delta_1/2_1$	$\delta\zeta$	○	-13.54	-11.91	-1.98	-6.38	○	-0.07 <i>i</i>
	16.676	$\delta V_{\text{eff}}$	○	-75.59	-180.70	-202.52	6.92	○	3.95 <i>i</i>
	$\Delta_1/2_2$	$\delta\zeta$	○	-4.70	-4.61	-0.92	-3.27	○	0.17 <i>i</i>
	18.723	$\delta V_{\text{eff}}$	○	-14.77	-19.91	-40.34	9.74	○	-8.85 <i>i</i>
IDB1	Breath.	$\delta\zeta$	1.28	-16.09	○	○	—	-0.05	0.00
	21.642	$\delta V_{\text{eff}}$	26.51	60.54	○	○	—	0.41	0.09
	$\Delta_1/2_1$	$\delta\zeta$	-11.19	-4.85	○	○	-3.25	-0.31 <i>i</i>	-0.04 <i>i</i>
	16.901	$\delta V_{\text{eff}}$	-75.84	4.48	○	○	-6.67	2.45 <i>i</i>	2.00 <i>i</i>
	$\Delta_1/2_2$	$\delta\zeta$	5.55	-10.71	○	○	-13.67	0.15 <i>i</i>	0.01 <i>i</i>
	18.719	$\delta V_{\text{eff}}$	64.41	54.84	○	○	4.99	-1.32 <i>i</i>	-0.62 <i>i</i>
MDB1	Breath.	$\delta\zeta$	3.19	-18.54	-16.32	-2.75	—	-0.09	-0.01
	19.161	$\delta V_{\text{eff}}$	32.48	-97.83	-230.54	-266.58	—	0.71	0.37
	$\Delta_1/2_1$	$\delta\zeta$	-6.99	-11.03	-9.57	-1.50	-4.21	-0.20 <i>i</i>	-0.03 <i>i</i>
	16.422	$\delta V_{\text{eff}}$	-41.35	-69.24	-180.59	-196.32	-1.69	1.53 <i>i</i>	1.82 <i>i</i>
	$\Delta_1/2_2$	$\delta\zeta$	10.41	-9.14	-8.47	-1.59	-6.04	0.28 <i>i</i>	0.03 <i>i</i>
	17.753	$\delta V_{\text{eff}}$	89.93	-35.28	-57.93	-82.86	17.28	-2.33 <i>i</i>	-1.67 <i>i</i>

Tabelle 7.6: Amplituden (in  $10^{-3} e$ ) und effektive Potentialänderungen (in meV) der Ladungsfluktuationenfreiheitsgrade der Breathing-Mode und der  $\Delta_1/2$ -Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Die Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 7.1.

Modell/Mode		Bi  z	Sr  z	O2  z	O3  z	
IDC1	Breath.	$\delta\zeta$	0.22	0.00	-1.69	0.06
	21.650	$\delta V_{\text{eff}}$	0.20	0.00	-0.96	-0.01
	$\Delta_1/2_1$	$\delta\zeta$	-0.67	0.04 <i>i</i>	0.71	1.06 <i>i</i>
	17.748	$\delta V_{\text{eff}}$	-0.34	-0.02 <i>i</i>	2.01	-0.05 <i>i</i>
	$\Delta_1/2_2$	$\delta\zeta$	0.98	-0.05 <i>i</i>	-2.65	-0.92 <i>i</i>
19.100	$\delta V_{\text{eff}}$	0.62	0.01 <i>i</i>	-3.29	0.07 <i>i</i>	
MDC1	Breath.	$\delta\zeta$	0.57	0.00	-1.50	0.20
	19.219	$\delta V_{\text{eff}}$	0.32	0.00	-1.77	-0.02
	$\Delta_1/2_1$	$\delta\zeta$	-0.18	0.01 <i>i</i>	-0.03	0.58 <i>i</i>
	16.676	$\delta V_{\text{eff}}$	-0.08	-0.01 <i>i</i>	0.56	-0.01 <i>i</i>
	$\Delta_1/2_2$	$\delta\zeta$	1.19	-0.06 <i>i</i>	-2.60	-1.26 <i>i</i>
18.723	$\delta V_{\text{eff}}$	0.70	0.02 <i>i</i>	-3.83	0.08 <i>i</i>	
IDB1	Breath.	$\delta\zeta$	0.20	0.00	-1.60	0.00
	21.642	$\delta V_{\text{eff}}$	0.19	0.00	-0.90	-0.01
	$\Delta_1/2_1$	$\delta\zeta$	-1.44	0.01 <i>i</i>	0.58	-0.04 <i>i</i>
	16.901	$\delta V_{\text{eff}}$	-0.60	0.00	3.49	-0.06 <i>i</i>
	$\Delta_1/2_2$	$\delta\zeta$	0.81	-0.01 <i>i</i>	-1.78	0.03 <i>i</i>
18.719	$\delta V_{\text{eff}}$	0.47	0.00	-2.48	0.03 <i>i</i>	
MDB1	Breath.	$\delta\zeta$	0.42	0.00	-1.19	0.00
	19.161	$\delta V_{\text{eff}}$	0.24	0.00	-1.34	-0.02
	$\Delta_1/2_1$	$\delta\zeta$	-0.87	0.01 <i>i</i>	0.03	-0.03 <i>i</i>
	16.422	$\delta V_{\text{eff}}$	-0.33	0.00	1.99	-0.04 <i>i</i>
	$\Delta_1/2_1$	$\delta\zeta$	1.41	-0.01 <i>i</i>	-1.60	0.04 <i>i</i>
17.753	$\delta V_{\text{eff}}$	0.68	0.00	-3.81	0.06 <i>i</i>	

Tabelle 7.7: Amplituden (in  $10^{-3} e \cdot a_0$ ) und effektive Potentialänderungen (in  $\text{eV}/a_0$ ) der Dipolfreiheitsgrade der Breathing-Mode und der  $\Delta_1/2$ -Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$

wie bei der  $\Delta_1/2$ - und der Breathing-Mode in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Bis auf wenige Ausnahmen (z. B. bei den  $z$ -polarisierten Dipolen auf den O3-Ionen im Modell IDC1) sind bei der höchsten  $\Delta_1/2$ -Moden etwas größere Dipolamplituden zu beobachten als bei der zweithöchsten. Insgesamt führen die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen also dazu, daß bei beiden  $\Delta_1/2$ -Moden, die hier angesprochen wurden, von einer Phononanomalie zu sprechen ist.

In  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  sind durch die zweite CuO-Ebene neben den Moden, die symmetrisch bezüglich einer Spiegelung an der  $z = 0$ -Ebene, in der die Ca-Ionen liegen, sind, entsprechende antisymmetrische Moden bei der Diskussion der Phononanomalien zu berücksichtigen. D. h. neben den beiden höchsten symmetrischen  $\Delta_1$ -Zweigen und dem höchsten  $\Sigma_1$ -Zweig müssen auch die beiden obersten  $\Delta_3$ -Zweige und der oberste antisymmetrische  $\Sigma_3$ -Zweig in die folgenden Untersuchungen einbezogen werden. Die Auslenkungsmuster der jetzt zwei Breathing- und vier  $\Delta/2$ -Moden, die zu betrachten sind, zeigt Abb. 7.7. Die Auslenkungsmuster der geraden Breathing- und  $\Delta_1/2$ -Moden entsprechen qualitativ denen, die in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  betrachtet wurden. Weiterhin ergeben sich durch die zweite CuO-Ebene mehr Möglichkeiten der Kopplung der adiabatischen Freiheitsgrade an die Phononen, als dies im Einschichter der Fall ist. So koppeln mit Ausnahmen der  $z$ -polarisierten Dipole alle in den Kap. 5 und 6 angesprochenen Freiheitsgrade an die hier betrachteten Phononzweige, siehe Tab. C.16 in Anh. C. Die  $z$ -polarisierten Dipole auf den Ca-Atomen koppeln nur an die Zweige der

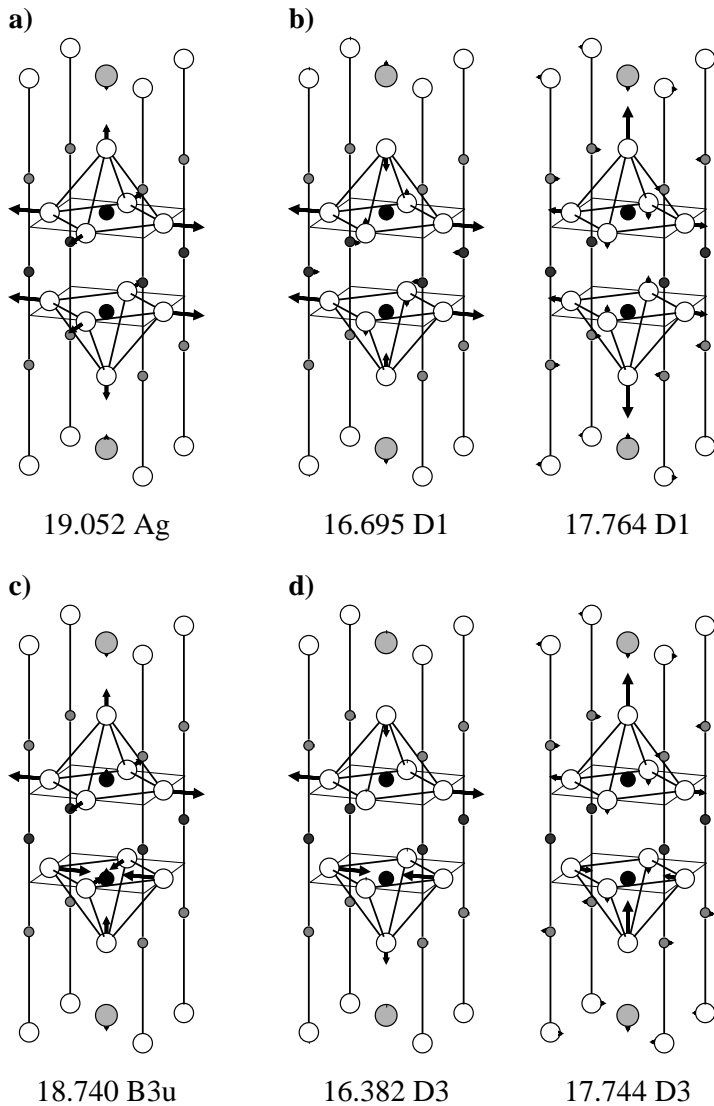


Abbildung 7.7: Auslenkungsmuster der *bond-stretching*-Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . a) gerade Breathing-Mode, b) Realteil der höchsten und zweithöchsten geraden  $\Delta_1/2$ -Mode, c) ungerade Breathing-Mode, d) Realteil der höchsten und zweithöchsten ungeraden  $\Delta_3/2$ -Mode.

1-Darstellungen. Wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  enden die  $\Delta_1$ -Zweige am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt in den jeweils höchsten  $A_{1g}$ - und  $E_u$ -Moden. Die Frequenzen dieser Moden sind in den Dispersionskurven der *linken* Spalte von Abb. 7.8 durch verschiedene Symbole gekennzeichnet:  $\circ$  und  $\bullet$ :  $A_{1g}$ -Moden,  $\square$  und  $\blacksquare$ :  $E_u$ -Moden, dabei kennzeichnen die offenen Symbole die Frequenzen dieser Moden im Isolator und die ausgefüllten Symbole deren Frequenzen in den Metallmodellen. Die höchsten  $A_{2u}$ - und  $E_g$ -Moden bilden die Endpunkte der  $\Delta_3$ -Zweige am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt. Die Frequenzen dieser Moden sind in den Dispersionskurven der *rechten* Spalte von Abb. 7.8 eingetragen:  $\circ$  und  $\bullet$ :  $A_{2u}$ -Moden,  $\square$  und  $\blacksquare$ :  $E_g$ -Moden, auch hier werden offene Symbole für die Frequenzen dieser Moden im Isolator und ausgefüllte Symbole für die Frequenzen in den Metallmodellen verwendet. Die planar polarisierten  $E_u$ - und  $E_g$ -Moden bleiben von den in dieser Arbeit betrachteten adiabatischen Freiheitsgraden (Ladungsfluktuationen in den CuO- und BiO-Ebenen und  $z$ -polarisierte Dipole auf allen Ionen) mit Ausnahme der longitudinalen  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt unbeeinflusst. An die axial polarisierten  $A_{1g}$ -Moden koppeln alle hier betrachteten Freiheitsgrade mit Ausnahme der  $z$ -polarisierten Dipole auf den Ca-Ionen (vgl. Tab. C.15). Die Ladungsfluktuationen in den CuO- und BiO-Ebenen und die  $z$ -polarisierten Dipolfreiheitsgrade auf allen Ionen koppeln an die  $A_{2u}$ -Moden. Die Auslenkungsmuster dieser Moden wurden bereits in Abb. 6.20 dargestellt, diese ändern sich durch die verschiedenen adiabatischen

Freiheitsgrade nur wenig und können daher als repräsentativ für alle Modellrechnungen angesehen werden.

Qualitativ sind in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  dieselben Reaktionen der hier diskutierten Moden auf die adiabatischen Freiheitsgrade zu beobachten wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Den Verlauf der relevanten Zweige in  $\Delta$ - und  $\Sigma$ -Richtung in Abhängigkeit der verschiedenen Ladungsfluktuationsmodelle und der Dipolfreiheitsgrade zeigt Abb. 7.8. Die Renormierungen der Breathing-Moden beim Übergang vom Isolator zum Metall sind etwas größer als in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Auch hier kann der Einfluß der Dipolfreiheitsgrade vernachlässigt werden. Die Renormierung der obersten  $\Sigma_1$ - und  $\Sigma_3$ -Zweige folgt in der Nähe des  $X$ -Punktes im wesentlichen der Breathing-Mode. In der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes bestimmen die Frequenzen der höchsten  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden den Verlauf dieser Zweige. Analog zu  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  zeigen die  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt unterschiedliche Reaktionen auf die adiabatischen Freiheitsgrade, die den Verlauf der beiden höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweige bestimmen. Dieses gilt insbesondere für die Modelle, bei denen nur Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen betrachtet werden (Modelle IC1 und MC1, Abb. 7.8a). Der Übergang vom Isolator zum Metall führt bei den höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweigen teilweise zu deutlichen Renormierungen. Diese werden u. a. durch das Verhalten der  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt bestimmt. Die Frequenz der geraden  $A_{1g}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt bleibt beim Übergang zum Metall unverändert, während die  $A_{1g}$ -Mode am  $Z$ -Punkt stark renormiert wird. Umgekehrt ist die Situation bei den ungeraden  $A_{2u}$ -Moden. Hier wird die höchste Mode am  $\Gamma$ -Punkt um ca. 1 THz beim Übergang zum Metall abgesenkt, wohingegen die oberste  $A_{2u}$ -Mode am  $Z$ -Punkt keine Reaktion auf das geänderte Ladungsfluktuationsmodell zeigt. Die Renormierungen der höchsten  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt lassen sich durch die Betrachtung des Ladungstransfers zwischen den CuO-Ebenen qualitativ verstehen. Die Ladungsänderung  $\delta\zeta_{\text{CuO}}$  einer CuO-Ebene sei definiert als die Summe der Amplituden aller in dieser Ebene lokalisierten Ladungsfluktationsfreiheitsgrade, z. B. in den Metallmodellen:

$$\delta\zeta_{\text{CuO}} = \delta\zeta_{\text{Cu-3d}} + \delta\zeta_{\text{Cu-4s}} + \delta\zeta_{\text{Cu-4p}} + \delta\zeta_{\text{O1}_x\text{-2p}} + \delta\zeta_{\text{O1}_y\text{-2p}} + \delta\zeta_{\text{Off}}. \quad (7.2)$$

Diese Größe ist für die beiden CuO-Ebenen der Elementarzelle am Ursprung sowie einer benachbarten in der  $z = \frac{1}{2}c$ -Ebene zu betrachten. Die CuO-Ebenen der Elementarzelle am Ursprung seien mit 1 und 2 für die obere bzw. untere CuO-Ebene und die CuO-Ebenen in der benachbarten Elementarzelle mit 1' und 2' bezeichnet. Die Ladungsfluktuationen dieser vier CuO-Ebenen werden entsprechend mit  $\delta\zeta_{\text{CuO}}^1$  und  $\delta\zeta_{\text{CuO}}^2$  für die Elementarzellen am Ursprung sowie  $\delta\zeta_{\text{CuO}}^{1'}$  und  $\delta\zeta_{\text{CuO}}^{2'}$  für die CuO-Ebenen der zweiten zu betrachtenden Elementarzelle bezeichnet. Aus der Ladungserhaltung folgt, daß im Metall *und* im Isolator für alle Moden am  $\Gamma$ -Punkt die Summe der Ladungstransferamplituden innerhalb einer Elementarzelle verschwindet Gl. (A.61)

$$\sum_{\kappa} \delta\zeta_{\kappa}^{(\Gamma\sigma)} = 0 \quad \forall\sigma. \quad (7.3)$$

Daraus ergeben sich folgende Bedingungen für die Ladungsänderungen der CuO-Ebenen für die Moden am  $\Gamma$ -Punkt:

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^1 + \delta\zeta_{\text{CuO}}^2 = 0, \quad (7.4a)$$

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^{1'} + \delta\zeta_{\text{CuO}}^{2'} = 0. \quad (7.4b)$$

In den hier diskutierten Ladungsfluktuationsmodellen ist die Polarisierbarkeit streng zweidimensional. Damit gilt für die Polarisierbarkeitsmatrix für alle  $\mathbf{q}$ -Punkte entlang der  $\Lambda \sim (0, 0, 1)$ -Richtung

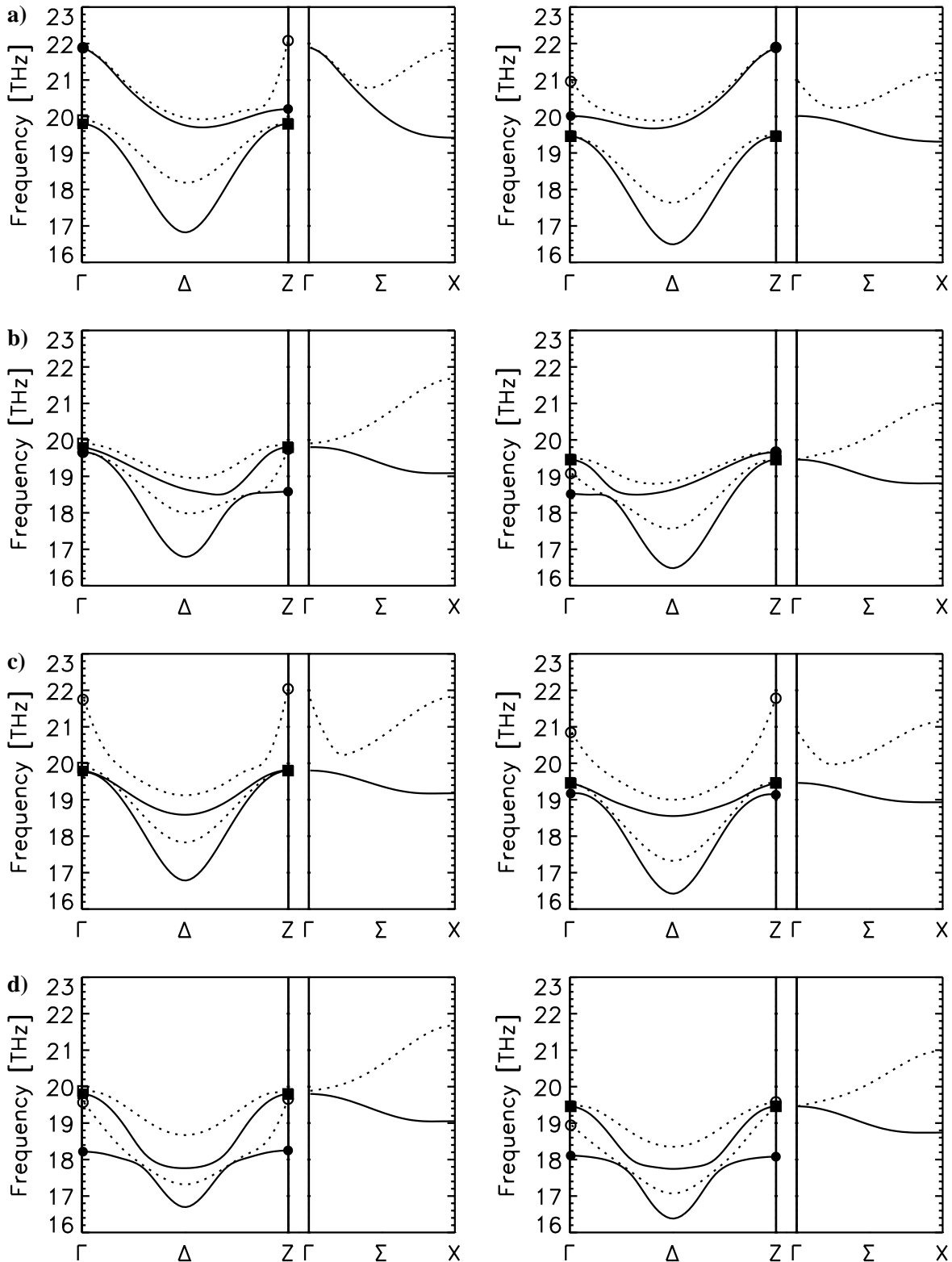


Abbildung 7.8: Abhängigkeit der höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweige (linke Spalte) sowie der höchsten  $\Delta_3$ - und  $\Sigma_3$ -Zweige (rechte Spalte) von den adiabatischen Dichtefreiheitsgraden a) nur Ladungsfluktuationen in den CuO-Ebene, Modelle IC1,  $\dots$  und MC1, —; b) Ladungsfluktuationen in den CuO-Ebene und Dipolfreiheitsgrade, Modelle ICD1  $\dots$  und MCD1, —; c) Ladungsfluktuationen in den CuO- und BiO-Ebenen, Modelle IB1,  $\dots$  und MB1 —; d) Ladungsfluktuationen in den CuO- und BiO-Ebenen und Dipolfreiheitsgrade, Modelle IBD1,  $\dots$  und MBD1, —. Die Bedeutung der Symbole wird im Text erläutert.

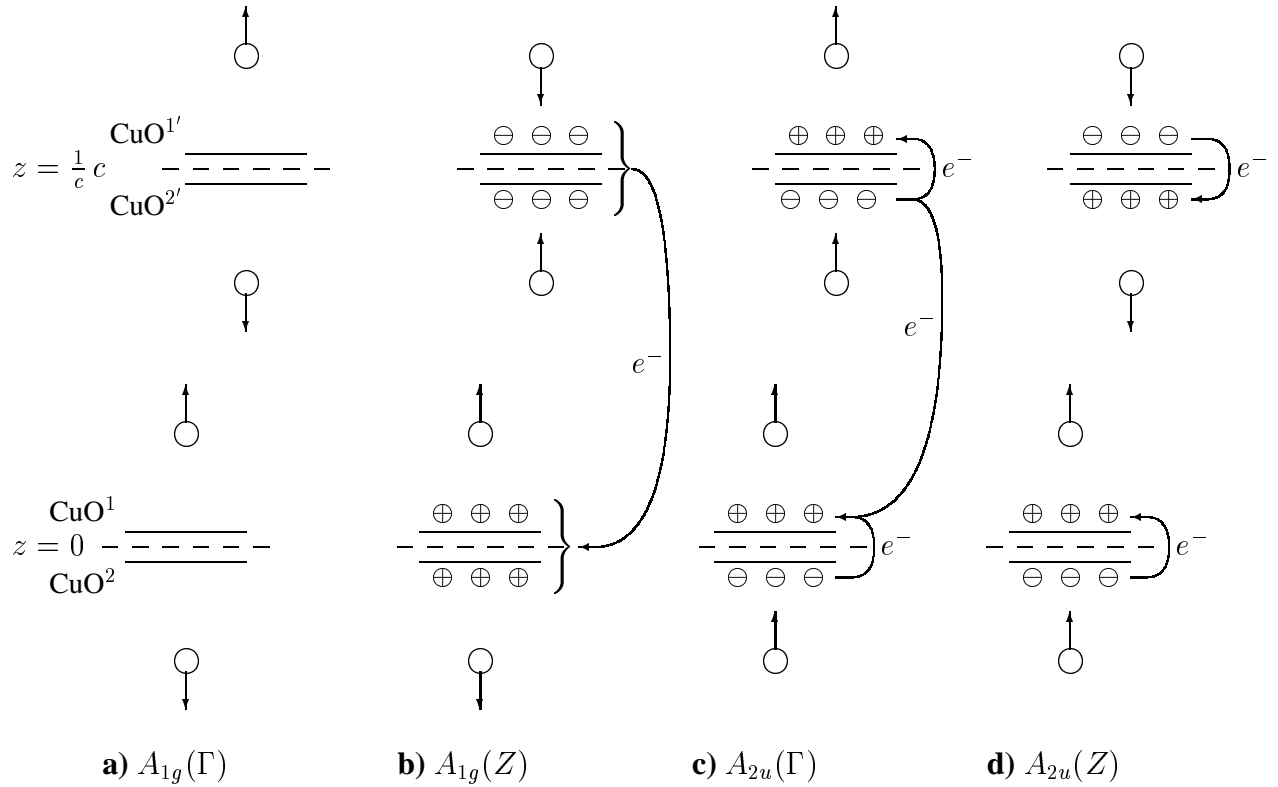


Abbildung 7.9: Qualitative Darstellung des möglichen Ladungstransfers zwischen den CuO-Ebenen für  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt in den Modellen IC1 und MC1.  $\oplus$  bedeutet Elektronenzufluß,  $\ominus$  Elektronenabfluß aus der jeweiligen CuO-Ebene. Es sind weiterhin schematisch die Auslenkungen der O2-Ionen in diesen Moden angegeben. Die vollständigen Auslenkungsmuster dieser Moden zeigt Abb. 6.20.

(also insbesondere für den  $Z$ -Punkt) [91]:

$$\Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}||\Lambda) = \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0). \quad (7.5)$$

D. h. die Isolatorsummenregeln (2.147) und (2.148) gelten für alle  $\mathbf{q}$ -Punkte entlang der  $\Lambda$ -Richtung:

$$\sum_{\kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}||\Lambda) = \sum_{\kappa'} \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = 0. \quad (7.6)$$

Damit gilt für die Ladungstransferamplituden im *Isolator*:

$$\sum_{\kappa} \delta\zeta_{\kappa}^{(\Lambda\sigma)} = 0 \quad \forall \sigma, \quad (7.7)$$

so daß die Gln. (7.4a) und (7.4b) im *Isolator* auch am  $Z$ -Punkt gelten.

Weitere Bedingungen für die Ladungsänderungen der CuO-Ebenen ergeben sich aus der speziellen Symmetrie der  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt. Die Ergebnisse der folgenden Überlegungen sind in Abb. 7.9 schematisch dargestellt. Die  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt sind symmetrisch bezüglich der Spiegelung an der  $z = 0$ - bzw.  $z = \frac{1}{2}c$ -Ebene, d. h. an den Ebenen in der die Ca-Atome liegen. Für die Ladungsänderungen folgt daraus:

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^1 = \delta\zeta_{\text{CuO}}^2, \quad (7.8a)$$

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^{1'} = \delta\zeta_{\text{CuO}}^{2'}. \quad (7.8b)$$

Die  $A_{2u}$ -Moden sind dagegen antisymmetrisch bezüglich dieser Spiegelung, so daß gilt:

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^1 = -\delta\zeta_{\text{CuO}}^2, \quad (7.9a)$$

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^{1'} = -\delta\zeta_{\text{CuO}}^{2'}. \quad (7.9b)$$

Weitere Bedingungen folgen aus den Phasenbeziehungen zwischen den Elementarzellen. Bei den  $\Gamma$ -Punkt-Moden sind alle Elementarzellen in Phase ( $\mathbf{q}_\Gamma = (0, 0, 0)$ ), woraus sich die Bedingungen

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^1 = \delta\zeta_{\text{CuO}}^{1'}, \quad (7.10a)$$

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^2 = \delta\zeta_{\text{CuO}}^{2'}. \quad (7.10b)$$

ergeben. Bei den  $Z$ -Punkt-Moden wechselt der Phasenfaktor  $e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}^m}$  zwischen den Elementarzellen in der  $z = 0$ - und der  $z = \frac{1}{2}c$ -Ebene das Vorzeichen ( $\mathbf{q}_Z = (0, 0, \frac{2\pi}{c})$ ). Daraus ergeben sich folgende Bedingungen für die Ladungsänderungen:

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^1 = -\delta\zeta_{\text{CuO}}^{1'}, \quad (7.11a)$$

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^2 = -\delta\zeta_{\text{CuO}}^{2'}. \quad (7.11b)$$

Aus den Gln. (7.4a) bis (7.11b) kann der Ladungstransfer zwischen den einzelnen CuO-Ebene, der zu einer Renormierung der höchsten  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt führt, qualitativ (d. h. Zu- oder Abfluß von Elektronen) bestimmt werden. Für die  $A_{1g}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt folgt aus diesen Gleichungen:

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^1 \stackrel{(7.8a)}{=} \delta\zeta_{\text{CuO}}^2 \stackrel{(7.10b)}{=} \delta\zeta_{\text{CuO}}^{2'} \stackrel{(7.8b)}{=} \delta\zeta_{\text{CuO}}^{1'} \stackrel{(7.4)}{=} 0. \quad (7.12)$$

D. h. bei dieser Mode ist der Ladungstransfer zwischen den einzelnen CuO-Ebenen unterdrückt, Abb. 7.9a. Daher ist nur eine sehr schwache Renormierung für das Metall und den Isolator um Vergleich zum Starre-Ionen-Modell RE1 zu beobachten. Für die  $A_{1g}$ -Mode am  $Z$ -Punkt gilt dagegen:

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^1 \stackrel{(7.8a)}{=} \delta\zeta_{\text{CuO}}^2 \stackrel{(7.11b)}{=} -\delta\zeta_{\text{CuO}}^{2'} \stackrel{(7.8b)}{=} -\delta\zeta_{\text{CuO}}^{1'}. \quad (7.13)$$

Die  $A_{1g}$ -Mode am  $Z$ -Punkt wird also durch den langreichweitigen Ladungstransfer zwischen den CuO-Doppelebenen beim Übergang zum Metall renormiert, Abb. 7.9b. Die Ladungsänderung der CuO-Ebenen ist im Isolator aufgrund der Summenregel (7.7) unterdrückt. Für die  $A_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt gilt:

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^1 \stackrel{(7.9a)}{=} -\delta\zeta_{\text{CuO}}^2 \stackrel{(7.10b)}{=} -\delta\zeta_{\text{CuO}}^{2'} \stackrel{(7.9b)}{=} \delta\zeta_{\text{CuO}}^{1'}. \quad (7.14)$$

Hier kann ein Ladungstransfer zwischen den CuO-Ebenen einer Elementarzelle und zwischen CuO-Ebenen benachbarter Elementarzellen stattfinden, Abb. 7.9c, der sich beim Übergang zum Metall verstärkt und zur Renormierung dieser Mode führt. Ein Ladungstransfer zwischen die CuO-Ebenen einer Elementarzelle ist bei der  $A_{2u}$ -Mode am  $Z$ -Punkt ebenfalls möglich:

$$\delta\zeta_{\text{CuO}}^1 \stackrel{(7.9a)}{=} -\delta\zeta_{\text{CuO}}^2 \stackrel{(7.11b)}{=} -\delta\zeta_{\text{CuO}}^{2'} \stackrel{(7.9b)}{=} \delta\zeta_{\text{CuO}}^{1'}. \quad (7.15)$$

Der Ladungstransfer zwischen den CuO-Doppelebenen ist im Unterschied zur  $A_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt aus Symmetriegründen verboten. Die entgegengesetzten Auslenkungen der O<sup>2-</sup>-Ionen zwischen den CuO-Doppelebenen, die ebenfalls in Abb. 7.9 dargestellt sind, führen bei dieser Mode allerdings zu



Modell	Mode	$\nu$ [THz]		Cu-3d	Cu-4s	Cu-4p	O1-2p	Off.	CuO
IC1	$A_{1g}(\Gamma)$	21.885	$\delta\zeta$	-0.562	o	o	0.196	0.138	-0.032
			$\delta V_{\text{eff}}$	45.064	o	o	41.832	32.065	
MC1	$A_{1g}(\Gamma)$	21.878	$\delta\zeta$	-0.446	-0.595	-0.094	0.504	0.087	-0.040
			$\delta V_{\text{eff}}$	-21.198	-16.191	-31.321	-3.118	-3.041	
IC1	$A_{1g}(Z)$	22.080	$\delta\zeta$	-0.538	o	o	0.200	0.138	0.000
			$\delta V_{\text{eff}}$	687.520	o	o	684.352	678.334	
MC1	$A_{1g}(Z)$	20.207	$\delta\zeta$	-1.662	-1.703	-0.356	-0.544	0.008	4.801
			$\delta V_{\text{eff}}$	-2.531	2.493	-7.474	-0.852	0.575	
IC1	$A_{2u}(\Gamma)$	20.963	$\delta\zeta$	-0.782	o	o	0.472	-0.320	-2.046
			$\delta V_{\text{eff}}$	210.596	o	o	200.905	224.030	
MC1	$A_{2u}(\Gamma)$	20.015	$\delta\zeta$	-2.061	-2.109	-0.456	-1.744	-0.353	8.467
			$\delta V_{\text{eff}}$	-2.030	10.249	-0.499	6.767	23.362	
IC1	$A_{2u}(Z)$	21.894	$\delta\zeta$	-0.574	o	o	0.200	0.174	0.000
			$\delta V_{\text{eff}}$	-19.769	o	o	-23.031	-32.273	
MC1	$A_{2u}(Z)$	21.885	$\delta\zeta$	-0.400	-0.546	0.082	0.663	0.133	0.431
			$\delta V_{\text{eff}}$	-2.261	-17.275	32.348	-4.063	-7.308	

Tabelle 7.8: Amplituden und Änderungen der effektiven Potentiale für die höchsten  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt in den Modellen IC1 und MC1. In der letzten Spalte sind die Ladungsänderungen der CuO-Ebenen angegeben, die gemäß Gl. (7.2) berechnet wurden.

wesentlich kleineren Änderungen der effektiven Potentiale innerhalb der CuO-Ebenen als bei der  $A_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt. Dieses führt bei Übergang zum Metall nur zu kleinen Ladungsänderungen der CuO-Ebenen, so daß sich die Frequenzen dieser Mode im Isolator und Metall nur minimal unterscheiden. In Tab. 7.8 sind die Amplituden und Änderungen der effektiven Potentials für die obere CuO-Ebene der Elementarzelle am Ursprung zusammengestellt. Hier zeigt sich, daß bei den Moden, die durch den Isolator-Metall-Übergang stark renormiert große Änderungen der effektiven Potentiale in den Isolatormodellen zu beobachten sind.

Werden Dipolfreiheitsgrade zugelassen, sind die Unterschiede bei diesen Moden zwischen Isolator (ICD1) und Metall (MCD1) geringer, Abb. 7.8b. Die Berücksichtigung von Ladungsfluktationen innerhalb der BiO-Ebenen führt wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  zu einem gleichartigem Verhalten der  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt beim Übergang vom Isolator zum Metall (Abb. 7.8c und d). Dieses ist darauf zurückzuführen, daß in diesen Modellen innerhalb der Elementarzellen ein Ladungstransfer zwischen den CuO- und den BiO-Ebenen möglich ist.

Der Verlauf der zweithöchsten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweige in der Mitte dieser Richtung wird im wesentlichen von den Ladungsfluktationen innerhalb der CuO-Ebenen bestimmt. Die Renormierungen der zweithöchsten  $\Delta_1/2$ - und  $\Delta_3/2$ -Moden durch den Übergang vom Isolator zum Metall sind größer als diejenigen, die durch eine zusätzliche Berücksichtigung von Ladungsfluktationen in den BiO-Ebenen oder  $z$ -polarisierten Dipolen hervorgerufen werden, Tab. 7.9. Bei diesen Moden ist eine Zunahme der Ladungstransferamplituden auf den Cu-Ionen (Cu-3d-, Cu-4s- und Cu-4p-Orbital) beim Übergang vom Isolator zum Metall zu beobachten, Tab. 7.10. Man beachte, daß im Unterschied zu den Breathing-Moden bei den  $\Delta_1/2$ - und  $\Delta_3/2$ -Moden auch Ladungsfluktationen auf den ruhenden O $_y$ -Ionen generiert werden können, die zu einem zusätzlichem Softening führen. Damit kann die

Renormierung der zweithöchsten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweige durch den Isolator-Metall-Übergang als Phononanomalie bezeichnet werden. Bei diesen Moden sind auch große Ähnlichkeiten mit der Reaktion des  $\Delta_1/2$ -Minimums in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  auf den Übergang vom Isolator zum Metall festzustellen. Diese Interpretation wird auch dadurch gestützt, daß in den Metallmodellen MCD1 und MBD1 die ausgelenkten  $\text{O1}_x$ -Ionen in diesen Moden größeren Amplituden als die O2-Ionen zeigen, Tab. 7.11, Seite 146. Die Amplituden der Auslenkungen der O1- und O2-Ionen zeigen qualitativ dieselben Reaktionen auf die adiabatische Freiheitsgrade wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ .

Die Abb. 7.10 und 7.11 auf den Seiten 142 und 143 zeigen für das Modell MBD3 den Anteil der phononinduzierten Dichteänderung für die gerade und die ungerade Breathing-Mode, der auf die Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade zurückzuführen ist für. Innerhalb der CuO-Ebenen (Abb. 7.10a und 7.11a) sind nur minimale Unterschiede zwischen der geraden und der ungeraden Breathing-Mode festzustellen, vgl Tab. 7.11. Hier stimmt die Ladungsdichteänderung qualitativ mit dem Ergebnis für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  überein, Abb. 7.3a. Innerhalb der BiO-Ebenen, Abb. 7.10b und 7.11b, führen die Unterschiede in den Dichteänderungen der O3-Ionen dazu, daß die zu beobachtenden Muster um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht sind. Große Unterschiede sind, wie zu erwarten, in den Ebenen zu beobachten, die parallel zur  $c$ -Achse liegen Abb. 7.10c, d, Abb. 7.11c und d. Bei der geraden Breathing-Mode ist deutlich das zur Ca-Ebene symmetrische Auslenkungsmuster zu erkennen, d. h. der Ladungstransfer findet nur innerhalb der einzelnen CuO-Ebenen statt. Bei der ungeraden Mode ist auch ein Ladungsaustausch zwischen den CuO-Ebenen möglich.

Die Resultate für die phononinduzierten Ladungsdichteänderungen der geraden Breathing-Mode in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  lassen qualitativ sich auf die Breathing-Mode in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  übertragen. Innerhalb der CuO- und BiO-Ebenen ist im Einschieber dasselbe diagonale Streifenmuster zu beobachten, wie in den Abb. 7.10a und b dargestellt. In den Schnittebenen, die parallel zur  $c$ -Achse liegen, ist im Einschieber derselbe Ladungstransfer zwischen den BiO- und der CuO-Ebene zu beobachten wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , vgl. Tab. 7.6 und Tab. 7.10.

Modell		$\Delta/2$ -Moden		Breathing	Modell	$\Delta/2$ -Moden		Breathing
IC1	gerade	18.184	19.967	21.862	ICD1	17.989	18.973	21.683
	ungerade	17.638	19.937	21.204		17.569	18.850	20.990
MC1	gerade	16.822	19.757	19.420	MCD1	16.789	18.646	19.089
	ungerade	16.493	19.738	19.310		16.482	18.642	18.810
IB1	gerade	17.829	19.121	21.827	IBD1	17.317	18.671	21.679
	ungerade	17.323	19.000	21.145		17.069	18.351	20.983
MB1	gerade	16.784	18.587	19.178	MBD1	16.695	17.764	19.052
	ungerade	16.422	18.552	18.931		16.382	17.744	18.740

Tabelle 7.9: Frequenzen der geraden  $\Delta_1/2$ -, der ungeraden  $\Delta_3/2$ -Moden sowie der Breathing-Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  in Abhängigkeit der verschiedenen adiabatischen Freiheitsgrade.

Modell	Mode		Bi-6p	Cu-3d	Cu-4s	Cu-4p	O1 <sub>y</sub> -2p	O3-2p
IDC1	Breathing-Moden	$\delta\zeta$	o ( o )	-11.72 (-10.65)	o ( o )	o ( o )	- ( - )	o ( o )
	21.683 (20.990)	$\delta V_{\text{eff}}$	o ( o )	50.60 ( 39.24)	o ( o )	o ( o )	- ( - )	o ( o )
	$\Delta_1/2$ ( $\Delta_3/2$ )	$\delta\zeta$	o ( o )	-6.34 ( -6.62)	o ( o )	o ( o )	-8.03 (-6.74)	o ( o )
	17.989 (17.569)	$\delta V_{\text{eff}}$	o ( o )	28.76 ( 24.65)	o ( o )	o ( o )	4.30 (-1.33)	o ( o )
	$\Delta_1/2$ ( $\Delta_3/2$ )	$\delta\zeta$	o ( o )	-5.80 ( -4.10)	o ( o )	o ( o )	-7.55 (-4.91)	o ( o )
	18.973 (18.850)	$\delta V_{\text{eff}}$	o ( o )	33.59 ( 23.02)	o ( o )	o ( o )	4.25 ( 1.04)	o ( o )
MDC1	Breathing-Mode	$\delta\zeta$	o ( o )	-12.89 (-11.66)	-11.52 ( -10.44)	-1.96 ( -1.74)	- ( - )	o ( o )
	19.089 (18.810)	$\delta V_{\text{eff}}$	o ( o )	-63.34 (-60.32)	-145.98 (-147.18)	-178.05 (-175.13)	- ( - )	o ( o )
	$\Delta_1/2$ ( $\Delta_3/2$ )	$\delta\zeta$	o ( o )	-9.89 ( -9.19)	-8.87 ( -8.20)	-1.51 ( -1.34)	-5.48 (-4.02)	o ( o )
	16.789 (16.482)	$\delta V_{\text{eff}}$	o ( o )	-49.67 (-50.65)	-110.63 (-125.56)	-130.59 (-144.08)	12.45 ( 3.05)	o ( o )
	$\Delta_1/2$ ( $\Delta_3/2$ )	$\delta\zeta$	o ( o )	-2.54 ( -2.43)	-2.58 ( -2.48)	-0.51 ( -0.49)	-1.52 (-1.54)	o ( o )
	18.646 (18.642)	$\delta V_{\text{eff}}$	o ( o )	-7.74 ( -7.30)	-11.87 ( -10.99)	-24.25 ( -23.00)	3.67 ( 3.82)	o ( o )
IDB1	Breathing-Moden	$\delta\zeta$	0.83 ( 1.23)	-11.74 (-10.69)	o ( o )	o ( o )	- ( - )	-0.05 ( 0.06 )
	21.679 (20.983)	$\delta V_{\text{eff}}$	20.84 ( 23.19)	50.67 ( 39.51)	o ( o )	o ( o )	- ( - )	0.49 (-0.59 )
	$\Delta_1/2$ ( $\Delta_3/2$ )	$\delta\zeta$	-10.48 ( -9.54)	-3.29 ( -4.24)	o ( o )	o ( o )	-3.84 (-3.51)	-0.41 <i>i</i> ( 0.38 <i>i</i> )
	17.317 (17.069)	$\delta V_{\text{eff}}$	-81.70 (-68.51)	9.72 ( 9.90)	o ( o )	o ( o )	1.48 (-2.95)	4.02 <i>i</i> (-3.62 <i>i</i> )
	$\Delta_1/2$ ( $\Delta_3/2$ )	$\delta\zeta$	4.80 ( 6.73)	-7.93 ( -6.52)	o ( o )	o ( o )	-10.34 (-7.62)	0.19 <i>i</i> (-0.26 <i>i</i> )
	18.671 (18.850)	$\delta V_{\text{eff}}$	57.67 ( 72.95)	43.62 ( 33.11)	o ( o )	o ( o )	5.94 ( 1.22)	-2.01 <i>i</i> ( 2.73 <i>i</i> )
MDB3	Breathing-Moden	$\delta\zeta$	2.43 ( 3.19)	-13.24 (-12.40)	-11.80 ( -11.04)	-2.00 ( -1.82)	- ( - )	-0.10 ( 0.12 )
	19.052 (18.740)	$\delta V_{\text{eff}}$	25.98 ( 31.31)	-65.60 (-65.24)	-151.64 (-160.18)	-183.67 (-188.31)	- ( - )	0.91 (-1.15 )
	$\Delta_1/2$ ( $\Delta_3/2$ )	$\delta\zeta$	-4.61 ( -4.44)	-8.98 ( -8.43)	-8.00 ( -7.48)	-1.34 ( -1.20)	-4.87 (-3.40)	-0.18 <i>i</i> ( 0.18 <i>i</i> )
	16.695 (16.382)	$\delta V_{\text{eff}}$	-29.45 (-25.46)	-47.16 (-48.95)	-109.03 (-126.20)	-126.35 (-142.80)	10.66 ( 0.87)	1.73 <i>i</i> (-1.66 <i>i</i> )
	$\Delta_1/2$ ( $\Delta_3/2$ )	$\delta\zeta$	10.63 ( 10.84)	-4.88 ( -4.40)	-4.65 ( -4.20)	-0.88 ( -0.80)	-2.99 (-2.77)	0.42 <i>i</i> (-0.42 <i>i</i> )
	17.764 (18.850)	$\delta V_{\text{eff}}$	95.15 ( 96.40)	-17.52 (-15.45)	-27.99 ( -24.31)	-43.61 ( -38.56)	7.83 ( 7.08)	-4.16 <i>i</i> ( 4.23 <i>i</i> )

Tabelle 7.10: Amplituden (in  $10^{-3} e$ ) und effektive Potentialänderungen (in meV) der Ladungsfuktationsfreiheitsgrade für die Breathing-Moden und die  $\Delta/2$ -Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Es sind die Werte für die Atome der oberen Hälfte der Elementarzellen angegeben. Die Amplituden und effektiven Potentialänderungen der Offsite-Ladungsfluktuationen können vernachlässigt werden.

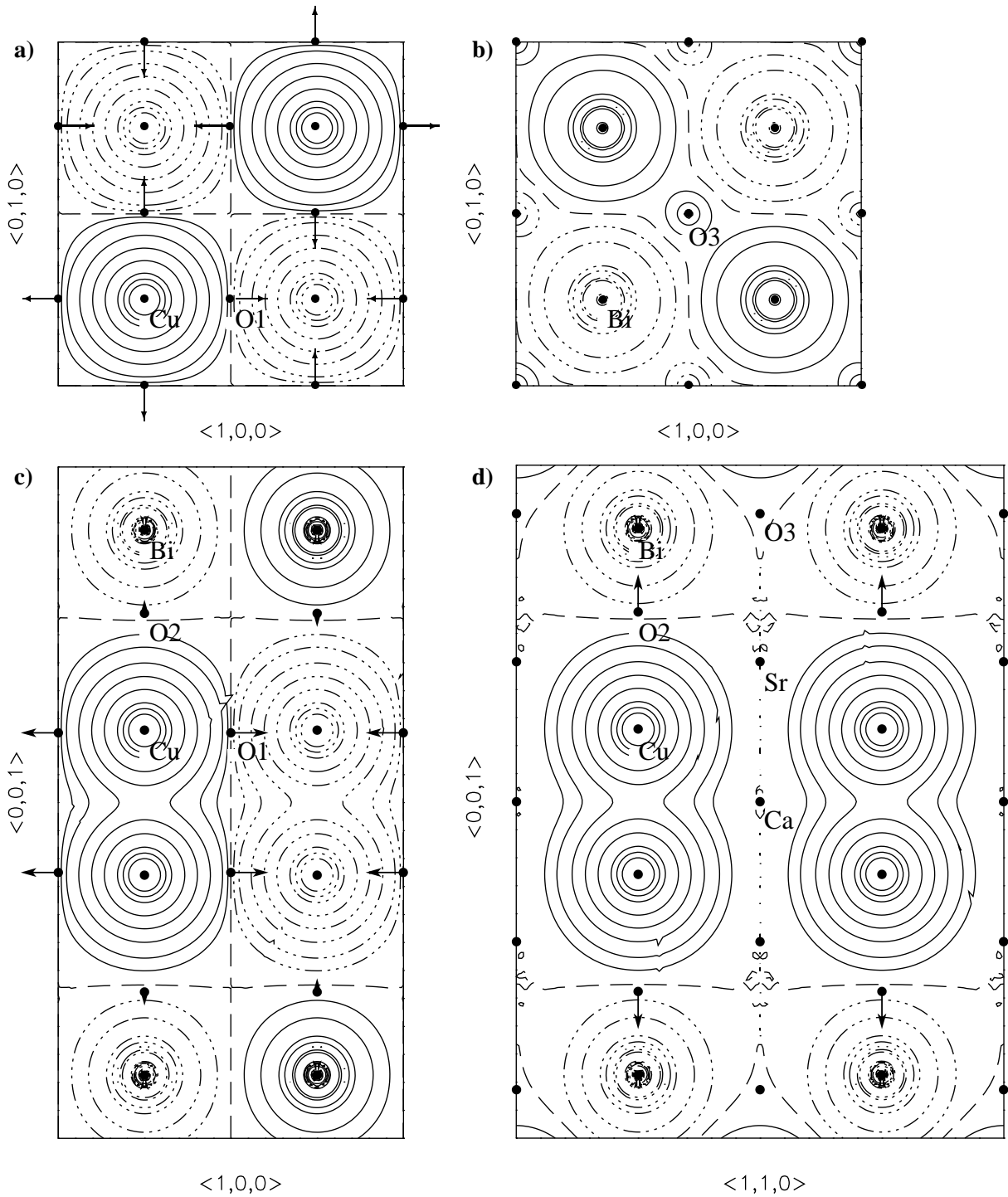


Abbildung 7.10: Phononinduzierte Ladungsdichteänderung (in  $10^{-4}e^2/a_B^3$ ) der geraden Breathing-Mode in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . a) obere CuO-Ebene, b) obere BiO-Ebene, c)  $y = 0$ -Ebene, d) Schnitt parallel zur  $x = y$ -Ebene. Die Linientypen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 7.3. Die Pfeile deuten die Auslenkung der Ionen nur qualitativ an.

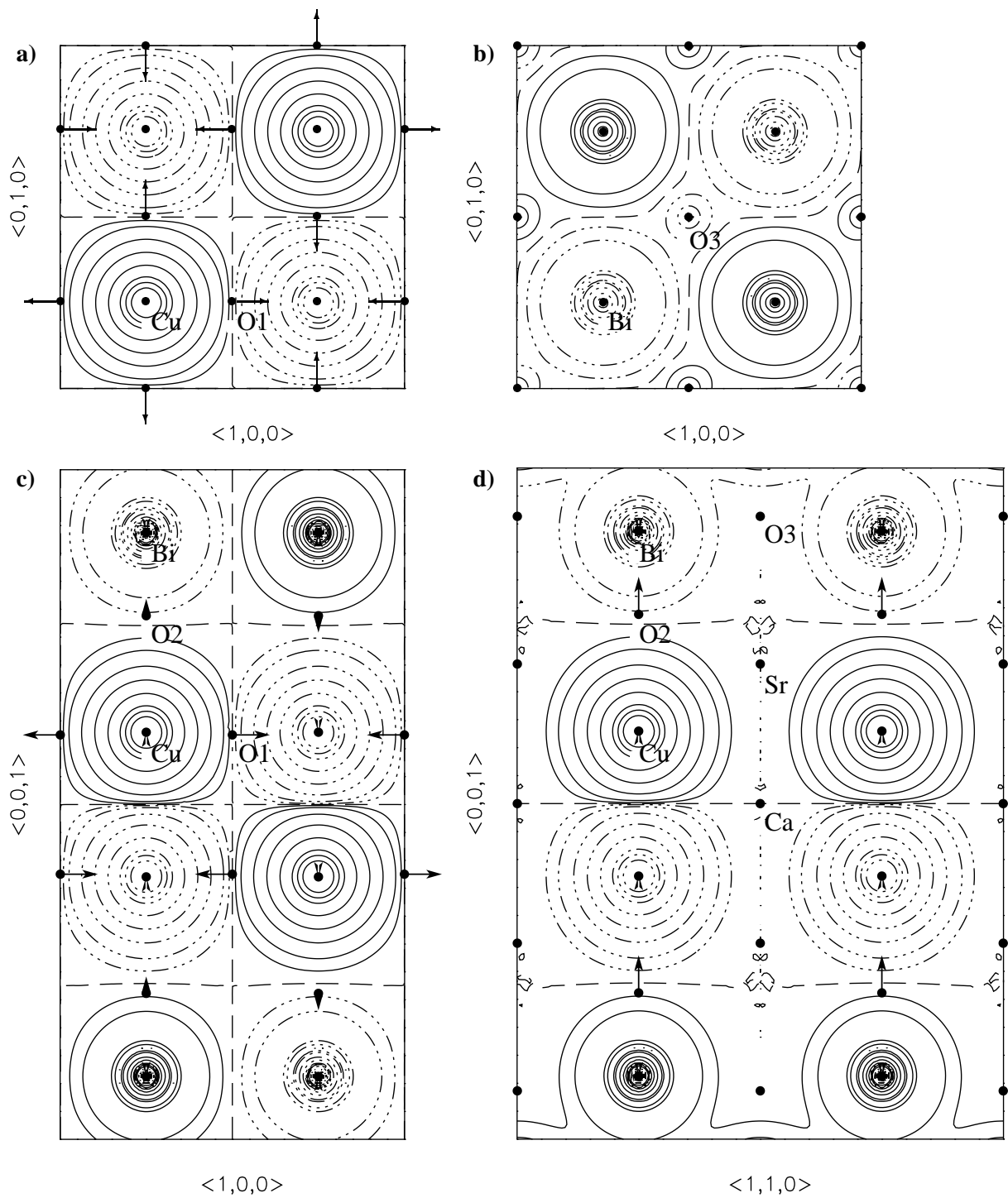


Abbildung 7.11: Phononinduzierte Ladungsdichteänderung (in  $10^{-4}e^2/a_B^3$ ) der ungeraden Breathing-Mode in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . a) obere CuO-Ebene, b) obere BiO-Ebene, c)  $y = 0$ -Ebene, d) Schnitt parallel zur  $x = y$ -Ebene. Die Linientypen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 7.3.

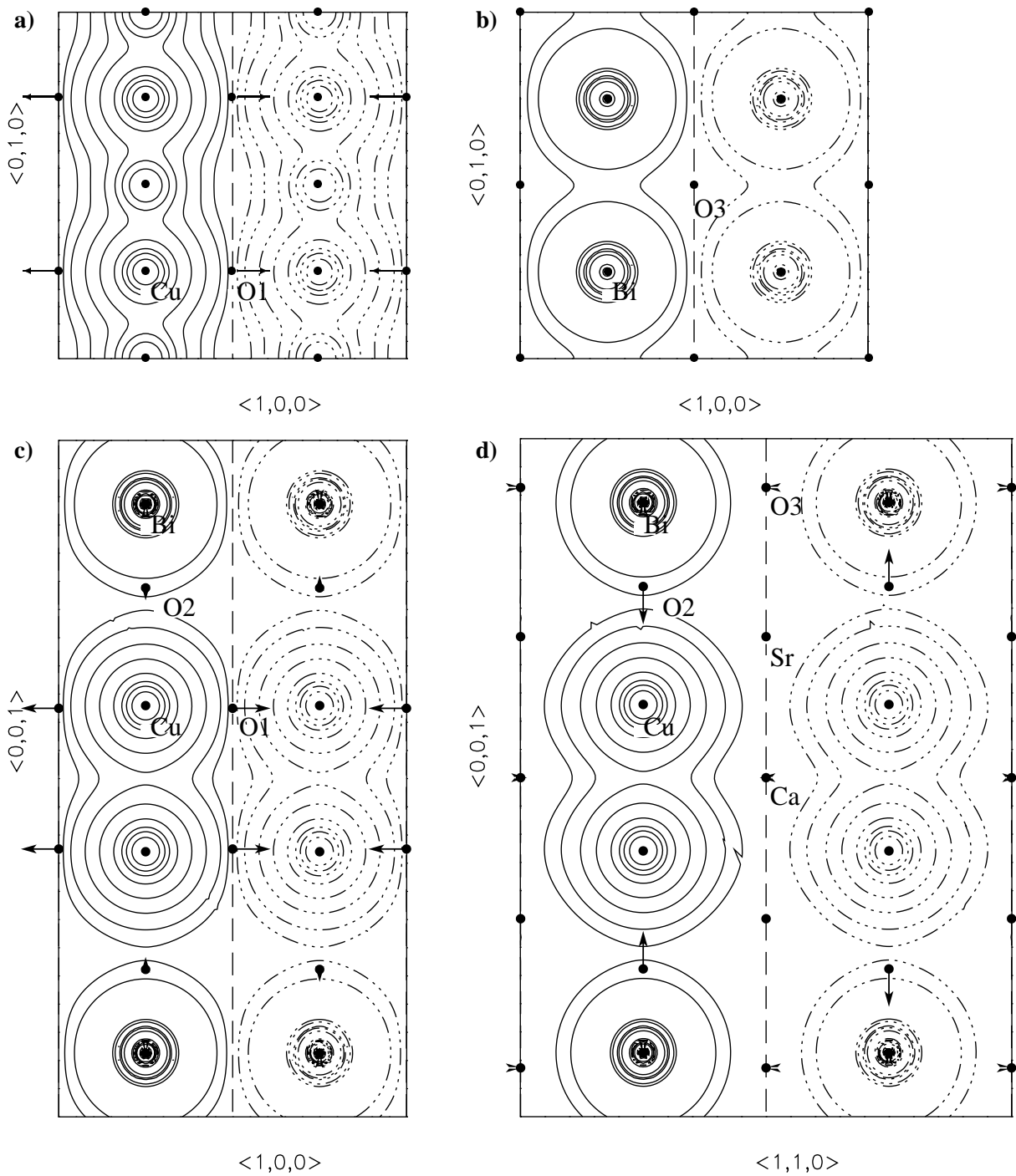


Abbildung 7.12: Phononinduzierte Ladungsdichteänderung (in  $10^{-4}e^2/a_B^3$ ) der zweithöchsten  $\Delta_1/2$ -Mode in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . a) obere CuO-Ebene, b) obere BiO-Ebene, c)  $y = 0$ -Ebene, d) Schnitt parallel zur  $x = y$ -Ebene. Die Linientypen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 7.3. Die Pfeile deuten die Auslenkung der Ionen nur qualitativ an.

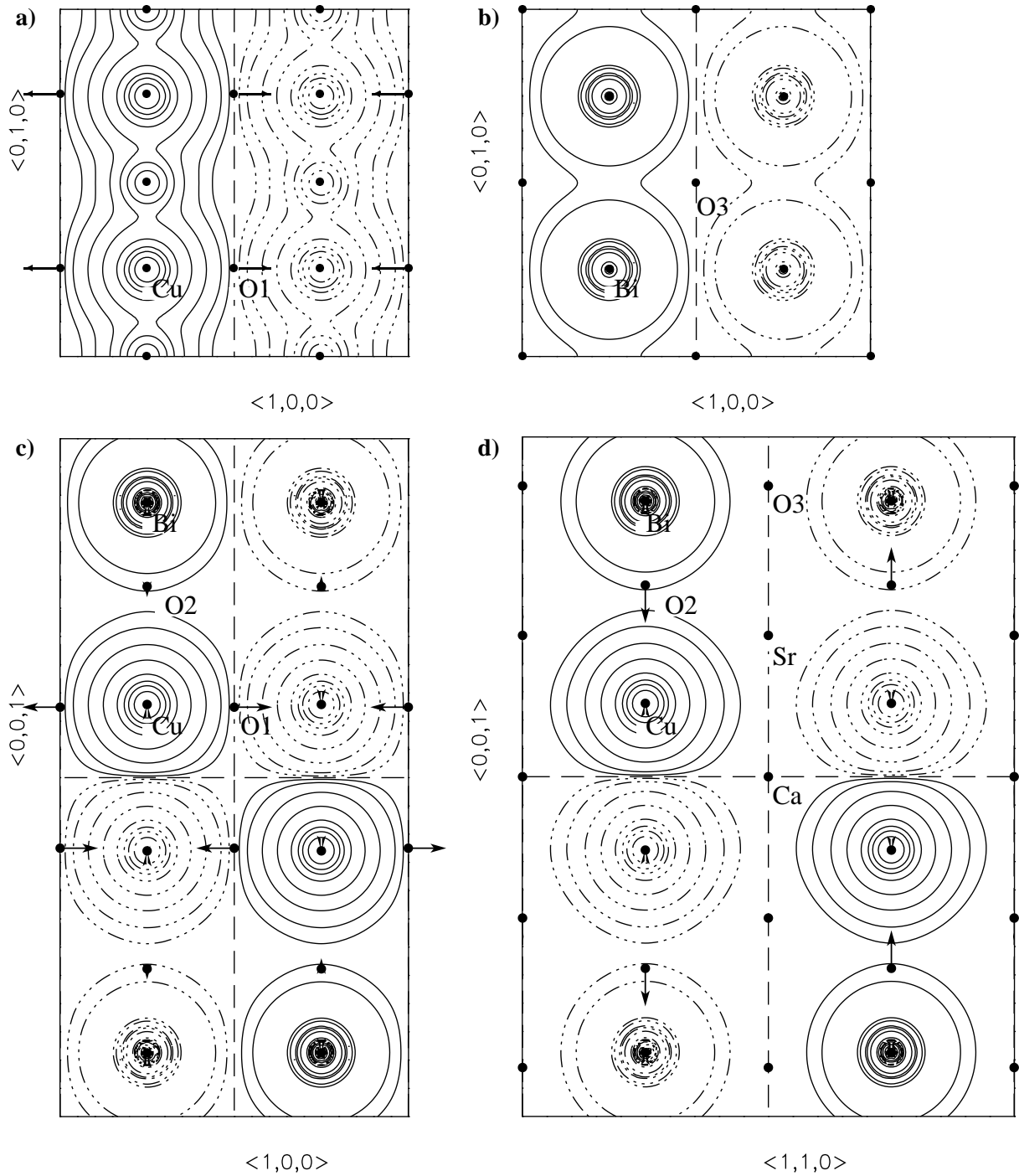


Abbildung 7.13: Phononinduzierte Ladungsdichteänderung (in  $10^{-4}e^2/a_B^3$ ) der zweithöchsten  $\Delta_3/2$ -Mode in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . a) obere CuO-Ebene, b) obere BiO-Ebene, c)  $y = 0$ -Ebene, d) Schnitt parallel zur  $x = y$ -Ebene. Die Linientypen haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 7.3.

Modell	Mode	$\nu$ [THz]	$e_z(\text{Bi})$	$e_x(\text{Sr})$	$e_x(\text{Ca})$	$e_z(\text{Cu})$	$e_x(\text{O1}_x)$	$e_z(\text{O2})$	$e_x(\text{O3})$
ICD1	$\Delta_1/2_1$	17.989	0.09	-0.02	-0.08	-0.01	0.58	-0.37	0.12
	$\Delta_1/2_2$	18.973	-0.12	-0.02	-0.05	0.00	0.40	0.56	-0.10
	$\Delta_3/2_1$	17.569	0.06	-0.02	0.00	0.02	0.64	-0.25	0.11
	$\Delta_3/2_2$	18.850	-0.14	-0.02	0.00	0.01	0.28	0.62	-0.12
MCD1	$\Delta_1/2_1$	17.789	0.02	-0.02	-0.08	0.00	0.70	-0.07	0.05
	$\Delta_1/2_2$	18.646	-0.15	-0.01	0.00	0.01	0.09	0.66	-0.15
	$\Delta_3/2_1$	16.482	0.02	-0.02	0.00	0.02	0.70	-0.07	0.06
	$\Delta_3/2_2$	18.642	-0.15	-0.01	0.00	0.01	0.08	0.66	-0.15
IBD1	$\Delta_1/2_1$	17.317	0.15	0.02	-0.06	-0.02	0.38	-0.57	-0.02
	$\Delta_1/2_2$	18.671	-0.09	-0.04	-0.07	0.00	0.59	0.37	0.01
	$\Delta_3/2_1$	17.069	0.13	0.01	0.00	0.01	0.49	-0.49	-0.01
	$\Delta_3/2_2$	18.351	-0.11	-0.04	0.00	0.02	0.50	0.48	0.02
MBD3	$\Delta_1/2_1$	16.695	0.06	0.00	-0.08	-0.01	0.67	-0.21	0.01
	$\Delta_1/2_2$	17.764	-0.16	-0.04	-0.01	0.01	0.23	0.65	0.02
	$\Delta_3/2_1$	16.382	0.05	-0.01	0.00	0.02	0.68	-0.19	0.00
	$\Delta_3/2_2$	17.744	-0.16	-0.04	0.00	0.02	0.20	0.65	0.02

Tabelle 7.11: Realteile ausgewählter Eigenvektorkomponenten der  $\Delta_1/2$ -Moden und  $\Delta_3/2$ -Moden (in Klammern) in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Es werden jeweils die Ionen betrachtet, die in der oberen Hälfte der Elementarzelle liegen. Aufgrund der Kristallsymmetrie sind die Ca-Atome bei den  $\Delta_3$ -Moden in Ruhe.



# Kapitel 8

## Phononische Zustandsdichten

In den vorangegangenen Kapiteln wurden gezeigt, daß durch die Berücksichtigung adiabatischer Dichtefreiheitsgrade vom Ladungsfluktuations- und Dipoltyp eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Phonondispersionen der HTSL erreicht werden kann. Dieses zeigt, daß das entwickelte mikroskopische Modell die wichtigsten Screening-Prozesse in dieser komplexen, aber sehr interessanten und aktuellen Materialklasse gut beschreibt. Die Diskussion der Zustandsdichten liefert wichtige Hinweise für Unterschiede und Gemeinsamkeiten der hier betrachteten Substanzen, dies ist insbesondere für die Bi-Kuprate von Bedeutung, da zur Messung der Phonondispersion Einkristalle einer gewissen Mindestgröße erforderlich sind, deren Herstellung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Phonondispersionen der Bi-uprate sind deswegen bisher noch nicht gemessen worden. Phononische Zustandsdichte können dagegen an polykristallinen Proben bestimmt werden.

Die phononische Zustandsdichte oder das Phononspektrum

$$g(\omega) = \frac{V_Z}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \delta(\omega - \omega_{\sigma}(\mathbf{k})) \quad (8.1)$$

gibt die Anzahl der Schwingungszustände in einem infinitesimalen Intervall um die betrachtete Frequenz  $\omega$  an. Die  $\mathbf{k}$ -Summation in Gl. (8.1) läuft über die gesamte Brillouin-Zone und es ist über alle Phononmoden  $\sigma$  zu summieren. Die partiellen Zustandsdichten:

$$g_{\tilde{\alpha}}(\omega) = \frac{V_Z}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha, i} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \delta(\omega - \omega_{\sigma}(\mathbf{k})) |e_i^{\alpha}(\mathbf{k}, \sigma)|^2 \quad (8.2)$$

liefern Informationen über das Schwingungsverhalten einzelner Atomsorten  $\tilde{\alpha}(\alpha)$ . Die Summe über  $\alpha$  faßt alle Untergitter zusammen, die mit derselben Atomsorte  $\tilde{\alpha}$  besetzt sind, die  $e_i^{\alpha}(\mathbf{k}, \sigma)$  sind die Komponenten des Eigenvektors der dynamischen Matrix zur Phononmode  $(\mathbf{k}, \sigma)$ , dabei bezeichnet  $i$  die kartesische Richtung. Experimentell sind diese Größen nicht direkt zugänglich; stattdessen werden mit inelastischer Neutronenstreuung generalisierte Zustandsdichten  $G(\omega)$  bestimmt. In diese gehen u. a. die Eigenschaften der einzelnen Ionen bezüglich der Neutronenstreuung ein:

$$G(\omega) = \sum_{\tilde{\alpha}} g_{\tilde{\alpha}}(\omega) e^{-2W_{\tilde{\alpha}}} \frac{\sigma_{\tilde{\alpha}}}{M_{\tilde{\alpha}}}. \quad (8.3)$$

Die  $g_{\tilde{\alpha}}(\omega)$  sind die partiellen Zustandsdichten der Atomsorte  $\tilde{\alpha}$ ,  $\sigma_{\tilde{\alpha}}$  sind die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Atomsorten bezüglich der Neutronenstreuung,  $M_{\tilde{\alpha}}$  sind die Atommassen und mit  $W_{\tilde{\alpha}}$  werden die Debye-Waller-Faktoren bezeichnet [88]. Es kann allgemein gesagt werden, daß die leichten Sauerstoff-Atome einen größeren Beitrag zur generalisierten Zustandsdichte der HTSL liefern als die schwereren Kationen [7]. Durch Isotopenaustausch können auch generalisierte partielle Zustandsdichten  $G_{\tilde{\alpha}}$  experimentell bestimmt werden. Dazu müssen sich die Wirkungsquerschnitte der verschiedenen Isotope eines Elementes hinreichend stark voneinander unterscheiden [74].

Unter der Annahme, daß die Debye-Waller-Faktoren und die Wirkungsquerschnitte nicht zu stark von der Energie  $\hbar\omega$  abhängen, die von den gestreuten Neutronen auf einzelne Atome übertragen wird, sollten sich charakteristische Strukturen der generalisierten Zustandsdichte  $G(\omega)$  und im Phononspektrum  $g(\omega)$  nur in den relativen Höhen, nicht aber in der Position unterscheiden.<sup>1</sup> Daneben ist auch die experimentelle Linienverbreiterung zu beachten.

Bei einer Dotierung der HTSL ändern sich neben den elektronischen Eigenschaften (z. B. Metall-Isolator-Übergang) auch die Massenverhältnisse der Atome, die die Untergitter besetzen. Dieser Effekt, der in den Rechnungen der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt wird, kann i. a. vernachlässigt werden; z. B. ist die mittlere Atommasse der Ionen, die die La-Gitterplätze in  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  besetzen nur 3 % kleiner als die Atommasse eines La-Atoms. Eine durch Dotieren geänderte elektronische Struktur führt vor allem zu Änderungen im hochfrequenten Bereich des Phononspektrums, d. h. in dem Bereich der anomalen Sauerstoffmoden, die im vorangegangenen Kapitel ausführlich diskutiert wurden. In diesem Bereich liegt der Schwerpunkt der folgenden Untersuchungen.

Die Abbildungen 8.1a und b zeigen die berechneten phononischen Zustandsdichten von tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  für den Isolator (Modell ID1) und das Metall (Modell MD3). Die partiellen Zustandsdichten für diese Modelle sind in Abb. 8.2 dargestellt. Unterhalb von 14 THz sind nur bei den Schwingungen der Cu-Atome geringe Unterschiede zwischen den beiden Phasen zu erkennen. Dieses ist im Einklang mit den Ergebnissen aus den Kap. 5 und 6, wo gezeigt wurde, daß die unterschiedlichen Ladungsfluktuationen im Metall und im Isolator vor allem Auswirkungen auf die hochfrequenten Phononen haben. Die Betrachtung der partiellen Zustandsdichten, Abb. 8.2 zeigt, daß die Zustandsdichte im Bereich „negativer“ Frequenzen,<sup>2</sup> welche aus dem instabilen Phononenzweig resultiert, nahezu ausschließlich auf Schwingungen der  $\text{O}_{xy}$ -Ionen zurückzuführen ist. Unterhalb von 5 THz wird das Phononspektrum von den Schwingungen der La-Ionen dominiert, was sich auf die hohe Masse dieses Ions zurückführen läßt. Im Bereich zwischen 5 und 9 THz liefern sowohl die Schwingungen der Kupfer-Ionen als auch die der Sauerstoff-Ionen relevante Beiträge zum Phononspektrum. In diesem Frequenzbereich liegt der Schwerpunkt der Cu-Schwingungen. Zum Peak bei 5.5 THz in der Gesamtzustandsdichte liefern die Schwingungen der Cu- und La-Ionen den Hauptbeitrag. Der Peak bei 8 THz kann allein den Cu-Schwingungen zugeordnet werden. Oberhalb von 9 THz liefern hauptsächlich nur noch die Schwingungen der Sauerstoff-Ionen Beiträge zum Phononspektrum, wobei signifikante Unterschiede in den partiellen Zustandsdichten der  $\text{O}_{xy}$ - und  $\text{O}_z$ -Ionen zu beobachten sind. Diese deuten auf die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse dieser Ionen hin. Der Frequenzbereich zwischen 13 und 16 THz wird von den Schwingungen der  $\text{O}_z$ -Ionen dominiert. So ist der ausgeprägte Peak, der im Phononspektrum bei ca. 15 THz (A) zu beobachten ist, auf die Schwingungen dieser Ionen zurückzuführen. Werden zusätzlich die Phonondispersion, Abb. 6.4 bzw. Abb. 6.7, sowie die Auslenkungsmuster, Abb. 6.5, betrachtet, so kann dieser Peak der höchsten  $A_{1g}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt, der  $\text{O}_z^{\Gamma}$ -Mode, und dem sich daran anschließenden flach verlaufenden  $\Delta_1$ -Zweig zugeordnet werden.

<sup>1</sup>Ein Vergleich der absoluten Höhen setzt eine gleiche Normierung der Zustandsdichten voraus.

<sup>2</sup>Wie bei der Phonondispersionen werden auch bei der Betrachtung der Zustandsdichten die imaginären Frequenzen der instabilen Phonomodern durch negative reelle Werte dargestellt.

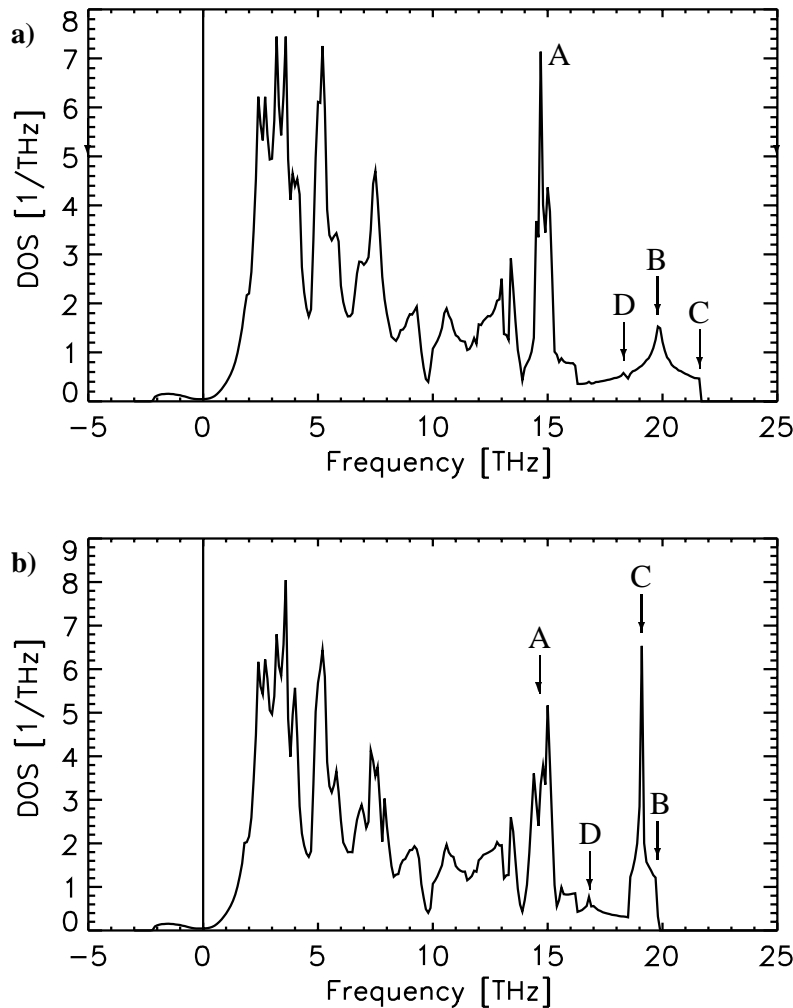


Abbildung 8.1: Phononische Zustandsdichte der Modelle der Isolatorphase (oben, Modell ID1) und für metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (unten, Modell MD3) in der tetragonalen Struktur. Die Zustandsdichte ist auf die Anzahl der phononischen Zustände in der *orthorhombischen* Elementarzelle (42) normiert. Die Buchstaben kennzeichnen Frequenzen der im Text diskutierten Moden. Die Zustandsdichte im negativen Frequenzbereich resultiert aus dem instabilen  $\Sigma_3$ -Zweig, der in der Tilt-Mode endet.

Zur Zustandsdichte oberhalb von 16 THz tragen nur noch die Schwingungen der  $\text{O}_{xy}$ -Ionen innerhalb der  $\text{CuO}$ -Ebenen bei. Man hat also insgesamt ein weicherer Schwingungsspektrum für die  $\text{O}_z$ -Ionen im Vergleich zu den  $\text{O}_{xy}$ -Ionen. In diesem Frequenzbereich liegen auch die wesentlichen Unterschiede zwischen Metall und Isolator. Diese Unterschiede weisen auf die Bedeutung der hochfrequenten Moden für den Übergang zur supraleitenden Phase hin, der natürlich vom Metall aus erfolgt. Die in Abb. 8.2 vorgestellten partiellen Zustandsdichten für die einzelnen Atomsorten stimmen in ihren Peakstrukturen gut mit den experimentellen Resultaten überein, welche Zemlyanov et al. mittels einer Isotopen-Kontrast-Technik durch inelastische Neutronenstreuung für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  erhalten haben [92].

Der Vergleich der partiellen Zustandsdichten der Metall- und Isolator-Modelle zeigt bis auf die Verstärkung der Cu-Peaks bei den Kationen nur geringe Unterschiede, d. h. auf die Schwingungen dieser Ionen hat die geänderte elektronische Struktur wenig Einfluß. Dieses gilt auch für das Schwingungsverhalten der  $\text{O}_z$ -Ionen. Die Höhe des Peaks im Bereich von 15 THz nimmt etwas ab und gleichzeitig verlagert sich dessen Schwerpunkt minimal zu *höheren* Frequenzen. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß der zweithöchste  $\Delta_1$ -Zweig im Metall in den ersten zwei Dritteln dieser Richtung vom  $\Gamma$ -Punkt aus gesehen, nicht mehr völlig dispersionslos verläuft, wie es im Isolator zu beobachten ist, vgl. Abb. 6.4 und 6.7. Der Schwerpunkt dieses Peaks liegt im Metall nicht mehr bei der Frequenz der höchsten  $A_{1g}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt, sondern bei der höchsten  $A_{2u}$ -Mode am  $Z$ -Punkt. Die größten Unterschiede zwischen Metall und Isolator ist bei der partiellen Zustandsdichte der  $\text{O}_{xy}$ -Ionen oberhalb von 16 THz festzustellen. Dieser Frequenzbereich soll im folgenden näher untersucht werden. Hier zeigt sich auch die deutliche Reduktion der Breite des Spektrums beim Isolator-Metall-Übergang.

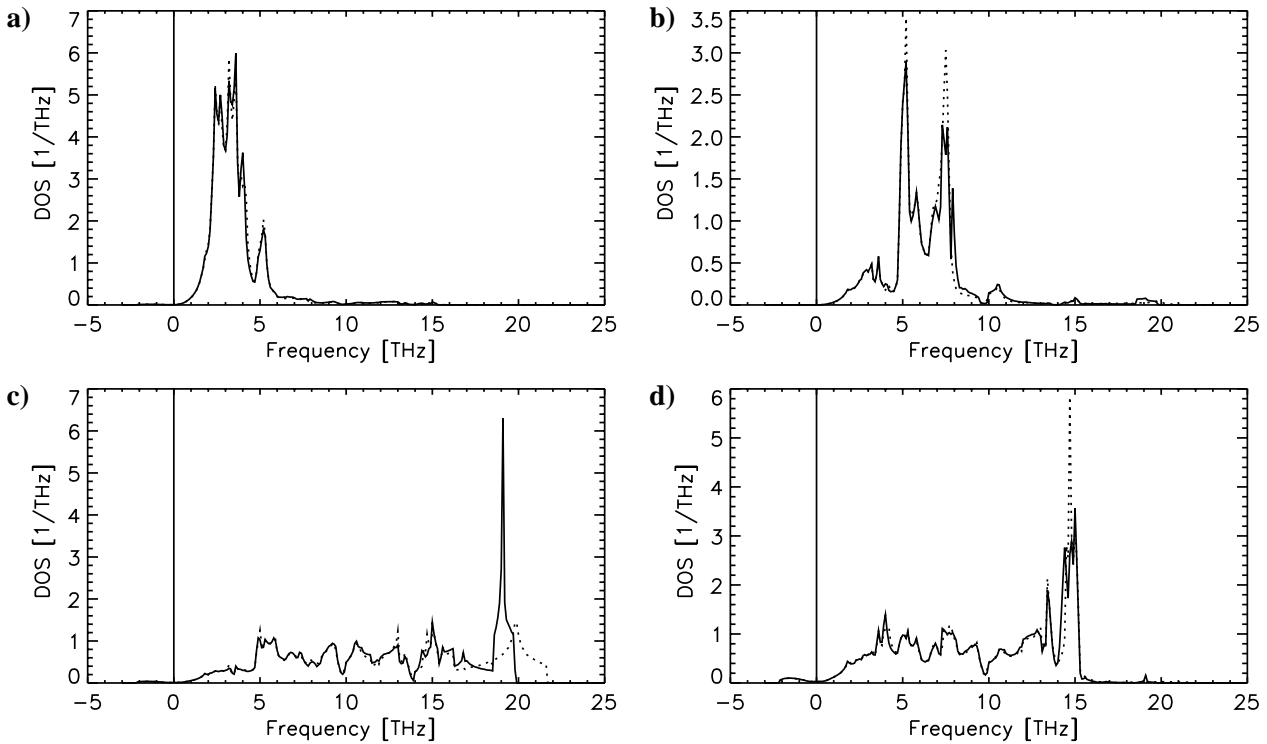


Abbildung 8.2: Vergleich der partiellen phononischen Zustandsdichten der Modelle der Isolatorphase, (ID1;  $\cdots$ ) und für metallisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (MD3;  $\text{—}$ ): a) La; b) Cu; c)  $\text{O}_{xy}$ ; c)  $\text{O}_z$ . Die Normierung entspricht der aus Abb. 8.1.

Der wichtigste Unterschied zwischen dem Phononspektrum des Isolators und des Metalls ist das Verschwinden des Peaks bei ca. 20 THz (B) im Isolator und das Auftreten eines neuen Peaks bei ca. 19 THz (C) im Metall. Die zusätzliche Betrachtung der Phonondispersion und der Eigenvektoren ergibt, daß es sich hier nicht um eine einfache Absenkung von Phononmoden handelt, die zu einer Verschiebung eines Peaks führt, sondern um eine ausgeprägte Umverteilung im Spektrum. Die Unterschiede in der Zustandsdichte sind eine Folge der im Metall auftretenden Phononanomalien (Absinken der Frequenz der Breathing-Mode (C) und des  $\Delta_1/2$ -Minimums (D)), die im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurden. Mit B sind die Frequenzen der höchsten  $E_u$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt gekennzeichnet, vgl. Abb. 6.4 und 6.7.<sup>3</sup> Bei diesen Moden schwingen die  $\text{O}_{xy}$ -Ionen parallel zur CuO-Ebene (Abb. 6.5a). Diese Mode ist im Metall diejenige mit der höchsten Frequenz des gesamten Spektrums. Mit C ist die Frequenz der Sauerstoff-Breathing-Mode am  $X$ -Punkt gekennzeichnet, welche im Isolator die Mode mit der höchsten Frequenz des Spektrums ist. Die Breathing-Mode wird beim Übergang vom Isolator zum Metall stark renormiert (von 21.664 THz im Modell ID1 auf 19.112 THz im Modell MD3) und ihr Phasenraumgewicht nimmt deutlich zu. Analog zur Breathing-Mode sind auch mit der Renormierung der  $\Delta_1/2$ -Mode Änderungen in der Zustandsdichte verbunden (D). Diese sind in den vorliegenden Rechnungen allerdings nicht so deutlich ausgeprägt wie im Experiment (Abb. 8.4). In der Zustandsdichte des Isolators ist bei der Frequenz dieser Mode nur eine schwache Signatur zu erkennen; im Metall ist ein kleiner Peak zu beobachten. Wie Tab. 7.1 zu entnehmen ist, sind mit diesen Moden große phononinduzierte Potentialänderungen verbunden, die ein Maß für die Elektron-Phonon-Kopplung darstellen. Zusammen mit den hier vorgestellten Ergebnissen für die

<sup>3</sup>Die LO-TO-Aufspaltung dieser Mode im Isolator kann vernachlässigt werden.

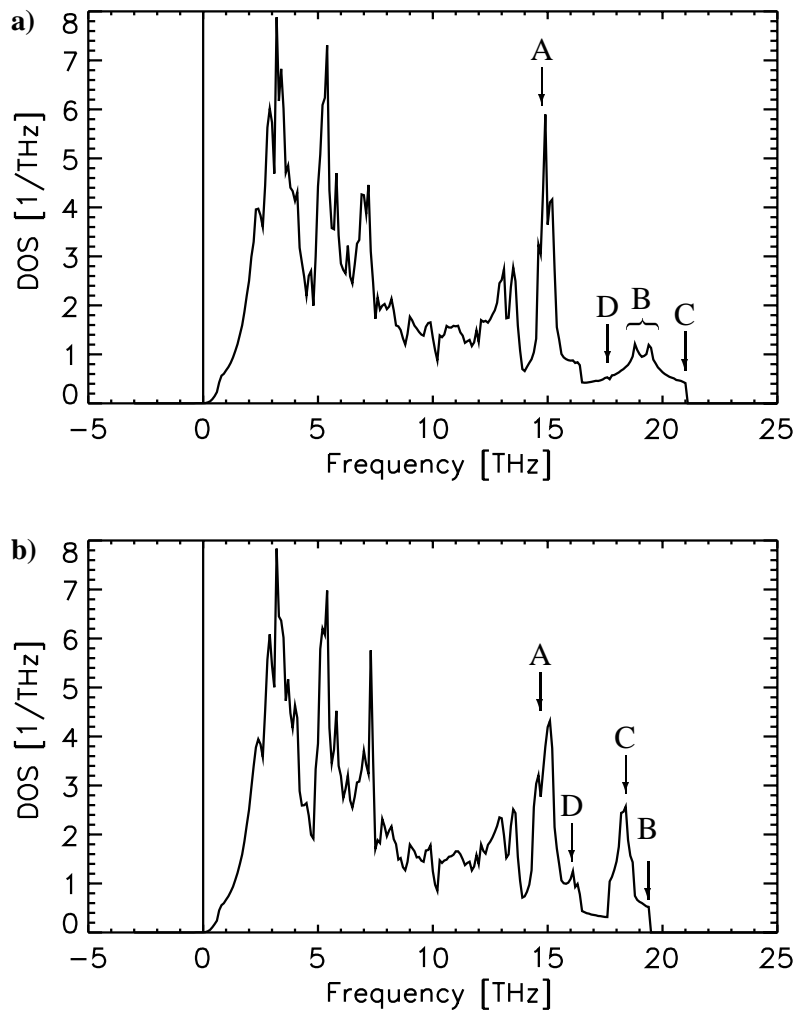


Abbildung 8.3: Phononische Zustandsdichten der Modelle für die Isolatorphase (Modell ID1) und für die metallische  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Modell MD3) in der orthorhombischen Struktur. Die Zustandsdichte ist auf die Anzahl der phononischen Zustände in der *orthorhombischen* Elementarzelle (42) normiert. Die Buchstaben kennzeichnen die Frequenzen der im Text diskutierte Moden.

Phononspektren zeigt dies die Bedeutung der Elektron-Phonon-Kopplung in den HTSL [76].

Abb. 8.3 zeigt die Zustandsdichte der oben diskutierten Modelle für orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Im Frequenzbereich unterhalb von 16 THz gibt es nur wenige Unterschiede zu dem Phononspektren der tetragonalen Hochtemperaturphase. Durch die mit dem strukturellen Phasenübergang verbundene Stabilisierung der Tilt-Mode verschwindet die Zustandsdichte im „negativen“ Frequenzbereich, und die Breite des Phononspektrums hat etwas abgenommen. Weiterhin fällt die Abschwächung des Minimums bei ca. 10 THz auf, was durch die vermehrte Anzahl der Moden bedingt ist. Die hochfrequenten Peaks liegen ca. 0.5 bis 1 THz niedriger als in der tetragonalen Hochtemperaturphase, Abb. 8.1, dieses kann auf das Verkippen der  $\text{CuO}$ -Oktaeder beim strukturellen Phasenübergang zurückgeführt werden. Eine weitere Folge des Übergangs zur Tieftemperaturphase ist eine Verbreiterung der Peaks durch die geringere Kristallsymmetrie. Dieses ist besonders deutlich in der Isolatorphase zu erkennen. Die beiden Peaks, die in der Isolatorphase von orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bei ca. 19 THz (B) zu beobachten sind, ergeben sich aus der symmetriebedingten Aufhebung der Entartung der tetragonalen  $E_u$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt. Der Peak der dem  $\Delta_1/2$ -Minimum im Metall zuzuordnen ist (D), ist im Phononspektrum der LTO-Phase ebenso zu erkennen und verstärkt sich etwas. Er fällt mit einer Stufe zusammen, die bei der Frequenz der Scissor-Mode (Abb. 6.5) liegt. Wie in der HTT-Struktur verlagert sich der Peak bei 15 THz (A) beim Übergang zum Metall minimal zu höheren Frequenzen. Insgesamt zeigt der Vergleich des Phononspektrums von tetragonalem und orthorhombischen  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mit Ausnahme der stabilisierten Tilt-Mode nur geringe qualitative Unterschiede. Diese sind zum einen eine Folge der Aufhebung von Entartungen und resultieren zum anderen aus einer ge-

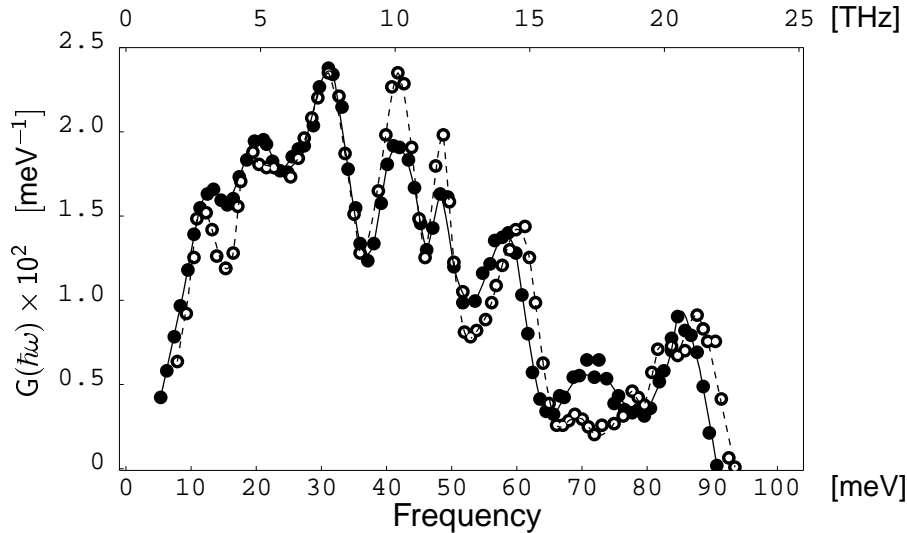


Abbildung 8.4: Auf Eins normierte generalisierte Zustandsdichte für orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $\circ - \circ$ ) und  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  ( $\bullet - \bullet$ ) [94]. Die Linien dienen nur der besseren Orientierung.

ringen Frequenzabsenkung hochfrequenter Phononmoden durch den strukturellen Phasenübergang. Daher ist es zulässig, die Diskussion der phononischen Zustandsdichte auf die Hochtemperaturphase zu beschränken, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß die experimentelle Auflösung der inelastischen Neutronenstreuung ca. 0.5 THz beträgt [93].

Der Vergleich des in Abb. 8.1 dargestellten, berechneten Phononspektrums mit der durch inelastische Neutronenstreuung bestimmten generalisierten Zustandsdichte, Abb. 8.4, zeigt i. a. eine recht gute Übereinstimmung der Peakpositionen. Nur im Bereich zwischen 10 und 13 THz ist das Frequenzspektrum nicht gut beschrieben. Dies liegt an der unzureichenden Darstellung der kovalenten Bindungsanteile im ab-initio Starre-Ionen-Modell RE3 und betrifft vor allem Moden mit vorwiegend transversalem Charakter bzgl. der Cu-O-Bindungen, d. h. Moden bei denen die Sauerstoffionen senkrecht zu den CuO-Bindungen schwingen. Diese Unterschiede zwischen Rechnung und Experiment zeigen sich auch in den Phonondispersionen bei den Zweigen der  $\Sigma$ -Richtung, Abb. 6.4 und 6.7. In der generalisierten Zustandsdichte sind, wie in den Modellrechnungen, unterhalb von 13 THz keine Unterschiede in den Peakpositionen zwischen Metall und Isolator zu beobachten. Im Experiment ist wie in der Theorie eine deutliche Reduktion der Breite des Spektrums beim Isolator-Metall-Übergang zu erkennen. Der Peak bei ca. 21 THz verlagert sich, wie in den Rechnungen vorhergesagt, beim Übergang zum Metall zu niedrigeren Frequenzen. Der auffälligste Unterschied zwischen Metall und Isolator ist der zusätzliche Peak bei ca. 17 THz, der im Metall zu beobachten ist. Nach neueren Messungen von MCQUEENEY et al. kann dieser Peak dem  $\Delta_1/2$ -Minimum zugeordnet werden [93]. Der entsprechende Peak in Abb. 8.1a ist nur relativ schwach ausgeprägt (D). Dieses deutet darauf hin, daß das  $\Delta_1/2$ -Minimum ein größeres Volumen innerhalb der Brillouin-Zone einnimmt, als es die vorliegenden Rechnungen ergeben. Dies zeigt auch der Vergleich der Dispersion des höchsten  $\Delta_1$ -Zweiges im Modell MD3 mit experimentellen Resultaten für die Phonondispersion, Abb. 7.1.

Als nächstes wird die Phonondispersion des zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  isostrukturellen tetragonalen  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  betrachtet, Abb. 8.5. Im Frequenzbereich unterhalb von 16 THz sind praktisch keine Unterschiede zwischen den Modellrechnungen für stöchiometrisches und nichtstöchiometrisches dotiertes  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  festzustellen. Dieses bestätigt die Ergebnisse aus Kap. 5.2, daß die geänderte elektronische Struktur sehr selektiv die hochfrequenten Phononen beeinflusst. Die Auswertung der partiellen Zustandsdichten führt zu den qualitativ ähnlichen Resultaten wie bei  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die Zustandsdichte im Bereich ne-

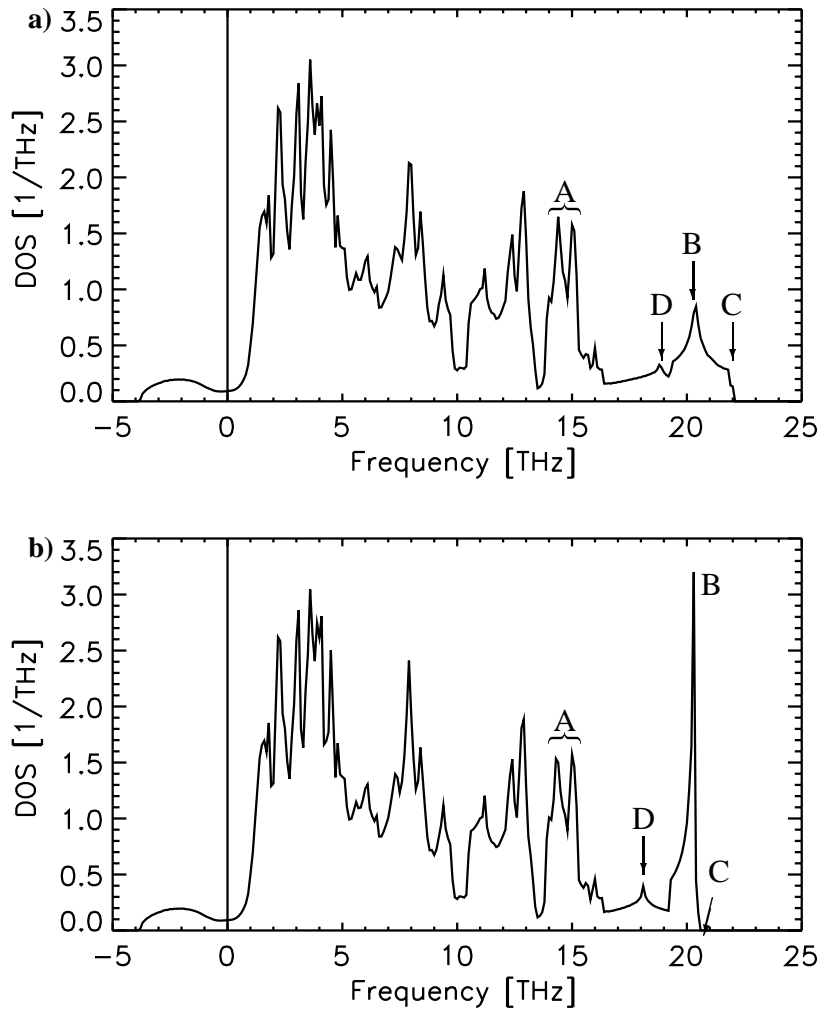


Abbildung 8.5: Phononische Zustandsdichten der Modelle für tetragonales  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  a) stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (Modell ISD2), b) die nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (Modell IND1). Die Zustandsdichte ist auf die Anzahl der phononischen Zustände in der *tetragonalen* Elementarzelle (21) normiert. Die Buchstaben kennzeichnen die Frequenzen der im Text diskutierten Moden.

gativer Frequenzen ist die Folge des instabilen  $\Sigma_3$ -Zweiges, der am  $X$ -Punkt der Tilt-Mode endet, die den strukturellen Phasenübergang in die orthorhombischen Tieftemperaturphase beschreibt. Der Frequenzbereich unterhalb von 5 THz wird von den La-Schwingungen dominiert, wobei im Vergleich mit  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  eine leichte Verlagerung zu tieferen Frequenzen zu beobachten ist. Unterhalb von 9 THz liegt, wie eine hier nicht dargestellte Analyse der partiellen Zustandsdichten zeigt, der Schwerpunkt der Ni-Schwingungen. Oberhalb von 9 THz schwingen nur noch die Sauerstoffatome. Dabei liefern die  $\text{O}_z$ -Schwingungen den Hauptbeitrag zu dem Peaks bei 13 und 14.5 THz. Jenseits von 15.5 THz tragen ausschließlich die Schwingungen der  $\text{O}_{xy}$ -Ionen zum Phononspektrum bei. In beiden Rechnungen ist ein Doppelpeak zwischen 14 und 15 THz zu beobachten (A). Die Spitze bei 14.4 THz kann dem flachen  $\Delta_1$ -Zweig zugeordnet werden, der am  $\Gamma$ -Punkt in der höchsten  $A_{1g}$ -Mode ( $\text{O}_z^\Gamma$ -Mode) endet, vgl. Abb. 6.11. Die zweite Spitze bei der höheren Frequenz läßt sich der höchsten  $A_{2u}$ -Mode am  $Z$ -Punkt zuordnen. Dem Peak bei 20.4 THz im Modell ISD2 bzw. bei 20.3 THz im Modell IND1 (B) kann der jeweils höchsten  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt zugeordnet werden. Die LO-TO-Aufspaltung dieser Mode am  $\Gamma$ -Punkt kann wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  vernachlässigt werden. Die unterschiedliche Breite und Höhe dieses Peaks spiegelt den Verlauf des höchsten  $\Sigma_1$ -Zweiges in beiden Modellen wieder. Dieser Zweig verbindet die  $E_u$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt mit der Breathing-Mode am  $X$ -Punkt (C). Im Modell ISD2 für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  zeigt dieser Zweig eine Dispersion von 1.5 THz, was zu einem entsprechend breitem Peak in Abb. 8.5a führt. Im Modell IND1 für nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  zeigt dieser Zweig dagegen kaum Dispersion, woraus ein entsprechend hoher und schmaler Peak in der Zustandsdichte ergibt. Ein weiterer wichtiger Unterschied in den Zustandsdichten in

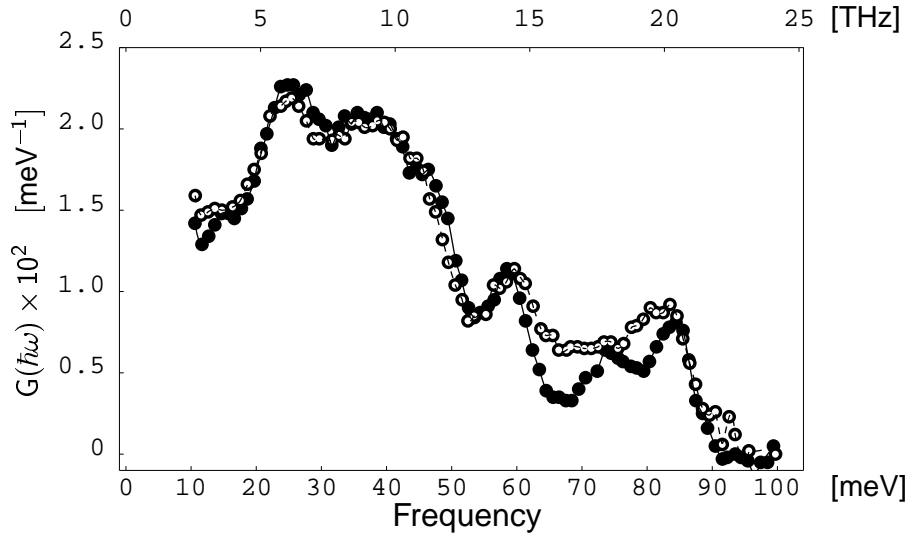


Abbildung 8.6: Generalisierte Zustandsdichte für  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ( $\circ - - \circ$ ) und  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$  ( $\bullet - \bullet$ ) [93]. Die Linien dienen der besseren Orientierung. Im Unterschied zu den berechneten Zustandsdichten in Abb. 8.5 ist die generalisierte Zustandsdichte auf Eins normiert.

Abb. 8.5 ist das Auftreten eines Peaks bei 18.1 THz (D) im Modell IND1. Diesem Peak kann das Minimum in der Mitte des höchsten  $\Delta_1$ -Zweiges zugeordnet werden (Phononanomalie). In der Zustandsdichte des Modells ISD1 ist bei der Frequenz des  $\Delta_1/2$ -Minimums keine deutliche Struktur der Zustandsdichte zu erkennen.

Abb. 8.6 zeigt die experimentell bestimmten generalisierten Zustandsdichten für orthorhombisches  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Diese können auf Grund der geringen Auswirkungen, die der strukturelle Phasenübergang auf das Phononspektrum hat, mit den für tetragonales  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  berechneten Zustandsdichten verglichen werden. Wie schon in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sind auch hier i. a. gute Übereinstimmungen mit den berechneten Phonondispersionen der Modelle ISD2 und IND1 festzustellen. Im Bereich niedriger Frequenzen ( $< 15$  THz) hat die Dotierung praktisch keinen Einfluß auf die Zustandsdichte. Im Frequenzbereich zwischen 10 und 13 THz ergeben sich Abweichungen zwischen Experiment und Theorie, die die gleichen Gründe wie im Fall von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  haben. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment beschränkt sich daher auf den oberen Frequenzbereich. Der Peak, der in beiden experimentell untersuchten Substanzen bei ca. 15 THz auftritt, kann mit dem in beiden Rechnungen auftretenden Doppelpeak (A), in Abb. 8.5 gleichgesetzt werden. Dabei wird eine experimentelle Frequenzauflösung von 1 THz [59] angenommen. In stöchiometrischem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ist oberhalb des Peaks bei ca. 20 THz eine Stufe in der Zustandsdichte bei ca. 22 THz zu beobachten. Das Phononspektrum des Modells ISD2 zeigt einen völlig analogen Verlauf. In nichtstöchiometrischem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fällt dagegen die Zustandsdichte nach dem Peak bei 20 THz steil ab, dieses stimmt mit dem Verlauf der Zustandsdichte des Modells IND1 überein. Hier zeigt sich ein wichtiger Unterschied zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , wo das Dotieren mit Sr zu einem Isolator-Metall-Übergang führt. In der experimentell bestimmten generalisierten Zustandsdichte ist in undotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bei ca. 21 THz ein Peak zu beobachten, der in dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zu einer niedrigeren Frequenz verlagert wird, Abb. 8.4. Die theoretische Analyse hat gezeigt, daß diesen Peaks im Isolator und im Metall verschiedene Moden zuzuordnen sind, s. o. In  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  führt eine Dotierung zu keiner Verlagerung des bei 20 THz auftretenden Peaks. Die theoretische Analyse der Modelle ISD2 und IND1 zeigt hier, daß dieser Peak in beiden Fällen den höchsten  $E_u$ -Moden am  $\Gamma$ - und am Z-Punkt zugeordnet werden kann. Eine Gemeinsamkeit von dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und nichtstöchiometrischem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ist ein zusätzlicher Peak bei 17 THz bzw.



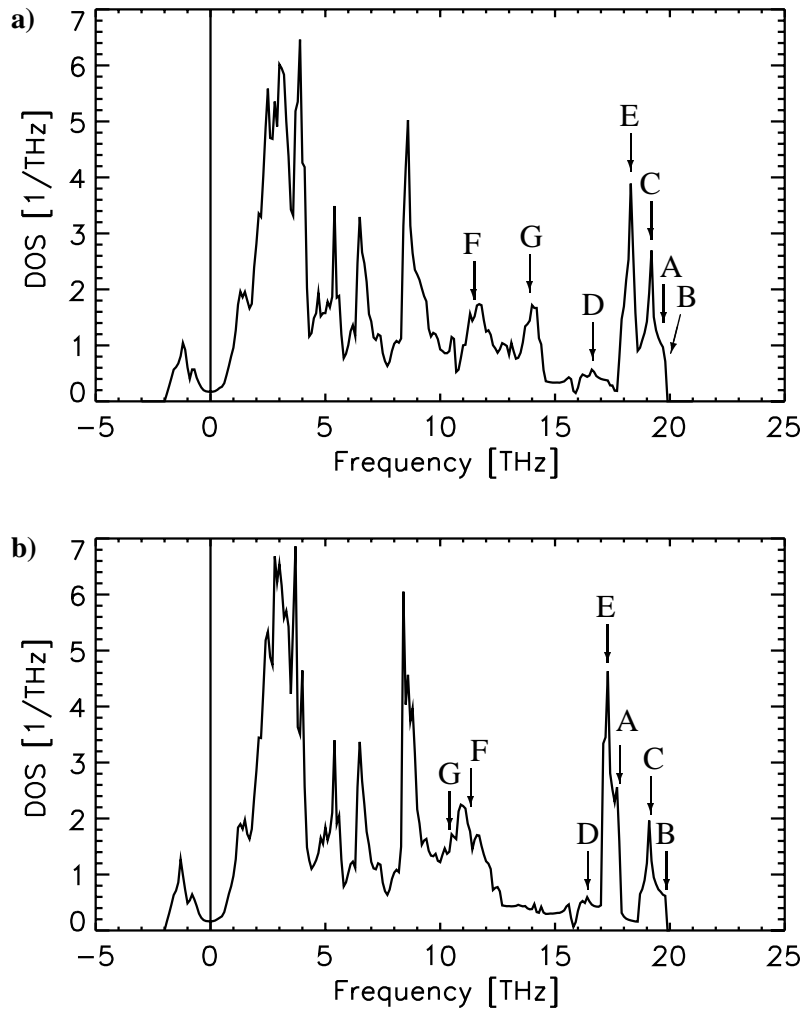


Abbildung 8.7: Phononische Zustandsdichten für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . a) nur Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebene (Modell MCD1), b) Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO- und BiO-Ebenen (Modell MBD2). Die Zustandsdichte ist auf die Anzahl der phononischen Zustände in der tetragonalen Elementarzelle (33) normiert. Die Buchstaben kennzeichnen die Frequenzen der im Text diskutierten Moden.

18 THz. In  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  kann dieser Peak ebenfalls dem  $\Delta_1/2$ -Minimum (Phononanomalie) zugeordnet werden. Eine entsprechende Struktur ist im Phononspektrum des Modell IND1 zu beobachten (D).

Da für die Bi-Kuprate keine experimentellen Dispersionskurven vorliegen, bietet die Diskussion der phononischen Zustandsdichte in einigen Fällen eine globale Vergleichsmöglichkeiten mit den vorhandenen experimentellen Daten. Abb. 8.7 zeigt die Phononspektren der Modelle MCD1 und MBD2 für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Der Vergleich der Phononspektren zeigt den Einfluß der Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen. Die Betrachtung der partiellen Zustandsdichten ergibt, daß die Zustandsdichte im Bereich negativer Frequenzen auf die Schwingungen der Sr- sowie der O1- und O2-Ionen zurückzuführen ist. Diese Tatsache deckt sich mit den Ergebnissen der Diskussion der Phonondispersion in Kap. 4.4. Dort wurde gezeigt, daß bei der instabilen Tilt-Mode, deren Frequenz nahezu unabhängig von den adiabatischen Dichtefreiheitsgraden ist, auch die Sr-Ionen relativ große Auslenkungsamplituden zeigen, vgl. Abb. 4.7. Dieser Mode kann der Peak bei  $-1.3$  THz zugeordnet werden. Wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  hat eine Berücksichtigung von Ladungsfluktuationenfreiheitsgraden auch in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  praktisch keine Auswirkungen auf das Schwingungsverhalten der Kationen. Der Schwerpunkt der Schwingungen der Bi-Ionen liegt unterhalb von 5 THz. Die Sr-Ionen schwingen vor allem im Frequenzbereich zwischen 1 und 9 THz, wobei der Schwerpunkt bei ca. 3 THz liegt. Daneben liefern die Schwingung der Sr-Ionen einen größeren Beitrag zu dem Peak bei 5.4 THz. Die Schwingungen der Cu-Atome liegen im Frequenzbereich zwischen 1 und 9 THz. Die beiden Peaks bei 6.5 und 8.4 THz sind auf die Schwingungen dieser Ionen zurückzuführen. Wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  liefern die Kationen in den Bi-Kupraten nur einen geringen Beitrag zum

Phononspektrum oberhalb von 19 THz. Die Schwingungen der O1-Ionen erstrecken sich auf den gesamten Frequenzbereich. Diese Ionen liefern den Hauptbeitrag zu dem Peak bei 19.1 THz (C), dieser kann der Breathing-Mode am  $X$ -Punkt zugeordnet werden; das Auslenkungsmuster dieser Mode zeigt Abb. 7.5. Das Spektrum wird von der höchsten  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt begrenzt (B), bei dieser Mode schwingen die O1-Ionen parallel zur CuO-Ebene, Abb. 6.16. Die Schwingungen der O2-Ionen erstrecken sich zum einen auf den gesamten Frequenzbereich bis 15 THz. Darüber hinaus ist der mit E gekennzeichnete Peak auf die Schwingungen dieser Ionen zurückzuführen. Dieser kann im Modell MCD1 u. a. auf den zweithöchsten  $\Delta_1$ -Zweig zurückgeführt werden, der in Nähe des  $Z$ -Punktes flach verläuft und in der höchsten  $A_{1g}$ -Mode endet, Abb. 7.6b. Im Modell MBD2 führt der in der Mitte der  $\Delta$ -Richtung flach verlaufende höchste Zweig der 1-Darstellung zu dem mit E bezeichneten Peak in Abb. 8.7b. Der Verlauf dieser  $\Delta_1$ -Zweige ist in den Abb. 7.6b und d dargestellt. In beiden Fällen können diesem Peak Moden zugeordnet werden, bei den die O2-Ionen parallel zur  $c$ -Achse schwingen, Abb. 7.5 bzw. 6.16. Zu den Moden, bei denen hauptsächlich die O2-Ionen parallel zur  $c$ -Achse schwingen, zählt auch die höchste  $A_{1g}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt (Abb. 7.5), deren Frequenz ist in Abb. 8.7 mit dem Buchstaben A markiert. Das Auslenkungsmuster ist mit dem der  $O_z^\Gamma$ -Mode in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  vergleichbar. Da nur im Modell MBD2 bei der Frequenz dieser Moden eine schwache Struktur zu erkennen ist, wird auf diese Mode im folgenden nicht weiter eingegangen. Die relative Verschiebung des mit E bezeichneten Peaks ist eine der charakteristischen Änderungen des Phononspektrums, die auf die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebene zurückzuführen sind. Eine zweite Änderung, für die diese Freiheitsgrade verantwortlich sind, betrifft den mit G markierten Peak in Abb. 8.7a, dem der zweithöchste  $\Delta_3$ -Zweig zugeordnet werden kann, der in der Mitte dieser Richtung sehr flach verläuft, vgl. Abb. 6.12a. Dieser Zweig endet am  $\Gamma$ -Punkt in der zweithöchsten  $A_{2u}$ -Mode, bei der die O3-Ionen parallel zur  $c$ -Achse schwingen. Durch die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen wird diese Mode um fast 3 THz renormiert, Tab. 6.4, wodurch in der Zustandsdichte des Modells MBD2 kein entsprechender Peak mehr zu erkennen ist. Unabhängig von der Verlagerung dieses Peaks liegt der Schwerpunkt der O3-Schwingungen im Frequenzintervall zwischen 8 und 15 THz. Der Peak bei 8.5 THz kann einer  $E_u$ -Mode zugeordnet werden, bei der die O3-Ionen parallel zu BiO-Ebene schwingen. Die  $E_u$ - und die  $A_{2u}$ -Moden zählen zu den optischen Phononen, die in Kap. 9 genauer diskutiert werden, die Abbildungen 9.6 und 9.7 zeigen die Auslenkungsmuster dieser Moden für ein Isolatormodell. Qualitativ stimmen diese mit den Auslenkungsmustern in den Metallmodellen überein. Die im Vergleich mit den O1- und O2-Ionen niedrigen Frequenzen für die O3-Schwingungen deutet darauf hin, daß die Sauerstoff-Ionen innerhalb der BiO-Ebenen schwächer gebunden sind als die anderen Anionen. Die Frequenzen der im vorangegangenen Kapitel diskutierten Phononanomalien sind durch die Buchstaben C (Breathing-Mode) und D ( $\Delta_1/2$ -Minimum) gekennzeichnet. Wie in metallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  kann auch hier der Breathing-Mode ein hohes spektrales Gewicht zugeordnet werden. Bei Frequenz des  $\Delta_1/2$ -Minimums ist dagegen nur eine sehr schwach ausgeprägte Struktur zu erkennen. Eine weitere Gemeinsamkeit mit metallischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist die Tatsache, daß das Phononspektrum in metallischem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  von den höchsten  $E_u$ -Moden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt (B) begrenzt wird.

Der Vergleich der Phononspektren für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  mit denen der Isolatormodelle, Abb. 8.8, zeigt signifikante Unterschiede, aber auch Gemeinsamkeiten. So zeigen sich in beiden Phasen dieselben charakteristischen Veränderungen, wenn Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen zugelassen werden: Der mit G bezeichnete Peak, welcher in den Modellen MCD1 und ICD1 (Abb. 6.18) dem zweithöchsten  $\Delta_3$ -Zweig zugeordnet werden kann, wird durch diese Freiheitsgrade zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Ebenfalls auf die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen ist die Verlagerung des mit E gekennzeichneten Peaks zurückzuführen, der wie im Metall durch diese Freiheitsgrade um ca. 1 THz zu niedrigeren Frequenzen verschoben wird. Der Unter-

schied zwischen dem Metall und dem Isolator äußert wie sich in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  vor allem im Bereich hoher Frequenzen, d. h. in dem Bereich wo ausschließlich die O1-Ionen schwingen. So ist das Phononspektrum des Isolators ca. 1.5 THz breiter als im Metall. Auch ist hier wieder eine Umverteilung von Zuständen zu beobachten. Wie in undotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  wird das Phononspektrum des Isolators von der Frequenz der Breathing-Mode begrenzt (C). Der Peak bei 20 THz (B) ist der Frequenz der höchsten  $E_u$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt zuzuordnen. Der mit E gekennzeichnete Peak kann im Modell ICD1 der höchsten  $A_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt zugeordnet werden, an die sich die höchsten  $\Delta_3$ - und  $\Sigma_3$ -Zweige anschließen, die in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes sehr flach verlaufen, Abb. 6.18a. Im Modell IBD1 kann diesem Peak das Minimum des flach verlaufenden höchsten  $\Delta_3$ -Zweiges zugeordnet werden, Abb. 6.18b. Die Frequenz des  $\Delta_1/2$ -Minimums fällt mit der linken Flanke dieses Peaks zusammen. Eine Besonderheit des Modells IBD1 (Abb. 8.8b) ist der sehr schmale Peak bei 11.5 THz (F). Dieser kann der zweithöchsten  $A_{1g}$ -Mode zugeordnet werden, an die sich jeweils relativ flach verlaufender  $\Delta_1$ - und  $\Sigma_1$ -Zweig anschließt, Abb. 6.18b. In den anderen Modellen verlaufen diese Zweige steiler, so daß keine ausgeprägte Struktur in den phononischen Zustandsdichten zu erkennen ist.

Abb. 8.9 zeigt die berechnete Phononspektren für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Ein genereller Unterschied zu den Zustandsdichten von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  ist die Vielzahl einzelner Peaks im Frequenzbereich unterhalb von 15 THz. Es sind hier keine deutlichen Strukturen zu erkennen. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß lediglich zwei der zwölf zusätzlichen Zweige, die in sich  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  aus der größeren Elementarzelle ergeben, außerhalb dieses Frequenzbereiches liegen. Zweige, denen in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  einzelne Peaks zugeordnet werden konnten, zeigen in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  häufig eine stärker-

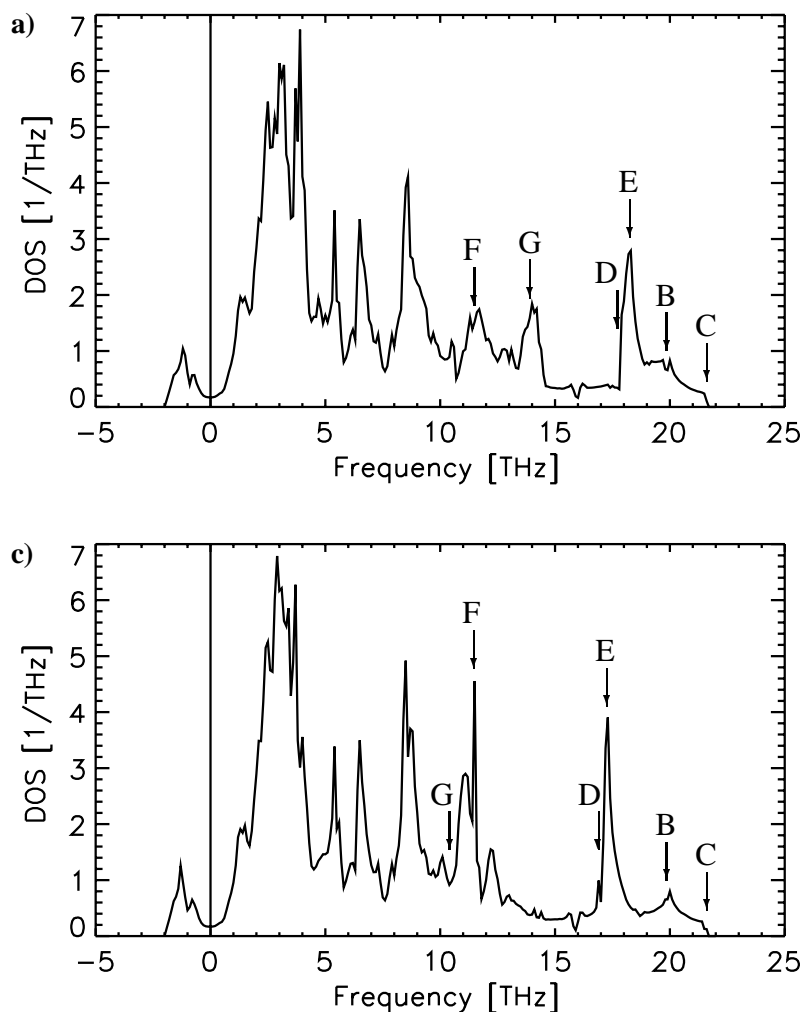


Abbildung 8.8: Phononische Zustandsdichten der Isolatormodelle für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  a) Modell ICD1, b) Modell IBD1 Die Zustandsdichte ist auf die Anzahl der phononischen Zustände in der *tetragonalen* Elementarzelle (33) normiert. Die Buchstaben kennzeichnen die Frequenzen der im Text diskutierten Moden.

re Dispersion. Die Aussagen die in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  über die Frequenzbereiche gemacht wurden, in denen die Schwingungen der einzelnen Ionen zu beobachten sind, gelten analog auch in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Hinzu kommen die Schwingungen der Ca-Ionen, deren Schwerpunkt im Bereich zwischen 4 und 8 THz liegt. Die größere Zustandsdichte im Bereich „negativer“ Frequenzen ist auf einen instabilen Zweig zurückzuführen, der in allen betrachteten Hochsymmetrie-Richtungen zu beobachten ist. Wie im Einschichter schwingen bei den instabilen Moden vor allem die O1- und O2-Ionen. Der Peak bei  $-2.8$  THz kann der niedrigeren der beiden Tilt-Moden am  $X$ -Punkt zugeordnet werden, Abb. 4.9b .

Den Strukturen im oberen Frequenzbereich des Phononspektrums lassen sich ähnlichen Moden wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  zuordnen. Beiden Breathing-Moden kommt ein hohes spektrales Gewicht zu, dadurch ist in der Zustandsdichte ein Doppelpeak zu beobachten, deren einzelne Spitzen mit den Frequenzen der Breathing-Moden übereinstimmen (C, symmetrische Breathing-Mode 19.052 THz, antisymmetrische Breathing-Mode 18.740 THz). Wie in metallischem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  wird das Phonospektrum von der Frequenz der höchsten  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ - und Z-Punkt begrenzt (B). Eine Signatur der  $\Delta/2$ -Moden ist kaum zu erkennen (D). Der mit E markierten Frequenz kann in Abb. 8.9a die höchste  $A_{2u}$ -Mode und die höchste  $A_{1g}$ -Mode am Z-Punkt zugeordnet werden, Abb. 6.20. An diese schließen sich jeweils die zweithöchsten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweigen an, Abb. 7.7b. Durch die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen im Modell MBD2 wird dieser Peak zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Dieser kann — analog zu  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  — den jeweils höchsten  $\Delta_1$ - und  $\Delta_3$ -Zweigen zugeordnet werden, die in der Mitte dieser Richtung nahezu dispersionslos verlaufen, Abb. 7.6d. Eine weitere Struktur an der sich der Einfluß der Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebene zeigt, ist der in Abb. 8.9a mit

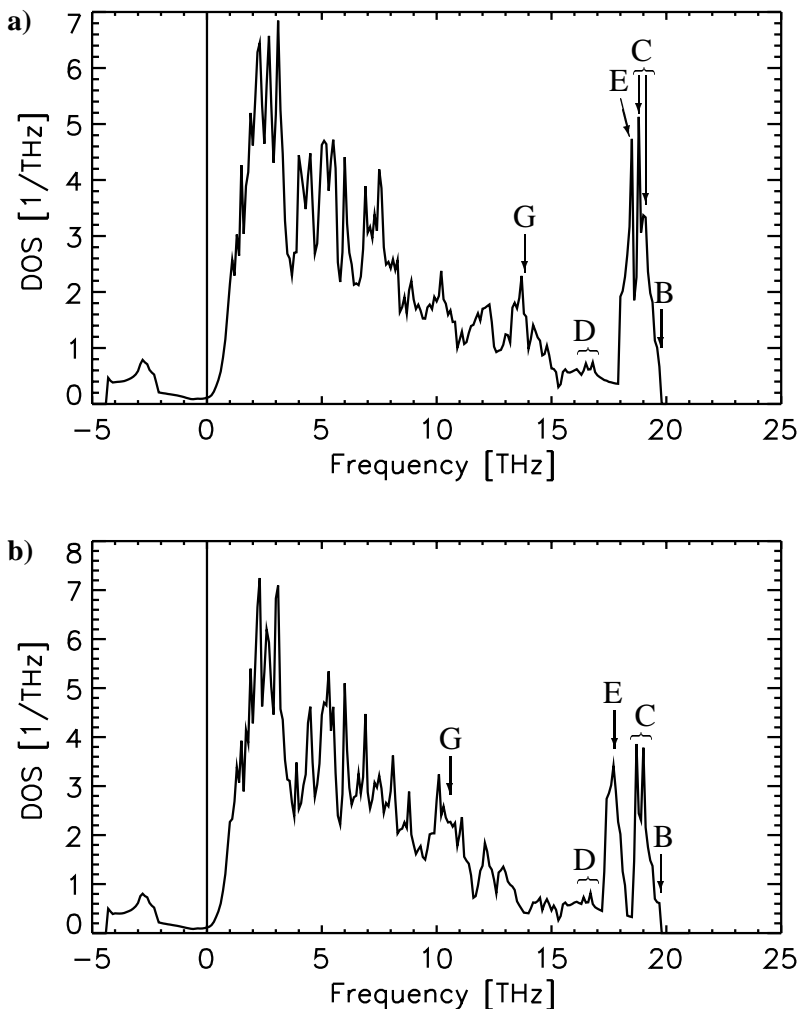


Abbildung 8.9: Phononische Zustandsdichten für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ; a) Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebene (Modell MCD1), b) Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO- und BiO-Ebenen (Modell MBD3). Die Zustandsdichte ist auf die Anzahl der phononischen Zustände in der tetragonalen Elementarzelle (45) normiert. Die Buchstaben kennzeichnen die Frequenzen der im Text diskutierten Moden.

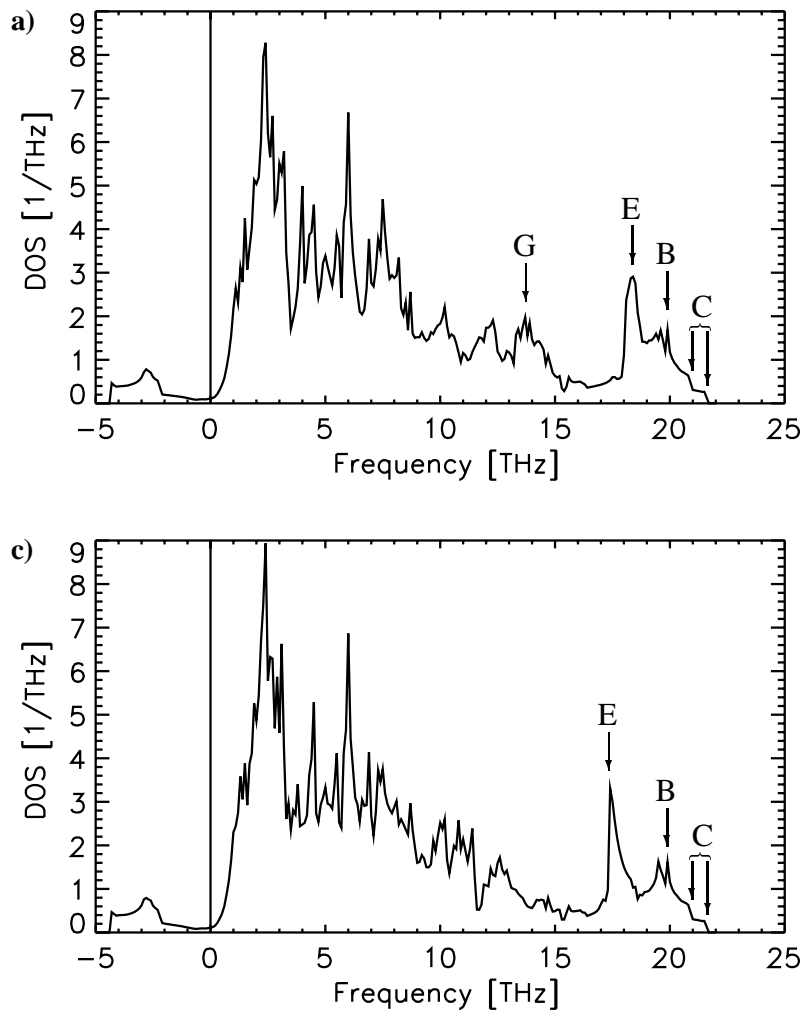


Abbildung 8.10: Phononische Zustandsdichten der Isolatormodelle für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  a) Modell ICD1, b) Modell IBD1. Die Zustandsdichte ist auf die Anzahl der phononischen Zustände in der *tetragonalen* Elementarzelle (45) normiert. Die Buchstaben kennzeichnen die Frequenzen der im Text diskutierten Moden.

G gekennzeichnete Peak, diesem kann im Modell MCD1 die zweithöchste  $A_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt zugeordnet werden, bei der die O3-Ionen parallel zur  $c$ -Achse schwingen. Wie im Einschichter wird diese Mode durch diese Ladungsfluktuations-Freiheitsgrade in den BiO-Ebenen stark renormiert, so daß im Modell MBD3 keine Struktur bei der Frequenz dieser Mode zu erkennen ist.

In den Zustandsdichten der verschiedenen Isolatormodelle, Abb. 8.10, sind unterhalb von 15 THz nur geringe Unterschiede gegenüber den entsprechenden Metallmodellen festzustellen. Wie in den bisher betrachteten HTSL sind auch in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  die für diese Materialklasse typischen Änderungen im Phononspektrum beim Übergang vom Metall zum Isolator zu beobachten. Durch die zwei Breathing-Moden wird das Phononspektrum nicht wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  mit einer steilen Kante, sondern von zwei kleinen Stufen, die diesen Moden zugeordnet werden können, begrenzt. Der mit B markierte Peak kann in beiden Isolatormodellen der höchsten  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt zu geordnet werden. Im Frequenzbereich oberhalb von 18.5 THz sind deutliche Unterschiede zwischen der Zustandsdichte des Metalls und der des Isolators zu beobachten. Diese sind eine Folge der in metallischem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  zu beobachtenden Phononanomlien, die in Kap. 7 diskutiert wurden. Wie in den Metallmodellen wird der mit E gekennzeichnete Peak durch Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebene zu niedrigeren Frequenzen verlagert wird. Der Peak bei 13.7 THz (G) im Modell ICD1 kann, nicht wie in den anderen Modellen, der zweithöchsten  $A_{2u}$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt zugeordnet werden. Dieser Peak resultiert aus dem Verlauf des vierthöchsten  $\Sigma_1$ -Zweiges, welcher in der Nähe des X-Punktes nahezu konstant verläuft, Abb. 6.19a. Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen führen zu einer deutlichen Veränderung der Dispersion dieses Zweiges, Abb. 6.19b, so daß die Zu-

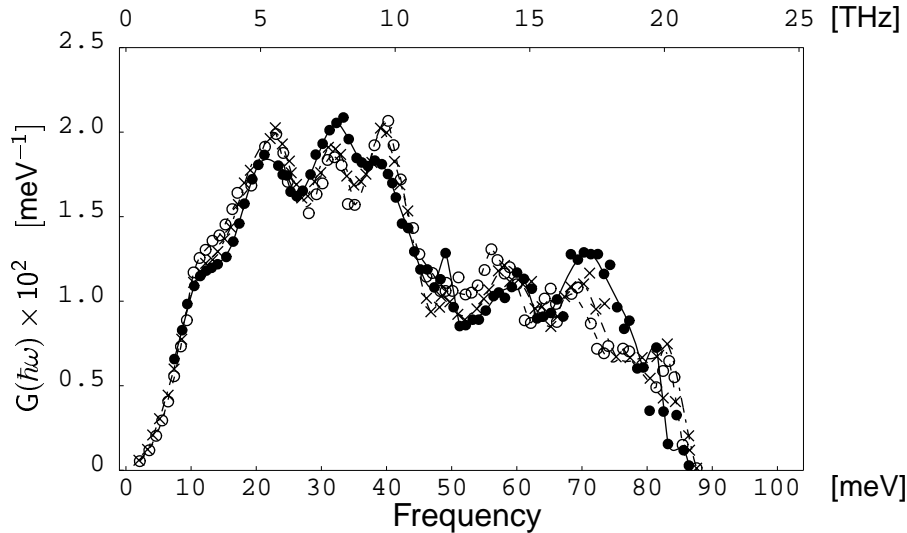


Abbildung 8.11: Generalisierte Zustandsdichte von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ , für  $x = 0$  (●—●);  $x = 0.6$  (○ - - ○) und  $x = 1$  (× - · - ×). [82]. Die Linien dienen der besseren Orientierung. Die generalisierte Zustandsdichte ist auf Eins normiert.

standsichte an dieser Stelle abnimmt.

Die hier vorgestellten Phononspektren der Bi-Kuprate zeigen beim Isolator-Metall-Übergang die gleichen Unterschiede, wie sie auch in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zu beobachten sind. Zum einen nimmt die Breite des Phononspektrums beim Übergang zum Metall ab, und es ist eine Verlagerung der Zustandsdichte im Bereich hoher Frequenzen zu beobachten, welche auf eine ausgeprägte Umverteilung von Phononmoden als Folge der Renormierung der stark an die Elektronen koppelnden hochfrequenten Sauerstoff-*bond-stretching*-Moden zurückzuführen ist. Daneben sind im Bereich mittleren und hoher Frequenzen Strukturen zu beobachten, die eine Folge der Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen sind. Hier sind in den Isolatoren und Metallen die gleiche charakteristischen Änderungen zu beobachten (Verlagerung der mit E und G markierten Peaks), wenn diese Freiheitsgrade in den Modellrechnungen zugelassen werden.

Abb. 8.11 zeigt durch inelastische Neutronenstreuung bestimmte generalisierte Zustandsdichten von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  für verschiedene Yttrium-Konzentrationen, d. h. für den Übergang vom Metall ( $x = 0$ ) zum Halbleiter ( $x = 1$ ). Diese stimmt qualitativ mit den berechneten Phononspektren überein. Die Zunahme der Breite des Spektrums beim Übergang vom Metall zum Halbleiter läßt darauf schließen, daß in metallischem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  Phononanomalien auftreten, wie sie in Kap. 7 diskutiert wurden. Der Peak bei ca. 17.5 THz kann der Breathing-Mode zugeordnet werden. Hier ist mit zunehmender Yttrium-Konzentration, d. h. beim Übergang vom Metall- zum Isolator, eine Verlagerung der Intensität zu höheren Frequenzen zu beobachten. [82]. Dieses Verhalten entspricht der Umverteilung der Zustandsdichte von der Breathing-Mode (C) im Metall zu den höchsten  $E_u$ -Moden am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt (B) im Isolator, dies zeigt der Vergleich der Zustandsdichten der Modelle MBD3 (Abb. 8.9b) und IBD1 (Abb. 8.10b). Nach Schalenmodellrechnungen kann der Peak der in der generalisierten Zustandsdichte bei ca. 14.5 THz zu beobachten ist O2-Schwingungen zugeordnet werden [82]. Dieser Peak verlagert sich beim Übergang zum Metall zu *höheren* Frequenzen. In den vorgestellten Rechnungen kann den axialen O2-Schwingungen der Peak im Frequenzbereich zwischen 17 und 18.5 THz zugeordnet werden (in den verschiedenen Abbildungen mit E gekennzeichnet), der ca. 2 THz höher liegt als in der generalisierten Zustandsdichte. Diese Abweichung zwischen Theorie

und Experiment dürfte ihre Ursache in dem verwendeten Referenzmodell haben. Der Bi-O2-Abstand ist in der hier betrachteten theoretischen Kristallstruktur mit  $1.82 \text{ \AA}$  ca. 20 % kleiner als der experimentelle Wert, woraus ein Überschätzen der kurzreichweitigen, repulsiven Kräfte zwischen Bi- und O2-Atomen folgt. Die experimentell beobachtete Verschiebung dieses Peaks zu höheren Frequenzen im Metall wird in den vorliegenden Modellen nicht reproduziert. Dieses deutet auf eine starke Abhängigkeit der elektronischen Struktur der Bi-Kuprate von der Yttrium-Dotierung hin, welche z. B. zu einer Veränderung der Bindungsverhältnisse führen könnte. Die im Vergleich zum Experiment im Frequenzbereich zwischen 10 und 13 THz reduzierte Zustandsdichte ist vermutlich wie bei  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  auf das Referenzmodell RE1 zurückzuführen. Weiterhin können mögliche Diskrepanzen im Spektrum zwischen Theorie und Experiment auf Überstrukturen zurückgeführt werden, die praktisch in allen Bi-Kupraten beobachtet werden, aber in den Modellrechnungen nicht berücksichtigt sind. Aus den hier angeführten Gründen ist es nicht daher möglich durch den Vergleich der berechneten mit den gemessenen Zustandsdichten Aussagen über die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen zu machen

Abschließend einige Anmerkungen, die verdeutlichen, welche Bedeutung eine geeignete Modellierung der Ladungsfluktuationenpolarisierbarkeit hat. Die meisten der hier vorgestellten Rechnungen wurden auf einem Rechner vom Typ COMPAQ Alphaserber ES40 67/500 durchgeführt. Die Berechnung der Ladungsfluktuationenpolarisierbarkeit gemäß Gl. (2.145) für ein relativ einfaches Tight-Bindung-Modell zur Beschreibung der CuO-Doppelebenen, analog dem welches in Ref. [69] zur Beschreibung der elektronischen Struktur der CuO-Doppelebenen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  betrachtet wurde, erfordert pro q-Punkt bereits eine Rechenzeit von 15 min. Um eine hinreichende Konvergenz der Zustandsdichteberechnungen zu erhalten ist über 125000 q-Punkte innerhalb der 1. Brillouin-Zone zu summieren. Hieraus ergibt sich eine Rechenzeit von  $3\frac{1}{2}$  Jahren, um die phononischen Zustandsdichten bei der Verwendung der ab-initio-Polarisierbarkeit zu bestimmen. Durch die Modellierung der Polarisierbarkeit, wie sie in Kap. 2.5 vorgestellt wurde, kann diese Rechenzeit auf  $2\frac{1}{2}$  Tage reduziert werden. D. h. erst durch eine geeignete Modellierung der Ladungsfluktuationenpolarisierbarkeit wird eine Berechnung phononischer Zustandsdichten mit vertretbarem Zeitaufwand ermöglicht.





# Kapitel 9

## Optische Phononen in den HTSL

Neben der inelastischen Neutronenstreuung liefern optische Untersuchungsmethoden (Infrarot- und Raman-Spektroskopie) wichtige Informationen über die Gitterdynamik der Hochtemperatur-Supraleiter. Diese Untersuchungen können bereits an relativ kleinen Einkristallen oder an dünnen Filmen vorgenommen werden. Optische Methoden liefern Informationen über das langwellige Verhalten des Festkörpers, d. h. über die Phononen am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone. Das Auflösungsvermögen dieser Methoden ist i. a. höher als das der Neutronen-Streuung, daher ergänzen sich beide Untersuchungsmethoden und es bietet sich eine weitere Möglichkeit die theoretischen Modelle zu überprüfen. Für die in diesem Kapitel diskutierten Ausreduktionen der Phononmoden in symmetrieangepaßte Anteile und die zugehörigen Auswahlregeln für die an die Phononen koppelnden Freiheitsgrade siehe Anh. C.

### 9.1 IR-aktive Phononen und dielektrische Eigenschaften

Bei der Infrarot-Spektroskopie, die Informationen über die transversal optischen Moden am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone liefert, sind die wichtigsten Verfahren die Reflexivitätsmessung und die Ellipsometrie. Ziel beider Verfahren, die kurz vorgestellt werden, ist die Bestimmung der makroskopischen, komplexen dielektrischen Funktion  $\varepsilon(\omega)$ . Bei der Reflexivitätsmessung wird das Licht nahezu senkrecht auf die Probe eingestrahlt und die Reflektivität  $R(\omega)$ , die als Verhältnis zwischen eingestrahelter  $I_{\text{ein}}$  und reflektierter  $I_{\text{ref}}(\omega)$  Lichtintensität definiert ist, bestimmt:

$$R(\omega) := \frac{I_{\text{ein}}}{I_{\text{ref}}(\omega)} = |r(\omega)|^2. \quad (9.1)$$

Über die Definition des Reflektionskoeffizienten (Annahme: Permeabilitätszahl  $\mu = 0$ )

$$r(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \quad (9.2)$$

und die Kramers-Kronig-Relationen

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} ds \frac{s \varepsilon_2(\omega)}{s^2 - \omega^2} \quad (9.3a)$$

und

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} ds \frac{s \varepsilon_1(\omega)}{s^2 - \omega^2} \quad (9.3b)$$

kann die komplexe dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega). \quad (9.4)$$

bestimmt werden. In den Gln. 9.3a und 9.3b bezeichnet  $\mathcal{P}$  den Cauchyschen Hauptwert des Integrals. Das zweite Verfahren der Infrarot-Spektroskopie ist die Ellipsometrie. Bei dieser Methode fällt das Licht nahezu streifend auf die Probe, und es wird das Verhältnis der Fresnel'sche Reflexionskoeffizienten  $\tilde{r}_s(\omega, \phi)$  und  $\tilde{r}_p(\omega, \phi)$  für  $s$ - und  $p$ -polarisiertes Licht bestimmt [95, 96]:<sup>1</sup>

$$\tilde{\rho}(\omega, \phi) = \frac{\tilde{r}_p(\omega, \phi)}{\tilde{r}_s(\omega, \phi)}. \quad (9.5)$$

$\phi$  ist der Einfallswinkel des eingestrahlteten Lichts. Hieraus kann ebenfalls die dielektrische Funktion ermittelt werden:

$$\varepsilon(\omega) = \left( \frac{1 - \tilde{\rho}(\omega, \phi)}{1 + \tilde{\rho}(\omega, \phi)} \right)^2 \tan^2 \phi \sin^2 \phi + \sin^2 \phi. \quad (9.6)$$

Ist die dielektrische Funktion bekannt, lassen sich die dielektrischen Größen durch einen Fit an ein Lorentz-Drude-Modell bestimmen [97]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{\sigma=4}^{3s} \frac{\Omega(\sigma)}{\omega_D^2(\sigma) - \omega^2 - i\Gamma_{\sigma}\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\Gamma_D\omega}. \quad (9.7)$$

Der erste Summand ist die makroskopische hochfrequente dielektrische Konstante. Die Summe stellt den niederfrequenten phononischen Anteil zur dielektrischen Funktion dar. Dabei sind die  $\omega_D$  die Dispersionsfrequenzen, die bei den hier untersuchten Substanzen mit den TO-Frequenzen am  $\Gamma$ -Punkt übereinstimmen. (Wie in Anh. A.4 gezeigt wird gilt dies für orthorhombische Kristalle.) Die  $\Omega(\sigma)$  sind die Oszillatorstärken und die  $\Gamma_{\sigma}$  die Dämpfungen der Phononen. Diese beiden Terme dominieren bei Isolatoren die dielektrische Funktion. In Metallen spielt der letzte Summand, der elektronische Anteil der dielektrischen Funktion, für niedrige Frequenzen  $\omega$  die dominierende Rolle. Es bedeuten  $\omega_p$  die Drude-Plasma-Frequenz und  $\Gamma_D$  ist die Dämpfung. In Kap. 1.4 wurde gezeigt, daß bei Vernachlässigung der Dämpfung für die Komponenten des dielektrischen Tensors eines Isolators gilt:

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon_{\infty,ij} + \sum_{\sigma=4}^{3s} \frac{\Omega_{ij}(\sigma)}{\omega_D^2(\sigma) - \omega^2} = \varepsilon_{\infty,ij} + \sum_{\sigma=4}^{3s} \frac{S_{ij}(\sigma) \omega_D^2(\sigma)}{\omega_D^2(\sigma) - \omega^2}. \quad (9.8)$$

Der Spezialfall  $\varepsilon_{ij}(\omega = 0)$  wird als statischer dielektrischer Tensor  $\varepsilon_0$  bezeichnet:

$$\varepsilon_{0,ij} := \varepsilon_{ij}(\omega = 0) = \varepsilon_{\infty,ij} + \sum_{\sigma=4}^{3s} \frac{\Omega_{ij}(\sigma)}{\omega_D^2(\sigma)} = \varepsilon_{\infty,ij} + \sum_{\sigma=4}^{3s} S_{ij}(\sigma). \quad (9.9)$$

<sup>1</sup>Bei  $s$ -polarisiertem Licht steht die elektrische Feldkomponente senkrecht zur Einfallsebene, bei  $p$ -polarisiertem Licht parallel zur Einfallsebene, die durch den Normalenvektor der Oberfläche und der Ausbreitungsrichtung des Lichtstrahles aufgespannt wird.

Diese Größen können experimentell durch eine entsprechende Orientierung des einfallenden Lichtstrahles bezüglich der kristallographischen Achsen mit Hilfe von Gl. (9.7) bestimmt werden.

Die Berechnung der makroskopischen (longitudinalen) dielektrischen Konstanten  $\varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}})$  im Konzept der adiabatischen Dichtefreiheitsgrade ist in Anh. A.2 dargestellt.  $\varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}})$  ist richtungsabhängig und durch die Projektion

$$\varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}}) = \hat{\mathbf{q}} \varepsilon_\infty \hat{\mathbf{q}} \quad (9.10)$$

gegeben. Für Kristalle mit orthorhombischer oder höhere Symmetrie können die Komponenten dieser Tensors nach Gl. (A.38) über die Beziehung

$$\varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}}) := \varepsilon_{\infty,ii} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left( 1 - \frac{4\pi}{V_Z (\eta \hat{\mathbf{q}}_i)^2} \chi_0(\eta \hat{\mathbf{q}}_i) \right)^{-1} \quad (9.11)$$

mit

$$\chi_0(\mathbf{q}) := \boldsymbol{\rho}_0^T(\mathbf{q}) \mathbf{C}(\mathbf{q})^{-1} \boldsymbol{\rho}_0(\mathbf{q}) \quad (9.12)$$

bestimmt werden. Dabei ist  $\hat{\mathbf{q}}_i$  der Einheitsvektor der  $i$ -ten kartesischen Richtung,  $\boldsymbol{\rho}_0(\mathbf{q})$  ist der Vektor bezüglich der Freiheitsgrade  $\kappa$  der Fouriertransformierten der Formfaktoren und die Matrix  $\mathbf{C}(\mathbf{q})$  beschreibt die Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung. Der Grenzübergang in Gl. (9.11) kann numerisch nicht exakt ausgeführt werden, stattdessen wird dieser Ausdruck für ein festes  $\eta = 0.01 \frac{2\pi}{a_i}$  ausgewertet. Dies erklärt die geringen Unterschiede, die z. B. in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bei der  $zz$ -Komponente von  $\varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}})$  bzw.  $\varepsilon_0(\hat{\mathbf{q}})$  zwischen den Modellen RE1 und I2, Tab. 9.4 zu beobachten sind. Diese müssen bei einer exakten Ausführung des Grenzüberganges in Gl. (9.11) übereinstimmen, da die Ladungsfluktationsfreiheitsgrade in den CuO-Ebenen nicht an die  $z$ -polarisierten Phononen koppeln. In kompakter Schreibweise gilt nach Gl. (9.9) für die  $zz$ -Komponenten des dielektrischen Tensors in den Modelle RE1 und IS1 (Die Größe  $S_{zz}$  steht dabei für die Summe über die entsprechenden Oszillatorstärken  $S_{zz}(\sigma)$ ):

$$\varepsilon_{0,zz}^{\text{RE1}} = 1 + S_{zz}^{\text{RE1}} \quad (9.13)$$

und

$$\varepsilon_{0,zz}^{\text{IS1}} = \varepsilon_{\infty,zz}^{\text{IS1}} + S_{zz}^{\text{IS1}} = \varepsilon_{\infty,zz}^{\text{IS1}} + S_{zz}^{\text{RE1}} = (\varepsilon_{\infty,zz}^{\text{IS1}} - 1) + \varepsilon_{0,zz}^{\text{RE1}} \quad (9.14)$$

Die Gleichheit von  $S_{zz}^{\text{IS1}}$  und  $S_{zz}^{\text{RE1}}$  folgt daraus, daß die Ladungsfluktationsfreiheitsgrade im Modell IS1 nicht an die  $z$ -polarisierten Phononen koppeln. In diesem Modell ist streng zweidimensionale elektronische Struktur angenommen worden, so daß für die Elemente der Polarisierbarkeitsmatrix unabhängig von der  $q_z$ -Komponente des Wellenvektors sind. Insbesondere gilt für  $\mathbf{q}$ -Vektoren parallel zur  $\Lambda$ -Richtung ( $\mathbf{q} \sim (0, 0, 1)$ ) [15]:

$$\Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}|\Lambda) = \Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0). \quad (9.15)$$

In Isolatoren gilt:

$$\Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \mathcal{O}(q^2) \quad (9.16)$$

Zusammenfassen dieser beiden Gleichungen liefert für die Polarisierbarkeit eines Isolators mit zweidimensionaler elektronischer Struktur:

$$\Pi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}|\Lambda) \equiv 0. \quad (9.17)$$

Nach Gl. (2.134) gilt damit im Modell IS2:

$$\mathbf{C}^{-1}(\mathbf{q}||\Lambda) = 0, \quad (9.18)$$

und nach den Gln. (9.11) und (9.12):

$$\varepsilon_{\infty,zz}^{\text{IS1}} = 1. \quad (9.19)$$

Gl. (9.14) vereinfacht sich damit zu:

$$\varepsilon_{0,zz}^{\text{IS1}} = \varepsilon_{0,zz}^{\text{RE1}}. \quad (9.20)$$

Damit ist gezeigt, daß die  $zz$ -Komponenten der dielektrischen Konstanten in den Modellen RE1 und IS1 übereinstimmen müssen. Entsprechende numerische Ungenauigkeiten sind auch bei der Berechnung der transversalen Ladungstensoren zu erwarten, bei deren Berechnung ebenfalls ein Grenzübergang durchzuführen ist, und in die die Werte der dielektrischen Konstanten eingehen

In tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist bei den infrarot-aktiven Phononen zwischen zwei Polarisationsrichtungen zu unterscheiden. Zum einen sind die parallel zur  $c$ -Achse polarisierten  $A_{2u}$ -Phononen zu betrachten und als zweites die parallel zur  $ab$ -Ebene polarisierten  $E_u$ -Phononen. Die Auslenkungsmuster der transversalen und longitudinalen Phononen dieser irreduziblen Darstellungen sind in den Abb. 9.1 und 9.2 für das Isolatormodell ID1 dargestellt. Zuerst werden die axial polarisierten  $A_{2u}$ -Moden betrachtet. Tab. 9.1 zeigt den Vergleich der TO-Frequenzen dieser Moden mit verschiedenen experimentellen Resultaten. Diese Zusammenstellung zeigt z. Z. widersprüchliche Ergebnisse für die drei möglichen  $A_{2u}$ -Moden. Werden die Frequenzen für  $A_{2u}^{\text{TO}}(1)$  und  $A_{2u}^{\text{TO}}(2)$  in den Referenzen [97] und [100] außer Acht gelassen, so ist eine gute Übereinstimmung der berechneten Frequenzen mit den verbleibenden experimentellen Daten festzustellen. Wie Abb. 9.1 weiter zu entnehmen ist, zeigt die tiefste  $A_{2u}^{\text{TO}}(1)$ -Mode eine sehr kleine LO-TO-Aufspaltung und eine damit verbundene geringe Oszillatorstärke, Tab. 9.3. Dies kann der Grund dafür sein, daß durch Infrarot-Spektroskopie die Frequenz dieser Mode nicht bestimmt werden kann [95]. Daher ist es wahrscheinlich, das es sich bei

Quelle		$A_{2u}^{\text{TO}}(1)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(2)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(3)$
Ref. [73]	IR	5.19	7.28	15.26
Ref. [95]	IR		7.49	14.72
Ref. [97]	IR	7.25	10.25	15.02
Ref. [98]	Ntr	4.38	7.43	14.78
Ref. [99]	IR		7.25	14.81
Ref. [100]	IR	7.01	10.40	14.75
Ref. [79] Mod. I		5.15	8.48	14.44
RE1		5.63	10.09	18.36
ID1		5.16	8.47	14.44

Tabelle 9.1: Frequenzen der transversalen  $A_{2u}$ -Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in THz. Bei den experimentellen Referenzen ist zusätzlich die Meßmethode angeben: IR: Infrarot-Spektroskopie, Ntr: inelastische Neutronenstreuung, Mod. I: Modellrechnung, siehe Text.

Quelle		$E_u^{\text{TO}}(1)$	$E_u^{\text{TO}}(2)$	$E_u^{\text{TO}}(3)$	$E_u^{\text{TO}}(4)$
Exp. 1	Ntr	3.60	5.10	10.49	20.39
Exp. 2	IR	3.96		10.74	20.00
Exp. 3	IR	4.35		10.79	20.84
Ref. [79] Mod. I		2.81	5.45	10.29	19.65
RE1		3.49	5.44	10.53	19.79
ID1		3.50	5.45	10.54	19.79

Tabelle 9.2: Frequenzen in THz der transversalen  $E_u$ -Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die experimentellen Daten stammen alle aus Ref. [101]. Bei der Angabe der Meßmethoden wurden dieselben Abkürzungen wie in Tab. 9.1 verwendet.

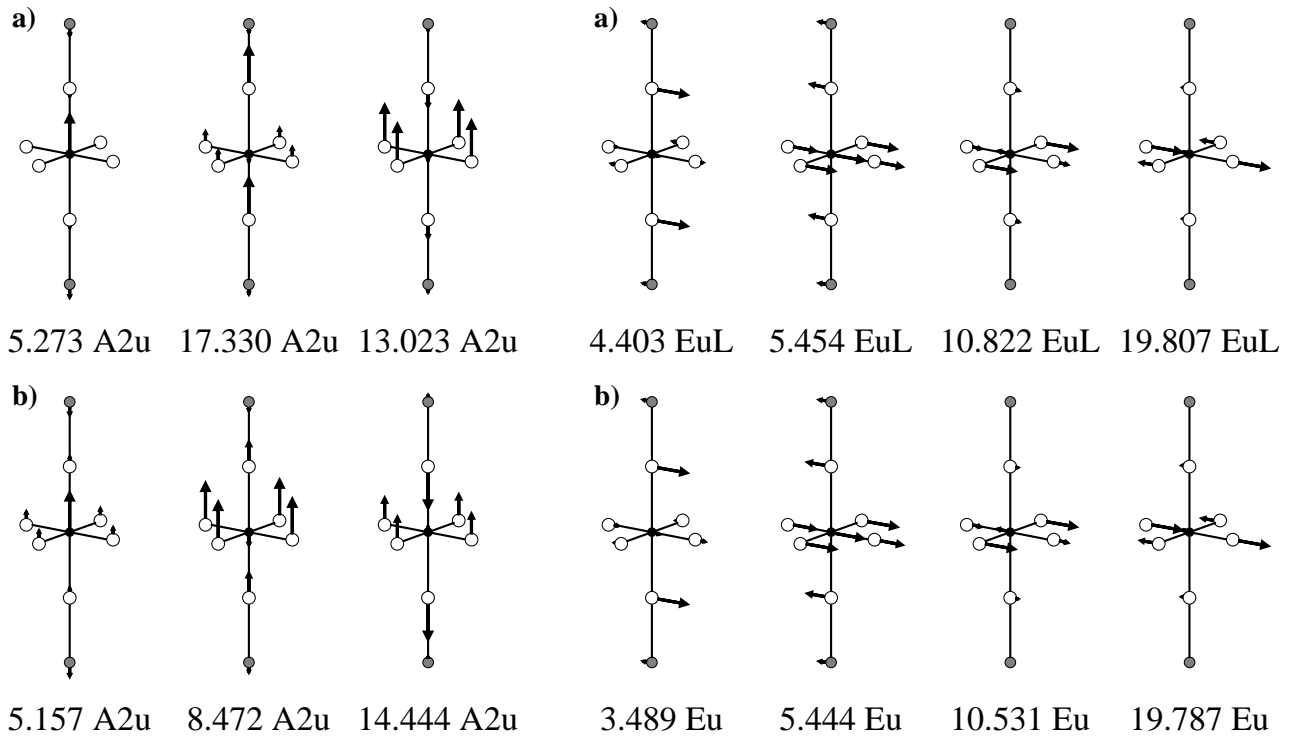


Abbildung 9.1: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) der optischen  $A_{2u}$ -Phononen in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Modells ID1): a) longitudinale Moden ( $\mathbf{q} = (0, 0, 0.005 \frac{2\pi}{c})$ ), b) transversale Moden ( $\mathbf{q} = (0.005 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ )

Abbildung 9.2: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) der optischen  $E_u$ -Phononen in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Modell ID1) : a) longitudinale Moden ( $\mathbf{q} = (0.005 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ), b) transversale Moden ( $\mathbf{q} = (0, 0, 0.005 \frac{2\pi}{c})$ )

den in [97] und [100] angegebenen Frequenzen von 10.25 bzw. 10.04 THz nicht um  $A_{2u}$ -Moden von tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  handelt [79]. Diese Frequenzen lassen sich einer infrarot-aktiven Mode in der orthorhombischen Tieftemperaturphase von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zuordnen, wie im folgenden noch gezeigt wird. Bei dem Modell Mod I in Ref. [79] werden zusätzlich zu den  $z$ -polarisierten Dipolen solche betrachtet, die parallel zur  $xy$ -Ebene polarisiert sind.

Die größte LO-TO-Aufspaltung zeigt die zweite  $A_{2u}^{\text{TO}}(2)$ -Mode, bei der die Kationen kohärent gegen

Quelle		$A_{2u}^{\text{TO}}(1)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(2)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(3)$	$E_u^{\text{TO}}(1)$	$E_u^{\text{TO}}(2)$	$E_u^{\text{TO}}(3)$	$E_u^{\text{TO}}(4)$
RE1	$\Omega(\sigma)$	6.225	283.012	0.649	156.207	1.706	116.866	15.107
	$S(\sigma)$	0.196	2.778	0.002	12.832	0.058	1.054	0.039
ID2	$\Omega(\sigma)$	11.172	306.675	50.113	156.323	1.702	116.806	15.093
	$S(\sigma)$	0.420	4.262	0.240	12.842	0.057	1.053	0.039
Ref. [79] (Mod. I)	$\Omega(\sigma)$	11.172	306.668	50.112	199.405	1.711	124.639	12.039
	$S(\sigma)$	0.420	4.272	0.240	25.171	0.058	1.179	0.031

Tabelle 9.3: Oszillatorstärken  $\Omega(\sigma)$  (in  $\text{THz}^2$ ) und  $S(\sigma)$  der IR-aktiven Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die Moden sind entsprechend den Tab. 9.1 und 9.2 nach aufsteigender TO-Frequenz sortiert. In der Modellrechnung in Ref. [79] sind zusätzlich  $xy$ -polarisierte Dipole berücksichtigt.

Modell	$\epsilon_\infty$			$\epsilon_0$		
	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{zz}$	$\bar{\epsilon}$	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{zz}$	$\bar{\epsilon}$
RE1	1.0	1.0	1.0	15.01	3.97	15.84
I2	6.33	1.01	4.56	20.33	3.98	14.88
ID1	6.33	1.93	4.87	20.32	6.86	15.84
Ref. [79] (Mod. I)	6.69	1.93	5.11	33.20	6.86	24.42

Tabelle 9.4: Dielektrische Konstanten in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Aus der Kristallsymmetrie folgt:  $\epsilon_{yy} = \epsilon_{xx}$ . Es ist zusätzlich der Mittelwert der dielektrischen Konstanten angegeben  $\bar{\epsilon} := \frac{1}{3}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})$ .

die Anionen schwingen (Abb. 9.1), und so ein großes Dipolmoment parallel zur  $c$ -Achse erzeugen; daher wird diese Mode auch als „ferroelektrische Mode“ bezeichnet. Mit dieser Mode ist eine große Oszillatorstärke verbunden, die den Hauptbeitrag zur statischen dielektrischen Konstanten  $\epsilon_0$  parallel zur  $c$ -Richtung liefert, Tab. 9.3 und 9.4.

Bei den parallel zur  $ab$ -Ebene polarisierten  $E_u$ -Moden zeigt nur die niedrigste Mode  $E_u^{\text{TO}}(1)$  eine signifikante LO-TO-Aufspaltung, Abb. 9.2. Die berechneten transversalen Frequenzen zeigen eine ähnlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wie die  $A_{2u}$ -Moden. Die Betrachtung der Oszillatorstärken ergibt, daß allein die niedrigste Mode den optischen Response parallel zur  $ab$ -Ebene bestimmt und den Hauptbeitrag zur statischen dielektrischen Konstanten liefert.

In Tab. 9.4 sind die dielektrischen Konstanten verschiedener Modellrechnungen zusammengestellt. Der Vergleich dieser Daten ermöglicht es, den Einfluß der verschiedenen adiabatischen Dichtefreiheitsgrade auf den optischen Response zu untersuchen. Wie im Modell ID1 wird auch in den anderen in Tab. 9.4 aufgeführten Modellrechnungen die statische dielektrische Konstante parallel zur  $c$ -Richtung von der ferroelektrischen Moden dominiert; parallel zur  $ab$ -Ebene liefert in allen Modellen die tiefste  $E_u$ -Mode den dominierenden Beitrag. Der Vergleich dieser Daten zeigt, daß der hochfrequente optische Response ( $\epsilon_\infty$ ) parallel zur  $ab$ -Ebene von den Ladungfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen bestimmt wird. Die Berücksichtigung von parallel zu dieser Ebene polarisierten Dipolfreiheitsgraden, wie in Ref. [79], hat nur einen geringen Einfluß auf die hochfrequente dielektrische Konstante, der optische Response wird dagegen sehr wohl von diesen Freiheitsgraden beeinflusst.  $\epsilon_\infty$  zeigt deutlich den Unterschied der HTSL zu klassischen Ionenkristallen, bei denen Dipolfreiheitsgrade den dominierenden Screening-Prozeß darstellen [102].  $z$ -polarisierte Dipolfreiheitsgrade bestimmen dagegen den optischen Response parallel zur  $c$ -Achse. D. h. in der Richtung in der die Bindungen hauptsächlich ionischen Charakter haben. Damit spiegeln sich die stark anisotropen Bindungsverhältnisse in den HTSL auch in den dielektrischen Eigenschaften wider. In Tab. 9.5 sind die

Modell	I2			ID1	
Ion	$Z_\alpha^{\text{ion}}$	$Z_{\alpha,xx}^T$	$Z_{\alpha,zz}^T$	$Z_{\alpha,xx}^T$	$Z_{\alpha,zz}^T$
La	2.28	2.283	2.280	2.281	2.807
Cu	1.22	1.216	1.220	1.220	0.863
$O_{xy}$	-1.42	-1.416	-1.420	-1.420	-1.456
$O_z$	-1.47	-1.475	-1.470	-1.471	-1.783

Tabelle 9.5: Transversale Ladungen in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

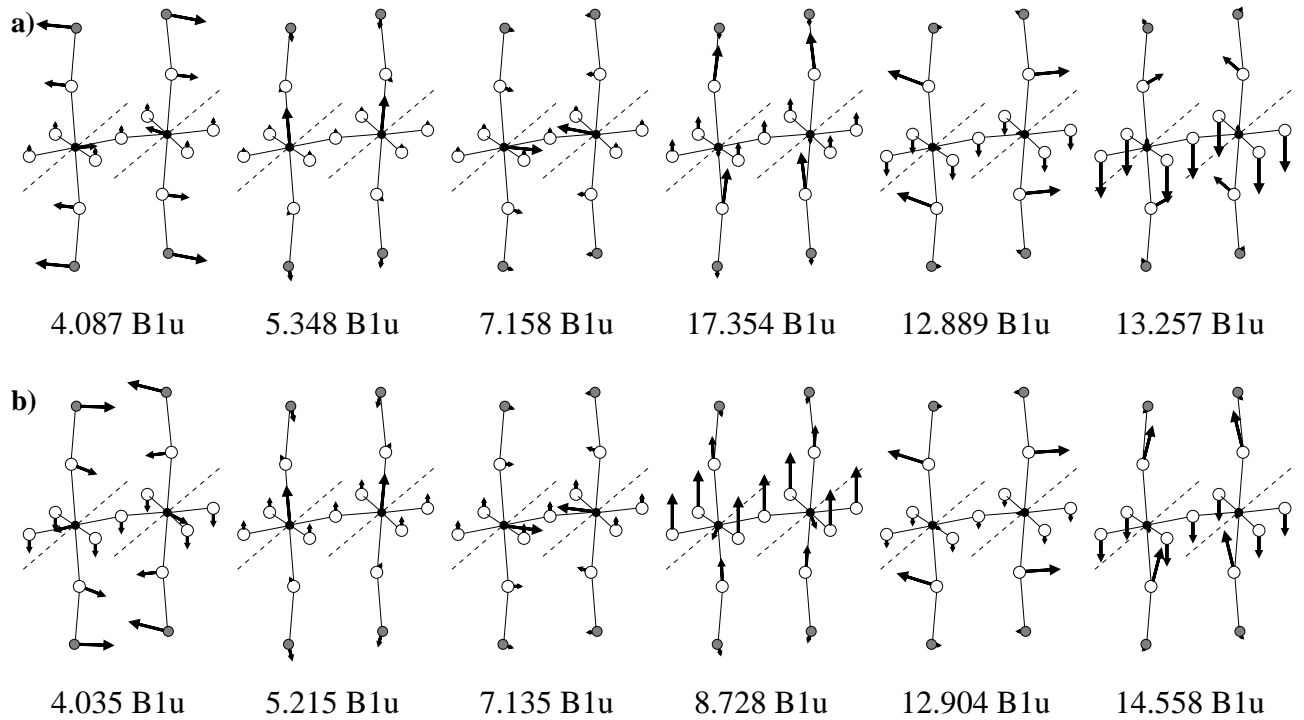


Abbildung 9.3: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) der  $B_{1u}$ -Phononen in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Modell ID1). a) longitudinale Moden  $\mathbf{q} = (0, 0, 0.005 \frac{2\pi}{c})$ , b) transversale Moden ( $\mathbf{q} = (0, 0.005 \frac{2\pi}{b}, 0)$ ). Die gestrichelte Linie gibt die Achse an, um die die  $\text{CuO}$ -Oktaeder in der orthorhombischen Phase gegenüber der tetragonalen Struktur verkippt sind (Tilt-Achse). Diese liegt parallel zur kristallographischen  $b$ -Achse.

Komponenten der transversalen Ladungstensen und zum Vergleich die zur Berechnung der Gitterdynamik verwendeten effektiven statischen Ionenladungen zusammengestellt. Die Unterschiede zwischen diesen Größen sind auf die elektronischen Polarisationsprozesse (Ladungs- und Dipolfuktuationen) zurückzuführen, die durch die Auslenkungen der Ionen hervorgerufen werden. Die  $xx$ - und  $yy$ -Komponenten dieser Tensen stehen mit den  $E_u$ -Phononen in Verbindung. Diese Phononen bleiben aufgrund der Kristallsymmetrie von den hier betrachteten adiabatischen Dichtefreiheitsgraden (Ladungsfuktuationen,  $z$ -polarisierte Dipole) unbeeinflusst, so daß die Größen  $Z_{\alpha,xx}^T = Z_{\alpha,yy}^T$  mit den statischen Ionenladungen übereinstimmen. Bei den  $zz$ -Komponenten der transversalen Ladungstensen sind Unterschiede zu den Ionenladungen festzustellen, die auf die Kopplung der  $A_{2u}$ -Phononen an die  $z$ -polarisierten Dipolfreiheitsgrade zurückzuführen sind.

Durch den Phasenübergang in die orthorhombische Kristallstruktur erhöht sich die Zahl der optischen Phononen in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Weiterhin ist in der Tieftemperaturphase die Entartung der senkrecht zur  $c$ -Achse polarisierten optischen Phononen aufgehoben. Abb. 9.3 zeigt die Auslenkungsmuster der hauptsächlich parallel zur  $c$ -Achse polarisierten  $B_{1u}$ -Moden, die den  $A_{2u}$ -Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  entsprechen. Der Vergleich mit Abb. 9.1 zeigt für die drei Moden, bei denen alle Ionen im wesentlichen in  $c$ -Richtung schwingen, nur geringe Unterschiede der Auslenkungsmuster gegenüber den  $A_{2u}$ -Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Dieses gilt auch für die Frequenzen dieser Moden. Der Vergleich mit experimentellen Daten zeigt nur bei der zweiten Mode etwas größere Abweichungen. Bei den übrigen Moden schwingen die Ionen nahezu parallel zur  $ab$ -Ebene. Diese Auslenkungsmuster erklären die extrem kleinen Oszillatorstärken, die mit diesen Moden verbunden sind, Tab. 9.8.

Die vorliegenden Resultate zeigen auch, daß die in den Ref. [97] und [100] angegebenen experimen-

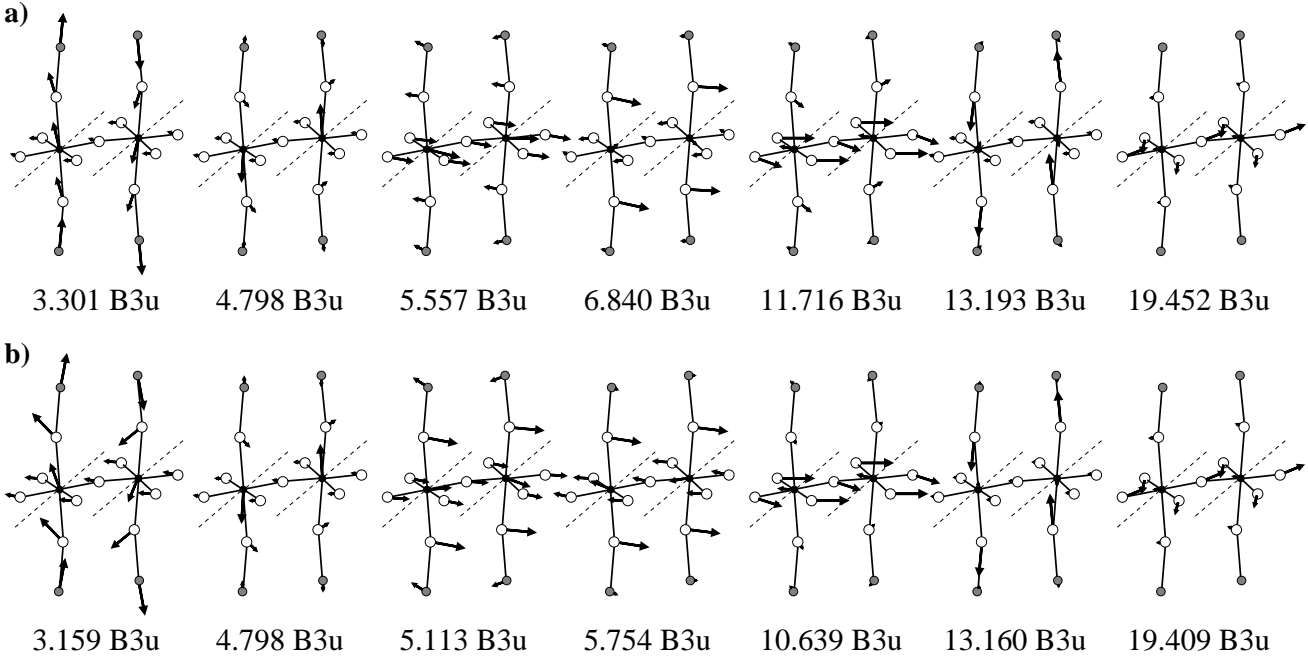


Abbildung 9.4: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) der  $B_{3u}$ -Phononen des Modells ID1 in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . a) longitudinale Moden ( $\mathbf{q} = (0.005 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ), b) transversale Moden ( $\mathbf{q} = (0, 0, 0.005 \frac{2\pi}{c})$ ). Die gestrichelte Linie kennzeichnet wie in Abb. 9.3 die Tilt-Achse.

telle Frequenz von 10.25 bzw. 10.40 THz für die transversalen  $A_{2u}$ -Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  wahrscheinlich einer  $B_{1u}$ -Moden in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zuzuordnen ist.

Die hauptsächlich senkrecht zur  $c$ -Achse polarisierten  $B_{2u}$ - und  $B_{3u}$ -Moden entsprechen den  $E_u$ -Moden in der Hochtemperaturphase. In der orthorhombischen Struktur sind zwischen den  $B_{2u}$ -Phononen, bei denen die Ionen vorwiegend parallel zur Tilt-Achse ( $b(\hat{=}y)$ -Richtung) schwingen, und den  $B_{3u}$ -Moden, deren Polarisationsrichtung parallel zur „gewellten“ Richtung ( $a(\hat{=}x)$ -Richtung) liegt zu unterscheiden. Bei den parallel zur  $a$ -Achse polarisierten  $B_{3u}$ -Phononen sind zwar nur geringe Renormierungen der Frequenzen durch den strukturellen Phasenübergang zu beobachten, allerdings ändern sich die Auslenkungsmuster gegenüber der Hochtemperaturphase teilweise so stark (vgl. Abb. 9.4 und Abb. 9.2), daß sich zum Teil deutliche Unterschiede in den Oszillatorstärken ergeben, wie ein Vergleich der Tab. 9.3 und 9.8 zeigt. Dieses führt zu entsprechenden Unterschieden der statischen

Quelle		$B_{1u}(1)$	$B_{1u}(2)$	$B_{1u}(3)$	$B_{1u}(4)$	$B_{1u}(5)$	$B_{1u}(6)$
Ref. [98]	Ntr	3.90	4.38	7.43	9.38	10.79	14.78
Ref. [95]	IR			7.49	9.35	10.55	14.72
Ref. [73]	IR		5.19	7.28	9.44	10.25	15.26
Ref. [100]	IR	3.87		7.01	9.43	10.39	14.75
RE1		4.14	5.63	7.94	10.16	14.47	18.40
ID1		4.04	5.22	7.14	8.73	12.90	14.56

Tabelle 9.6: Frequenzen (in THz) der transversalen  $B_{1u}$ -Moden in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Bei den experimentellen Referenzen ist die Meßmethode angegeben: Ntr: inelastische Neutronenstreuung, IR: Infrarotspektroskopie.



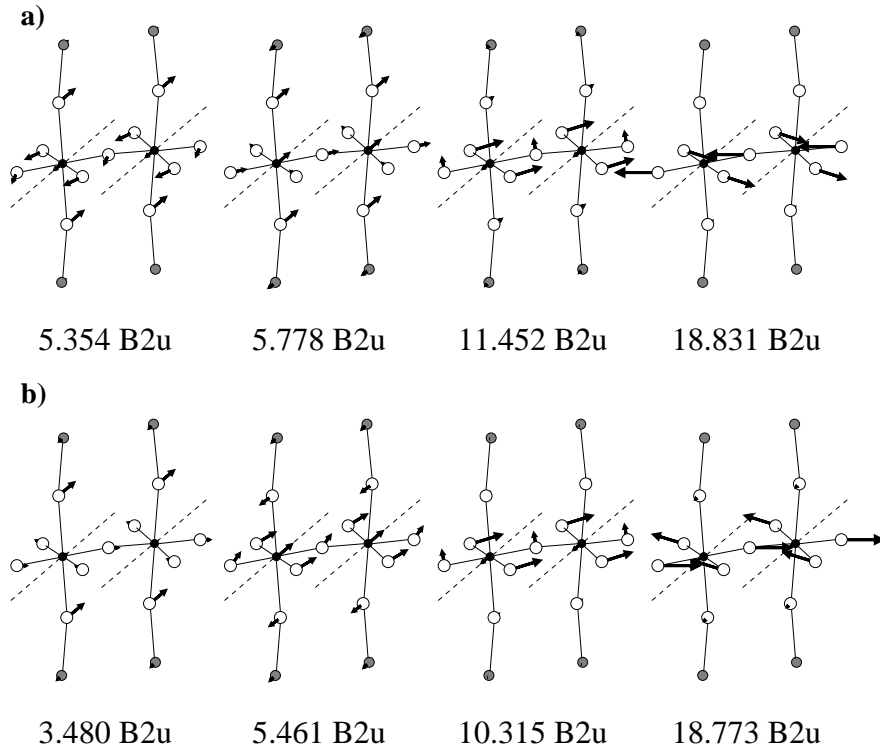


Abbildung 9.5: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) der  $B_{2u}$ -Phononen des Modells ID1 für orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . a) longitudinale Moden ( $\mathbf{q} = (0, 0.005 \frac{2\pi}{b}, 0)$ ), b) transversale Moden ( $\mathbf{q} = (0.005 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ).

dielektrischen Konstanten parallel zur  $x$ -Richtung, Tab. 9.10 und 9.4.

Die vorwiegend parallel zur  $b$ -Achse polarisierten  $B_{2u}$ -Phononen können mit den  $E_u$ -Phononen in der Hochtemperaturphase in Verbindung gebracht werden. Der strukturellen Phasenübergang führt nur bei der höchsten dieser Moden zu einer Renormierung der Frequenz von ca. 1 THz, Abb. 9.2 und 9.5. Bei den anderen  $B_{2u}$ -Moden sind nur geringe Frequenzunterschiede zu den entsprechenden  $E_u$ -Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zu beobachten. Die Oszillatorstärken dieser Moden stimmen mit den entsprechenden Werten für die  $E_u$ -Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  überein, so daß für diese Ausbreitungsrichtung der strukturelle Phasenübergang keinerlei Auswirkungen auf die dielektrischen

Quelle		$B_{2u}(1)$	$B_{2u}(2)$	$B_{2u}(3)$	$B_{2u}(4)$			
Ref. [73]	IR	3.39	5.61	10.58	20.60			
RE1 / ID1		3.48	5.46	10.32	18.77			
		$B_{3u}(1)$	$B_{3u}(2)$	$B_{3u}(3)$	$B_{3u}(4)$	$B_{3u}(5)$	$B_{3u}(6)$	$B_{3u}(7)$
Ref. [73]	IR	4.20	5.01	5.61	8.39	10.91	11.99	20.60
RE1		3.66	5.71	5.15	5.74	10.65	14.05	19.44
ID1		3.16	4.80	5.11	5.75	10.64	13.16	19.41

Tabelle 9.7: Frequenzen (in THz) der transversalen  $B_{2u}$ - und  $B_{3u}$ -Moden in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die experimentellen Daten wurden durch Infrarot-Spektroskopie bestimmt. Die Zuordnung der in den Modellen RE1 und ID1 berechneten Frequenzen erfolgt anhand der Auslenkungsmuster.

Modell		$B_{1u}(1)$	$B_{1u}(2)$	$B_{1u}(3)$	$B_{1u}(4)$	$B_{1u}(5)$	$B_{1u}(6)$	
RE1	$\Omega(\sigma)$	2.636	5.963	0.093	278.713	3.718	0.429	
	$S(\sigma)$	0.154	0.185	0.001	2.700	0.020	0.001	
I2	$\Omega(\sigma)$	2.430	6.240	0.012	277.562	4.590	0.472	
	$S(\sigma)$	0.149	0.195	0.000	2.692	0.027	0.001	
ID1	$\Omega(\sigma)$	4.550	11.791	4.036	302.431	0.811	44.352	
	$S(\sigma)$	0.280	0.434	0.079	3.970	0.005	0.209	
		$B_{2u}(1)$	$B_{2u}(2)$	$B_{2u}(3)$	$B_{2u}(4)$			
RE1	$\Omega(\sigma)$	156.589	1.940	121.714	11.299			
	$S(\sigma)$	12.932	0.065	1.144	0.032			
I2	$\Omega(\sigma)$	156.662	1.947	121.665	11.291			
	$S(\sigma)$	12.938	0.065	1.143	0.032			
ID1	$\Omega(\sigma)$	156.647	1.948	121.682	11.293			
	$S(\sigma)$	12.937	0.065	1.144	0.032			
		$B_{3u}(1)$	$B_{3u}(2)$	$B_{3u}(3)$	$B_{3u}(4)$	$B_{3u}(5)$	$B_{3u}(6)$	$B_{3u}(7)$
RE1	$\Omega(\sigma)$	13.035	3.223	104.249	39.428	120.695	1.729	9.193
	$S(\sigma)$	0.973	0.099	3.939	1.175	1.063	0.009	0.024
I2	$\Omega(\sigma)$	13.037	3.225	104.284	39.459	120.646	1.729	9.186
	$S(\sigma)$	0.973	0.099	3.940	1.176	1.063	0.009	0.024
ID1	$\Omega(\sigma)$	14.897	0.152	108.313	35.069	121.196	2.892	9.052
	$S(\sigma)$	1.493	0.007	4.143	1.059	1.071	0.017	0.024

Tabelle 9.8: Oszillatorstärken  $\Omega(\sigma)$  (in  $\text{THz}^2$ ) und  $S(\sigma)$  der IR-aktiven Moden in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die Reihenfolge der Moden ist identisch mit der aus den Tab. 9.6 und 9.7.

Eigenschaften hat.

In Tab. 9.10 sind die dielektrischen Konstanten verschiedener Modellrechnungen für orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zusammengestellt. Lediglich bei der  $xx$ -Komponenten des statischen dielektrischen Tensors zeigen sich größere Unterschiede zur Hochtemperaturstruktur. Diese lassen sich auf die durch den strukturellen Phasenübergang induzierten Änderungen der Auslenkungsmuster zurückführen. Wie bei den dielektrischen Konstanten ist auch bei den Tensoren der transversalen Ladungen bezüglich der drei kartesischen Richtungen zu unterscheiden, Tab. 9.9. Deren  $xx$ - und  $yy$ -Komponenten sind identisch und stimmen mit den Ionenladungen und damit mit den Werte für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  überein. Dieses gilt, obwohl die  $B_{3u}$ -Moden, die den  $xx$ -Komponenten des Tensors der transversalen Ladungen zuzuordnen sind, von den hier betrachteten  $z$ -polarisierten Dipolfreiheits-

	$Z_{\alpha}^{\text{ion}}$	$Z_{\alpha,xx}^T$	$Z_{\alpha,yy}^T$	$Z_{\alpha,zz}^T$
La	2.28	2.280	2.280	2.800
Cu	1.22	1.220	1.220	0.862
$\text{O}_{xy}$	-1.42	-1.420	-1.420	-1.459
$\text{O}_z$	-1.47	-1.470	-1.470	-1.772

Tabelle 9.9: Transversale Ladungen in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Modell	$\epsilon_\infty$				$\epsilon_0$			
	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{yy}$	$\epsilon_{zz}$	$\bar{\epsilon}$	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{yy}$	$\epsilon_{zz}$	$\bar{\epsilon}$
RE1	1.0	1.0	1.0	1.0	8.28	15.17	4.06	9.17
I2	6.35	6.21	1.01	4.52	13.64	20.38	4.07	12.70
ID1	6.35	6.21	1.93	4.83	14.17	20.38	6.91	13.82

Tabelle 9.10: Dielektrische Konstanten von orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

graden beeinflußt werden. Auch auf die  $zz$ -Komponenten hat der strukturelle Phasenübergang keinen Einfluß. Die Aussagen, die bezüglich des Einflusses der adiabatischen Freiheitsgrade auf die dielektrischen Eigenschaften für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  gemacht wurden, gelten auch für orthorhombischen Tieftemperaturphase. Damit ist gezeigt, daß der Einfluß der Kristallstruktur auf die dielektrischen Eigenschaften i. a. gering ist und die Annahme einer tetragonalen Struktur zur Untersuchung dieser Größen gerechtfertigt erscheint.

Wie in den Kapiteln 5.2 und 7 gezeigt, haben in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  die Ladungsfluktuationen auf den ausgedehnten Ni-4s-Orbitalen einen selektiven Einfluß auf einzelne hochfrequente Phononzweige, welcher sich in dem Auftreten von Phononanomalien äußert. Auf die optischen Eigenschaften hat die Berücksichtigung dieser Freiheitsgrade keinen Einfluß. Die Frequenzen der optischen Phononen stimmen in den Modellen ISD2 (für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) und IND1 (für nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) völlig überein. Damit sind auch sämtliche dielektrischen Eigenschaften dieser Modelle identisch. Es wird im folgenden nur noch das Modell ISD2 für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  betrachtet. Weiterhin wird auf eine Abbildung der Auslenkungsmuster der optischen Phononen verzichtet, da diese qualitativ mit denen in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Abb. 9.1 und 9.2, übereinstimmen.

In Tab. 9.11 sind die Frequenzen der transversalen  $A_{2u}$ -Moden verschiedener experimenteller Untersuchungen und die des Modells ISD2 zusammengestellt. Die experimentellen Daten zeigen untereinander eine geringere Übereinstimmung, als dies in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  der Fall ist. Dieses kann auf Unterschiede in den Probenzusammensetzungen zurückgeführt werden, so daß die in Tab. 9.11 angegebenen experimentellen Werte nicht unbedingt als repräsentativ für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  anzusehen sind [59]. Die im Modell ISD2 berechneten Frequenzen für diese Moden liegen im Bereich der experimentellen Daten. Dies gilt insbesondere für die beiden höchsten Moden. Der Vergleich mit tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zeigt bei den Frequenzen der transversalen  $A_{2u}$ -Phononen nur geringe Un-

Quelle		$A_{2u}^{\text{TO}}(1)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(2)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(3)$	$E_u^{\text{TO}}(1)$	$E_u^{\text{TO}}(2)$	$E_u^{\text{TO}}(3)$	$E_u^{\text{TO}}(4)$
Ref. [103]	Ntr TO	6.60	10.40	14.67	4.50	6.60	10.49	19.49
Ref. [101]	IR TO		8.24	15.08	4.53	6.71	10.52	19.67
Ref. [101]	IR TO	8.39	11.09	15.44	4.50	7.08	11.00	20.24
RE3	TO	4.45	9.68	18.60	2.03	6.37	11.19	20.31
	LO	4.57	19.95	18.57	6.35	7.53	17.73	21.80
ISD2	TO	4.28	8.68	14.00	2.03	6.37	11.19	20.31
	LO	4.34	17.07	13.51	4.87	6.38	12.21	20.39

Tabelle 9.11: Frequenzen der  $A_{2u}$ - und  $E_u$ -Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  in THz. Die experimentellen Frequenzen wurden durch inelastische Neutronenstreuung (Ntr) oder Infrarot-Spektroskopie (IR) bestimmt.

Quelle		$A_{2u}^{\text{TO}}(1)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(2)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(3)$	$E_u^{\text{TO}}(1)$	$E_u^{\text{TO}}(2)$	$E_u^{\text{TO}}(3)$	$E_u^{\text{TO}}(4)$
RE3	$\Omega(\sigma)$	5.843	298.034	0.282	154.202	0.519	130.698	18.740
	$S(\sigma)$	0.296	3.182	0.001	37.277	0.013	1.044	0.045
ID2	$\Omega(\sigma)$	4.566	372.041	19.297	154.311	0.517	130.647	18.725
	$S(\sigma)$	0.250	4.506	0.431	37.303	0.013	1.044	0.045

Tabelle 9.12: Oszillatorstärken  $\Omega(\sigma)$  (in  $\text{THz}^2$ )  $S(\sigma)$  der IR-aktiven Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Die Moden sind entsprechend Tab. 9.11 sortiert.

terschiede. Dieses gilt auch für die Oszillatorstärken, Tab. 9.12, welches auch die Übereinstimmung der entsprechenden statischen dielektrischen Konstanten  $\varepsilon_{0,zz}$  in beiden Substanzen erklärt. Die  $zz$ -Komponente des statischen dielektrischen Tensors wird wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  von der ferroelektrischen Mode bestimmt. Die Beiträge der beiden anderen  $A_{2u}$ -Moden zu dieser Größe können vernachlässigt werden.

Bei den parallel zur  $ab$ -Ebene polarisierten  $E_u$ -Moden ist die Übereinstimmung der verschiedenen experimentellen Resultate für die transversalen Frequenzen untereinander besser als für die  $A_{2u}$ -Moden. Die im Modell ISD2 berechneten Frequenzen stimmen, mit Ausnahme der tiefsten Mode, sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Abgesehen von der tiefsten Mode liegen die Frequenzen der transversalen  $E_u$ -Moden etwas höher als in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Bei der niedrigsten Mode ergibt sich dagegen ein kleinerer Wert. Diese Unterschiede können auf das Referenzmodell zurückgeführt werden, da keine der für  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  diskutierten adiabatischen Freiheitsgrade an die transversalen  $E_u$ -Moden koppeln. Die LO-TO-Aufspaltungen dieser Moden sind etwas größer als in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , welches auf die größere Ionizität dieses Materials zurückgeführt werden kann. Diese zeigt sich insbesondere in dem viel größeren Werte für  $\varepsilon_{0,xx}$  in den rein ionischen Referenzmodellen. Die größeren LO-TO-Aufspaltungen führen nur bei der niedrigsten  $E_u$ -Mode zu größeren Oszillatorstärken als in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Tab. 9.12. Wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  liefert diese Mode den Hauptbeitrag zu statischen dielektrischen Konstanten parallel zur  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung. Mit Ausnahme der  $xx$ - und  $yy$ -Komponente des statischen dielektrischen Tensors ergeben sich für  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  nur unwesentliche Unterschiede für die dielektrischen Konstanten im Vergleich zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Tab. 9.13 und 9.4. Die Abweichung bei der  $xx$ -Komponenten ist, wie oben dargestellt, auf die Unterschiede bei der niedrigsten  $E_u$ -Mode zurückzuführen. Die  $xx$ -Komponenten des Tensors der transversalen Ladungen stimmen mit den Ionenladungen überein, dies ist wie im tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  auf die Kristallsymmetrie und das betrachtete Modell (keine  $xy$ -polarisierten Dipolfreiheitsgrade) zurückzuführen. Die Unterschiede zwischen den  $zz$ -Komponenten

Modell	$\varepsilon_\infty$			$\varepsilon_0$		
	$\varepsilon_{xx}$	$\varepsilon_{zz}$	$\bar{\varepsilon}$	$\varepsilon_{xx}$	$\varepsilon_{zz}$	$\bar{\varepsilon}$
RE3	1.0	1.0	1.0	39.379	4.478	27.745
IS1	6.480	1.006	4.655	44.891	4.484	31.422
IN1	6.484	0.986	4.651	44.894	4.464	31.417
ISD2	6.481	1.939	4.967	44.886	7.231	32.334

Tabelle 9.13: Dielektrische Konstanten von  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Wegen der tetragonalen Kristallsymmetrie gilt:  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ .  $\bar{\varepsilon}$  ist der Mittelwert der entsprechenden dielektrischen Konstanten:  $\bar{\varepsilon} := \frac{1}{3}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$ .

	$Z_\alpha^{\text{ion}}$	$Z_{\alpha,xx}^T$	$Z_{\alpha,zz}^T$
La	2.28	2.281	2.798
Cu	1.36	1.360	1.144
$\text{O}_{xy}$	-1.47	-1.470	-1.522
$\text{O}_z$	-1.49	-1.491	-1.848

Tabelle 9.14: Transversale Ladungen in tetragonalem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  im Modell ISD2. Es gilt:  $Z_{\alpha,xx}^T = Z_{\alpha,yy}^T$ .

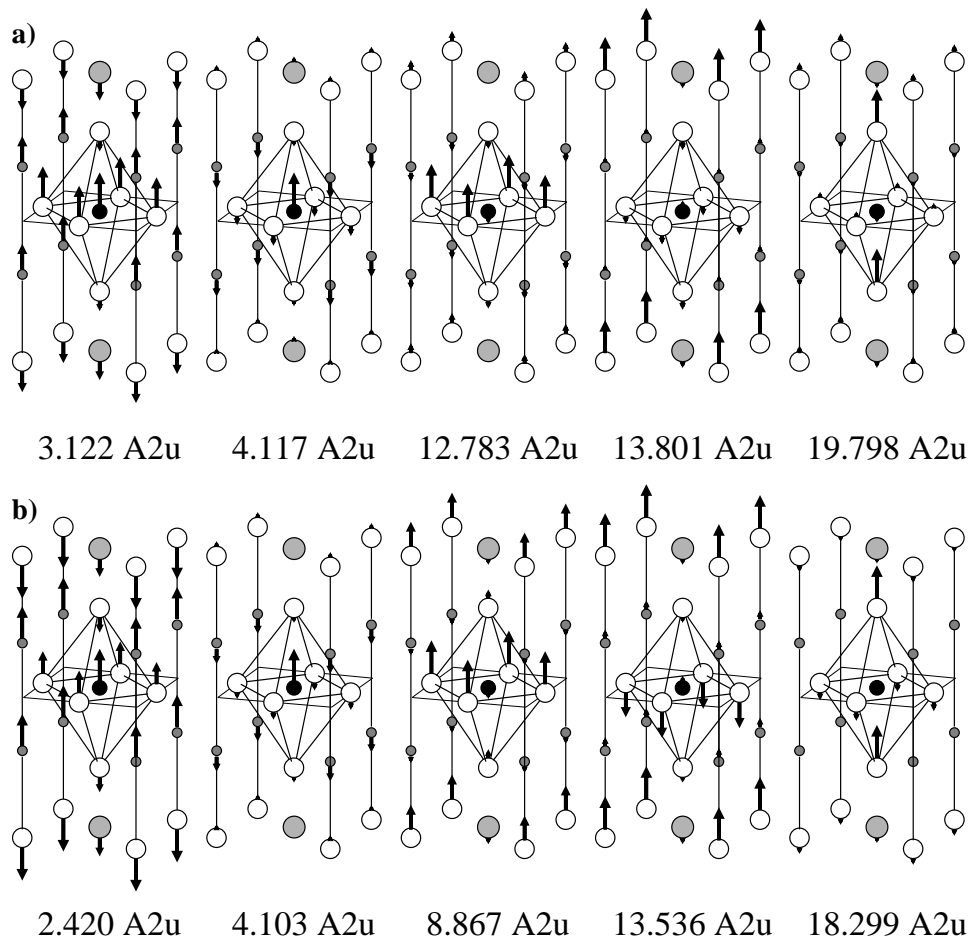


Abbildung 9.6: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) der optischen  $A_{2u}$ -Phononen des Modells ICD1 in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . a) longitudinale Moden ( $\mathbf{q} = (0, 0, 0.005 \frac{2\pi}{c})$ ), b) transversale Moden ( $\mathbf{q} = (0.005 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ). Die entsprechenden Frequenzen dieser Moden im Modell IBD1 lauten: Longitudinale Moden: 3.077, 4.108, 12.757, 13.650, 19.710 THz, transversale Moden: 2.399, 4.097, 8.862, 13.476, 18.065 THz

des Ladungstensors und den Ionenladungen sind das Ergebnis der Kopplung der  $z$ -polarisierten Dipole auf den La- und  $\text{O}_z$ -Ionen an die  $A_{2u}$ -Moden.

Die Untersuchung der optischen Phononen und dielektrischen Eigenschaften der Bi-Kuprate stellt eine wichtige Möglichkeit dar, durch Vergleich mit experimentellen Daten Rückschlüsse auf die relevanten Screening-Prozesse in diesen Materialien zu erhalten. Eine Schwierigkeit stellt dabei die Tatsache dar, daß die Bi-Kuprate erst durch Dotieren zu Halbleitern bzw. Isolatoren werden [75]. In den meisten experimentellen Untersuchungen werden jedoch metallische bzw. supraleitende Bi-Kuprate betrachtet. Im folgenden soll u. a. auch allem der Einfluß der Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen auf die dielektrischen und Infrarot-Eigenschaften untersucht werden, dazu werden für den Ein- und den Zwischichter jeweils die Modelle ICD1 und IBD1 miteinander verglichen.

Abb. 9.6 zeigt die Auslenkungsmuster der  $A_{2u}$ -Moden des Modells ICD1, bei dem keine Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen zugelassen sind. Der Vergleich mit den Frequenzen dieser Moden im Modell IBD1, in dem diese adiabatischen Freiheitsgrade berücksichtigt sind, zeigt, daß diese Ladungsfluktuationen im Gegensatz zum Metall, Tab. 6.4, nur einen geringen Einfluß auf die Frequenzen der  $A_{2u}$ -Moden haben. Dieser geringe Unterschied ist auch bei den Oszillatorstärken zu

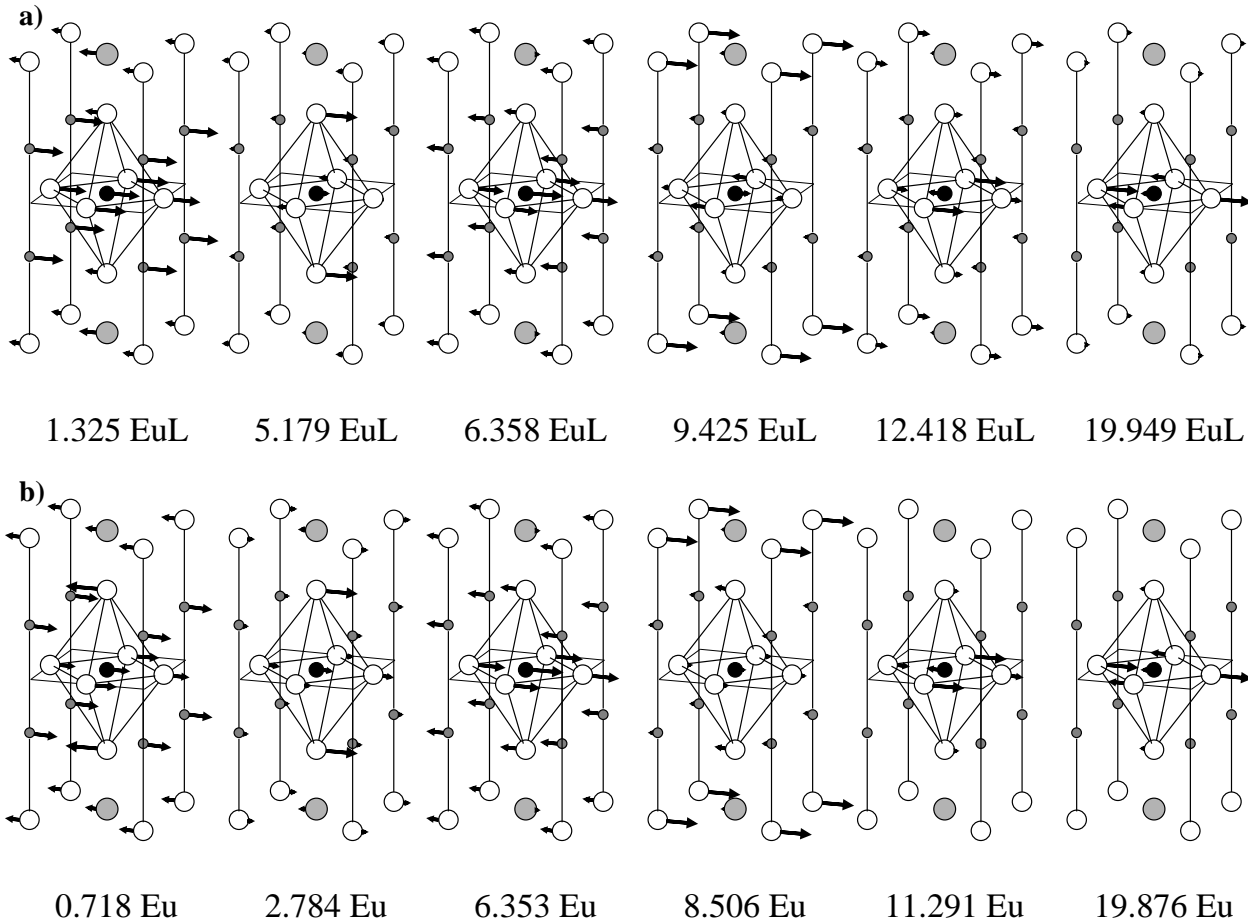


Abbildung 9.7: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) der optischen  $E_u$ -Phononen des Modells ICD1 für tetragonales  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . a) longitudinale Moden ( $\mathbf{q} = (0.005\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ), b) transversale Moden ( $\mathbf{q} = (0, 0, 0.005\frac{2\pi}{c})$ ). Im Modell IBD1 ergeben sich folgende Frequenzen: longitudinale Moden: 1.298, 4.810, 6.357, 9.213, 12.019 und 19.925 THz; transversale Moden: 0.719, 2, 784, 6.353, 8.506, 11.291 und 19.876 THz.

beobachten, Tab. 9.15. Hier zeigt sich ein wichtiger Unterschied zu tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ : Neben der dritten  $A_{2u}$ -Moden, bei der die Kationen gegen die Anionen schwingen, und die daher als *ferroelektrische Mode* bezeichnet werden kann, ist bei einer zweiten Mode eine großen Oszillatorstärke zu beobachten. Dieses ist die niedrigste  $A_{2u}$ -Mode, bei der vor allem die Sr-Ionen und die O3-Ionen gegeneinander schwingen. Dies ist eine Folge der um die BiO-Ebenen vergrößerten Elementarzelle, zu denen es in der Kristallstruktur von tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  keine Analogon gibt. Weiterhin ist die LO-TO-Aufspaltung der ferroelektrischen Mode in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  geringer als in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , woraus sich auch eine entsprechend geringere Oszillatorstärke für dies Mode ergibt.

Bei den planar zur  $ab$ -Ebene polarisierten  $E_u$ -Moden sind ebenfalls nur geringe Frequenzunterschiede zwischen den Modellen ICD1 und IBD1 festzustellen, Abb. 9.7. Daher können anhand einer Untersuchung der IR-aktiven Phononen keine charakteristischen Aussagen über die Bedeutung der Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen gemacht werden. Wie schon bei den axial polarisierten  $A_{2u}$ -Moden sind auch bei den  $E_u$ -Phononen zwei Moden mit großen Oszillatorstärken zu beobachten, Tab. 9.15. Wobei der sehr große Wert bei der niedrigsten  $E_u$ -Mode vor allem auf die sehr kleine transversale Frequenz zurückzuführen ist, vgl. die Definition von  $S(\sigma)$  in Gl. (1.133). Bei dieser

Quelle		$A_{2u}^{\text{TO}}(1)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(2)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(3)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(4)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(5)$	
RE1	$\Omega(\sigma)$	18.618	4.172	213.574	4.964	20.907	
	$S(\sigma)$	2.914	0.173	1.848	0.016	0.050	
ICD1	$\Omega(\sigma)$	21.007	0.455	211.351	3.720	72.587	
	$S(\sigma)$	3.588	0.027	2.688	0.020	0.217	
IBD1	$\Omega(\sigma)$	20.247	0.345	213.589	2.445	80.306	
	$S(\sigma)$	3.518	0.021	2.720	0.013	0.246	
		$E_u^{\text{TO}}(1)$	$E_u^{\text{TO}}(2)$	$E_u^{\text{TO}}(3)$	$E_u^{\text{TO}}(4)$	$E_u^{\text{TO}}(5)$	$E_u^{\text{TO}}(6)$
RE1	$\Omega(\sigma)$	26.606	96.582	0.188	67.193	62.351	9.316
	$S(\sigma)$	51.686	12.461	0.005	0.929	0.489	0.024
ICD1	$\Omega(\sigma)$	26.608	96.624	0.185	67.284	62.246	9.295
	$S(\sigma)$	51.689	12.466	0.005	0.930	0.488	0.024
IBD1	$\Omega(\sigma)$	26.614	96.636	0.186	67.249	62.284	9.300
	$S(\sigma)$	51.702	12.468	0.005	0.929	0.489	0.024

Tabelle 9.15: Oszillatorstärken  $\Omega(\sigma)$  (in  $\text{THz}^2$ ) und  $S(\sigma)$  der IR-aktiven Moden in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Die Moden sind nach den TO-Frequenzen aufsteigend sortiert, vgl. Abb. 9.6 und 9.7.

Moden schwingen die Sr-Ionen und die O2-Ionen gegeneinander. Das Auslenkungsmuster der zweitniedrigsten  $E_u$ -Mode in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  entspricht dem der niedrigsten  $E_u$ -Mode in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , die dort die größte Oszillatorstärke zeigt.

Bei den dielektrischen Konstanten kann ein deutlicher Einfluß der Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen festgestellt werden, Tab. 9.16. Die  $xx$ -Komponente des hochfrequenten dielektrischen Tensors ist im Modell IBD1 ca. 40 % größer als im Modell ICD1. Für  $\varepsilon_0$  ist dieser Unterschied wesentlich geringer, da der Infrarotresponse von den Phononen dominiert wird und dieser in beiden Modellen ähnlich ist. Bei den hochfrequenten dielektrischen Konstanten parallel zur  $c$ -Achse ergibt sich ein geringfügig höherer Wert als in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ; der größere Wert der entsprechenden Komponente des statischen dielektrischen Tensors ist auf zwei  $A_{2u}$ -Moden zurückzuführen, bei denen große Oszillatorstärken auftreten. Die hochfrequente dielektrische Konstante ist — insbesondere wenn keine

Modell	$\varepsilon_\infty$			$\varepsilon_0$			$\varepsilon_{0,xx}^g = \varepsilon_{0,yy}^g$	$\bar{\varepsilon}_0^g$
	$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$	$\varepsilon_{zz}$	$\bar{\varepsilon}$	$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$	$\varepsilon_{zz}$	$\bar{\varepsilon}$		
RE1	1.0	1.0	1.0	66.592	6.001	46.395	27.368	20.246
IC1	3.943	1.011	2.966	69.545	6.012	48.667	30.326	22.221
IB1	5.458	1.034	3.984	71.078	6.019	49.392	31.844	23.236
ICD1	3.946	2.019	3.303	69.547	8.558	49.217	30.324	23.069
IBD1	5.460	2.047	4.322	71.076	8.565	50.239	31.842	24.083

Tabelle 9.16: Dielektrische Konstanten von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Die  $\bar{\varepsilon}$  sind die Mittelwerte der entsprechenden dielektrischen Konstanten:  $\bar{\varepsilon} := \frac{1}{3}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$ .  $\varepsilon_{0,xx}^g$  ist eine Abschätzung der  $xx$ -Komponente der statischen dielektrischen Konstanten, bei deren Berechnung die Oszillatorstärke  $S$  der  $E_u^{\text{TO}}(1)$ -Mode auf den Wert der  $E_u^{\text{TO}}(2)$ -Mode gesetzt wurde.  $\bar{\varepsilon}_0^g$  ist der daraus resultierende Mittelwert.

		Bi	Sr	Cu	O1	O2	O3
	$Z^{\text{ion}\alpha}$	2.28	1.70	1.22	-1.42	-1.47	-1.70
ICD1	$Z_{\alpha,xx}^T = Z_{\alpha,yy}^T$	2.281	1.699	1.219	-1.419	-1.470	-1.701
	$Z_{\alpha,zz}^T$	2.470	2.057	0.882	-1.425	-1.805	-1.737
IBD1	$Z_{\alpha,xx}^T = Z_{\alpha,yy}^T$	2.282	1.700	1.219	-1.419	-1.470	-1.701
	$Z_{\alpha,zz}^T$	2.522	2.060	0.893	-1.441	-1.881	-1.707

Tabelle 9.17: Transversale Ladungen in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Zu Vergleich sind die verwendeten effektiven statischen Ionenladungen  $Z_{\alpha}^{\text{ion}}$  angegeben.

Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen berücksichtigt werden — kleiner als in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . In dem Modell IC1 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und ID1 für tetragonales  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  wird das gleiche Modell für die Ladungsfluktuationenpolarisierbarkeit der CuO-Ebene verwendet. Die kleinere Werte für  $\varepsilon_{\infty,xx}$  in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  ist auf die doppelt so große Elementarzelle dieser Substanz gegenüber tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zurückzuführen (siehe Gl. (9.11)). Vor allem wegen der niedrigsten  $E_u$ -Mode ergibt sich für die statische dielektrische Konstante dagegen ein wesentlich größerer Wert. Auf die transversalen Ladungen haben die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen einen zu vernachlässigenden Einfluß, Tab. 9.17. Für die  $xx$ -Komponenten gilt, wie in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , daß diese als Folge der Kristallsymmetrie mit den Ionenladungen übereinstimmen müssen. Die geringen Unterschiede in den  $zz$ -Komponenten der Ladungstensoren zwischen den Modellen ICD1 und IBD1 ergeben sich aus den Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen, die an die  $A_{2u}$ -Moden koppeln. Bestimmend für diese Größen sind wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  die  $z$ -polarisierten Dipolfreiheitsgrade. Dies ergibt sich daraus, daß die Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen keinen Einfluß auf die Frequenzen der transversalen  $A_{2u}$ -Moden haben, siehe dazu die Auswahlregeln in Tab. C.11.

Wie in den anderen bisher betrachteten Substanzen wird auch in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  der hochfrequente Response parallel zur  $c$ -Achse durch die  $z$ -polarisierten Dipolfreiheitsgrade bestimmt. Parallel zur  $ab$ -Ebene bestimmen die Ladungsfluktuationen die dielektrischen Eigenschaften, wobei die Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebene die dominierende Rolle spielen.

Tab. 9.18 zeigt den Vergleich TO-Frequenzen der  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt der in diesem Kapitel betrachteten Isolatormodellen für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  mit entsprechenden Modellen für die metallischen Phase und mit experimentellen Daten. Die Übereinstimmung der Frequenzen dieser Moden in den Modellen ICD1 und MCD1, bei denen Ladungsfluktuationen nur innerhalb der CuO-Ebene zugelassen werden, ist eine Folge der Kristallsymmetrie, da diese Moden nicht an die transversalen  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt koppeln (vgl. Tab. C.11). In der Isolatorphase haben die Ladungsfluktuationen inner-

Modell	$A_{2u}^{\text{TO}}(1)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(2)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(3)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(4)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(5)$
ICD1	2.420	4.103	8.867	13.536	18.299
IBD1	2.399	4.097	8.862	13.476	18.065
MCD1	2.420	4.103	8.867	13.536	18.299
MBD2	2.373	4.088	8.571	10.878	17.739
exp. [83]	2.91	6.21	8.78	11.60	17.30

Tabelle 9.18: Vergleich der TO-Frequenzen (in THz) der  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  für verschiedene Modelle mit experimentellen Daten ( $\mathbf{q} = (0.005 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ).



halb der BiO-Ebenen nur einen geringen Einfluß auf die Frequenzen dieser Moden. In den Modellen für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  wird durch die Berücksichtigung von Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen vor allen die  $A_{2u}^{\text{TO}}(4)$ -Mode renormiert, was zu einer sehr guten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten führt, die an stöchiometrischen d. h. metallischen Proben bestimmt wurden. Dieses läßt den Schluß zu, daß in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  sowohl die CuO- als auch die BiO-Ebenen metallischen Charakter haben.

Mit der Vergrößerung der Elementarzelle durch die zweite CuO-Ebene sind in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  sechs axial polarisierte  $A_{2u}$ -Moden und sieben planar polarisierte  $E_u$ -Moden zu betrachten. Wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  haben auch im Zweischichter die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen nur einen sehr geringen Einfluß auf die Frequenzen der IR-aktiven Moden, Abb. 9.8 und 9.9. Bei den parallel zur  $c$ -Achse polarisierten  $A_{2u}$ -Phononen gibt es drei Moden mit einer großen Oszillatorstärke. Eine davon ist wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  die niedrigste dieser Moden. Daneben zeigen die beiden mittleren  $A_{2u}$ -Moden ebenfalls große Oszillatorstärken, Tab. 9.19. Bei den letztgenannten Moden schwingen die Sauerstoff-Ionen parallel zur  $c$ -Achse. Die Kationen haben dagegen keine einheitliche Auslenkungsrichtung. Eine ferroelektrische Mode wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , bei der die Kationen kohärent gegen die Anionen schwingen kann in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  nicht identifiziert werden.

Bei den parallel zur  $ab$ -Ebene polarisierten  $E_u$ -Moden bestimmen wie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  die beiden niedrigsten Moden den optischen Response. Der extrem große Wert der Oszillatorstärke bei der niedrigsten  $E_u$ -Mode ist auf dessen kleine Frequenz zurückzuführen. Diese hat ihre Ursache in dem verwendeten Referenzmodell RE1, und ist keine Folge der betrachteten adiabatischen Freiheitsgrade. Dieses zeigt auch der Verlauf des niedrigsten *optischen*  $\Lambda_3$ -Zweiges in Abb. 4.8c, der in der niedrigsten transversalen  $E_u$ -Mode am  $\Gamma$ -Punkt endet. Im realen Kristall sollte diese Mode bei einer niedrigeren Frequenz liegen und eine kleinere Oszillatorstärke aufweisen. Die  $zz$ -Komponenten des hochfrequenten dielektrischen Tensors in den Modellen ICD1 und IBD1 sind etwas kleiner als in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , Tab. 9.20. Die entsprechenden Komponente des hochfrequenten dielektrischen Tensors ist dagegen etwas größer als im Einschichter; dieses kann auf die im Vergleich zu  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  zusätzliche  $A_{2u}$ -

Quelle		$A_{2u}^{\text{TO}}(1)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(2)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(3)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(4)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(5)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(6)$	
RE1	$\Omega(\sigma)$	14.100	4.058	78.728	165.274	2.102	14.777	
	$S(\sigma)$	2.502	0.201	1.081	1.417	0.007	0.034	
ICD1	$\Omega(\sigma)$	16.973	3.497	126.589	174.990	3.730	20.754	
	$S(\sigma)$	3.421	0.214	2.216	1.857	0.017	0.057	
IBD1	$\Omega(\sigma)$	16.405	3.005	130.243	176.651	4.420	21.691	
	$S(\sigma)$	3.344	0.185	2.285	1.884	0.021	0.060	
		$E_u^{\text{TO}}(1)$	$E_u^{\text{TO}}(2)$	$E_u^{\text{TO}}(3)$	$E_u^{\text{TO}}(4)$	$E_u^{\text{TO}}(5)$	$E_u^{\text{TO}}(6)$	$E_u^{\text{TO}}(7)$
RE1	$\Omega(\sigma)$	52.373	64.823	14.722	6.360	42.123	77.891	20.746
	$S(\sigma)$	470.110	24.018	0.837	0.172	0.885	0.687	0.053
ICD1	$\Omega(\sigma)$	52.670	65.333	14.789	6.563	41.866	77.207	20.536
	$S(\sigma)$	472.789	24.207	0.841	0.177	0.880	0.681	0.052
IBD1	$\Omega(\sigma)$	52.647	65.259	14.771	6.497	41.935	77.411	20.591
	$S(\sigma)$	472.588	24.180	0.840	0.176	0.881	0.683	0.053

Tabelle 9.19: Oszillatorstärken  $\Omega(\sigma)$  (in  $\text{THz}^2$ ) und  $S(\sigma)$  der IR-aktiven Moden in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

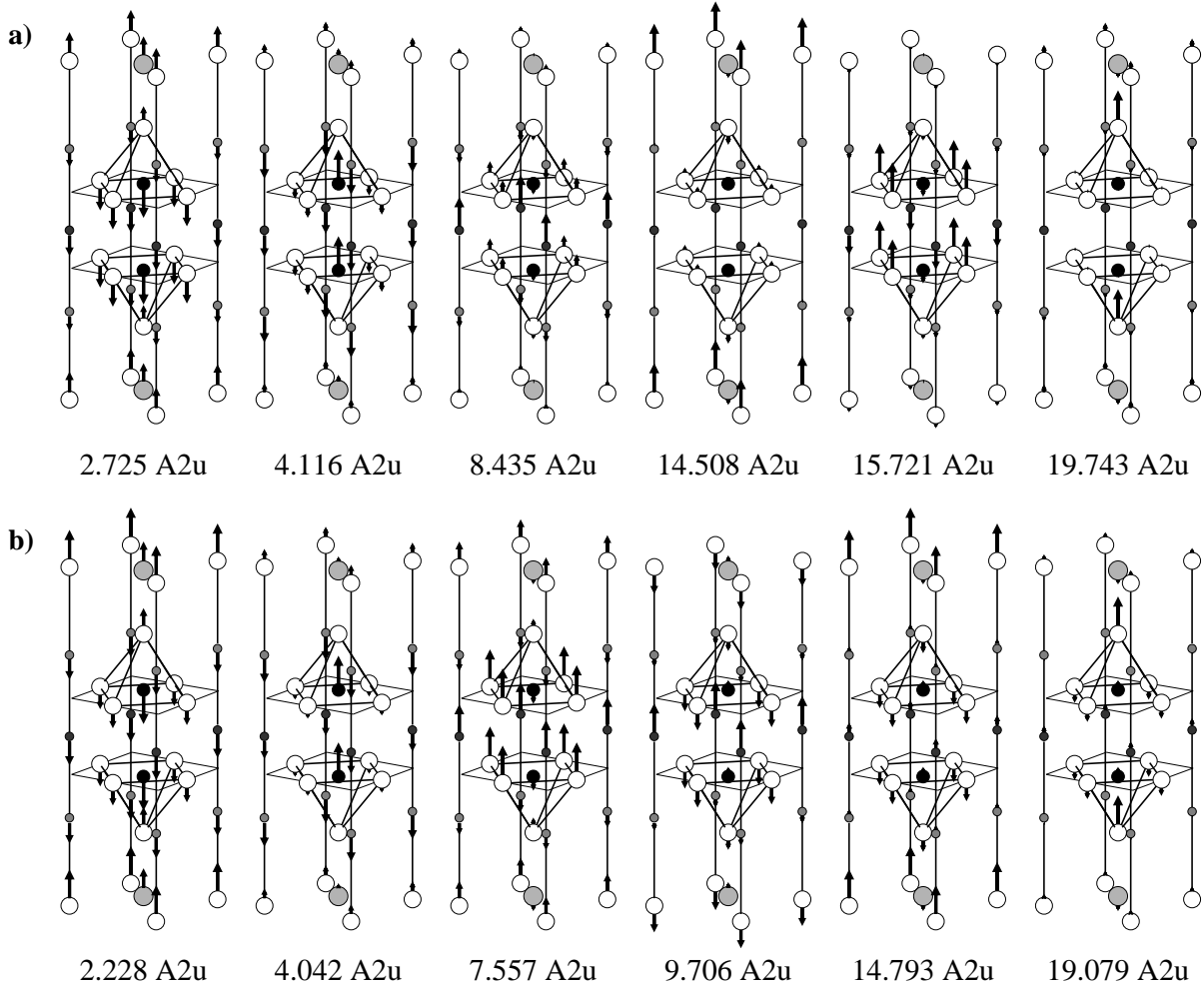


Abbildung 9.8: Auslenkungsmuster und Frequenzen der optischen  $A_{2u}$ -Phononen des Modells ICD1 in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . a) longitudinale, b) transversale Moden. Die Frequenzen im Modell IBD1 lauten: longitudinale Moden: 2.696, 4.094, 8.429, 14.391, 15.723 und 19.655 THz; transversale Moden: 2.216, 4.032, 7.549, 9.682, 14.678, und 18.942 THz

Modell	$\epsilon_\infty$			$\epsilon_0$			$\epsilon_0^g$	
	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$	$\epsilon_{zz}$	$\bar{\epsilon}$	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$	$\epsilon_{zz}$	$\bar{\epsilon}$	$\epsilon_{0,xx}^g = \epsilon_{0,yy}^g$	$\bar{\epsilon}_0^g$
RE1	1.0	1.0	1.0	497.763	6.242	333.922	51.671	36.528
IC1	5.768	1.007	4.174	507.143	6.255	340.180	57.040	40.110
IB1	7.009	1.016	5.011	507.775	6.257	340.603	58.173	40.868
ICD1	5.776	1.858	4.470	505.404	9.640	340.149	56.822	41.094
IBD1	7.019	1.870	5.303	506.419	9.649	340.829	58.011	41.890

Tabelle 9.20: Dielektrische Konstanten von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Zusätzlich sind die Mittelwerte der dielektrischen Konstanten  $\bar{\epsilon} := \frac{1}{3}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})$  und eine Abschätzung für die  $xx$ -Komponenten des statischen dielektrischen Tensors angegeben, bei deren Berechnung wurde die Oszillatorstärke  $S(\sigma)$  der  $E_u^{\text{TO}}(1)$ -Mode auf den Werte der  $E_u^{\text{TO}}(2)$ -Mode gesetzt;  $\bar{\epsilon}_0^g$  ist der daraus resultierende Mittelwert.

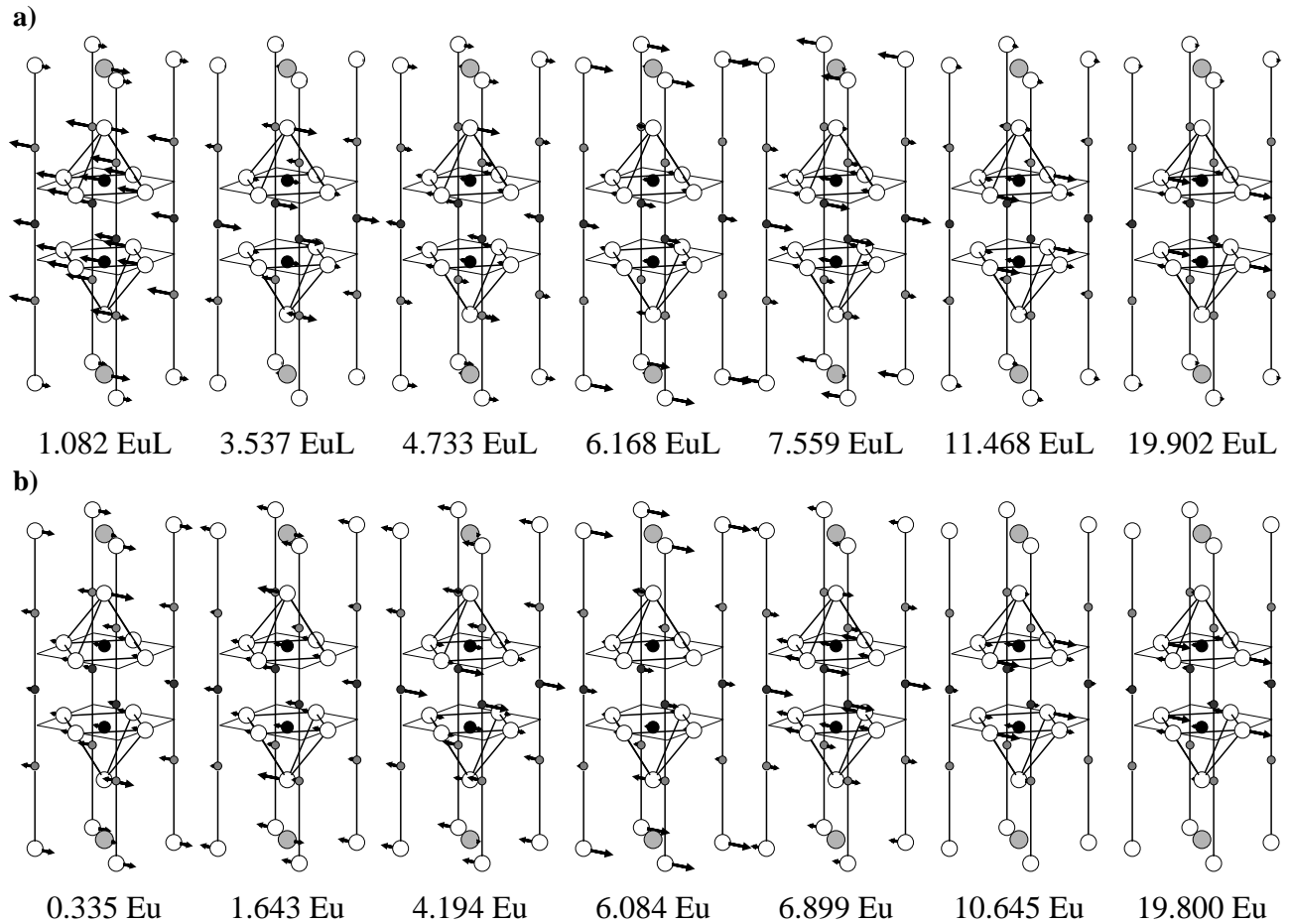


Abbildung 9.9: Auslenkungsmuster und Frequenzen der optischen  $E_u$ -Phononen des Modells ICD1 in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . a) longitudinale, b) transversale Moden. Im Modell IBD1 ergeben sich folgende Frequenzen: longitudinale Moden 1.644, 4.194, 6.083, 6.899, 10.646, und 19,799 THz; transversale Moden: 0.335, 1.643, 4.194, 6.084, 6.899, 10.645 und 19.800 THz.

Mode mit einer großen Oszillatorstärke zurückgeführt werden, die einen entsprechenden Beitrag zu dieser Größe liefert. Wie auch in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  bestimmen auch hier ausschließlich die Dipolfreiheitsgrade die Werte dieser Größen. Bei der  $xx$ - bzw.  $yy$ -Komponente des hochfrequenten dielektrischen Tensors zeigt sich der Einfluß der zweiten CuO-Ebene. Wie im Einschichter ist dies die einzige der optischen oder dielektrischen Größen, bei der ein Einfluß der Ladungsfuktuationen innerhalb der BiO-Ebenen zu erkennen ist. Werden nur Ladungsfuktuationen innerhalb der CuO-Ebene betrach-

		Bi	Sr	Ca	Cu	O1	O2	O3
	$Z^{\text{ion}}$	2.28	1.70	1.62	1.22	-1.42	-1.47	-1.70
ICD1	$Z_{\alpha,xx}^T = Z_{\alpha,yy}^T$	2.292	1.700	1.611	1.214	-1.414	-1.473	-1.709
	$Z_{\alpha,zz}^T$	2.191	2.027	2.236	1.288	-1.760	-1.514	-1.589
IBD1	$Z_{\alpha,xx}^T = Z_{\alpha,yy}^T$	2.290	1.700	1.613	1.216	-1.415	-1.474	-1.707
	$Z_{\alpha,zz}^T$	2.237	2.023	2.252	1.398	-1.773	-1.573	-1.565

Tabelle 9.21: Transversale und longitudinale Ladungen in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

Modell	$A_{2u}^{\text{TO}}(1)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(2)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(3)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(4)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(5)$	$A_{2u}^{\text{TO}}(6)$
ICD1	2.228	4.042	7.557	9.706	14.793	19.079
IBD1	2.216	4.032	7.549	9.682	14.678	18.942
MCD1	2.229	4.043	5.837	8.028	13.844	18.515
MBD3	2.200	4.017	5.833	8.003	10.615	18.108
exp. [83]	2.91	5.04	6.27	9.08	10.67	17.42

Tabelle 9.22: Vergleich der TO-Frequenzen (in THz) der  $A_{2u}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  in verschiedenen Modelle mit experimentellen Daten ( $\mathbf{q} = (0.005\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ).

tet, so führt die zweite CuO-Ebene zu einer Erhöhung der hochfrequenten dielektrischen Konstanten um 40 % gegenüber dem Einschichter. Dieser Wert wird durch die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebene weiter erhöht. Diese Zunahme ist etwas geringer als in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Wie bei den anderen betrachteten Substanzen werden die Werte der  $xx$ - bzw.  $yy$ -Komponenten der dielektrischen Tensoren nur von den Ladungsfluktuationsfreiheitsgraden nicht aber von den  $z$ -polarisierten Dipolen beeinflusst. Die statische dielektrische Konstante parallel zur  $ab$ -Ebene wird von der vermutlich viel zu großen Oszillatorstärke der niedrigsten  $E_u$ -Mode dominiert, hier ist nur ein minimaler Einfluß der adiabatischen Freiheitsgrade zu erkennen. Ein realistischer Wert ergibt sich, wenn man die Oszillatorstärke dieser Mode durch diejenige von  $E_u^{\text{TO}}(2)$  abschätzt, die so gewonnenen Werte  $\varepsilon_{0,xx}^g$  und  $\bar{\varepsilon}_{xx}^g$  sind zusätzlich in Tab. 9.20 aufgeführt.

Bei den transversalen Ladungstensoren, Tab. 9.21, sind die Unterschiede in den  $xx$ -Komponenten zu den Ionenladungen auf die Fehler bei der numerischen Berechnungen zurückzuführen. Diese Größen stehen mit den transversalen  $E_u$ -Moden in Verbindung, deren Frequenzen unabhängig von den hier betrachteten adiabatischen Freiheitsgraden sind. D. h. die  $xx$ -Komponenten der transversalen Ladungstensoren müssen mit den Ionenladungen übereinstimmen. Wie im Einschichter kann der Einfluß der Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen auf die transversalen Ladungen vernachlässigt werden, welches sich bereits in den geringen Unterschieden der Frequenzen der transversalen  $A_{2u}$ -Moden in den Modellen ICD1 und IBD1 angedeutet hat. Aus der Kristallsymmetrie folgt, daß in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  im Unterschied zum Einschichter auch die Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen an die transversalen  $A_{2u}$ -Moden koppeln. Dieser Einfluß kann vernachlässigt werden; die  $zz$ -Komponenten der transversalen Ladungstensoren werden in den hier vorgestellten Modellen durch die  $z$ -polarisierten Dipole bestimmt.

Die Frequenzen der  $A_{2u}^{\text{TO}}$ -Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  sind für die in diesem Kapitel diskutierten Isolatormodelle und den entsprechenden Metallmodellen in Tab. 9.22 zusammengestellt. Im Unterschied zu  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  koppeln in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  die Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen an die transversalen  $A_{2u}$ -Moden, vgl. Tab. C.15. D. h. der im Metall mögliche langreichweitige Ladungstransfer zwischen den CuO-Ebenen führt im Modell MCD1 für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  zu einer Renormierung dieser Moden gegenüber dem entsprechenden Isolatormodell ICD1. Ein Einfluß der Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen ist wie im Einschichter auch in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  nur in den Metallmodellen zu beobachten. Dadurch wird insbesondere die zweithöchste  $A_{2u}^{\text{TO}}(5)$ -Mode renormiert. Der Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt für das Modell MBD3 eine sehr gute Übereinstimmung. Daher kann angenommen werden, daß in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  neben den CuO-Ebenen auch die BiO-Ebenen metallischen Charakter haben.

## 9.2 Raman-aktive Phononen

Bei der Raman-Streuung erster Ordnung wird ein Photon in einem Medium inelastisch gestreut, dabei wird eine Elementaranregung entweder erzeugt (Stokes-Prozeß) oder vernichtet (Anti-Stokes-Prozeß). Mögliche Anregungen sind z. B. Phononen und Plasmonen. Für diese Vorgänge gelten sowohl Energie- als auch Impulserhaltung:

$$\hbar\omega_L = \hbar\omega_S \pm \hbar\omega_A, \quad (9.21a)$$

$$\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_S \pm \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad (9.21b)$$

Die Indizes  $L$  und  $S$  bezeichnen das einfallende bzw. das gestreute Lichtquant.  $\hbar\omega_A$  ist die Energie und  $\mathbf{q}$  der Wellenvektor der elementaren Anregung.  $\mathbf{G}$  ist ein reziproker Gittervektor. Über die Beziehung

$$|\mathbf{k}_L| = \frac{\omega_L}{c} \quad (9.22)$$

hängt der Wellenvektor eines Photons mit der Frequenz einer elektromagnetischen Welle zusammen. Werden Phononen als elementare Anregungen betrachtet und sichtbares Licht auf die Probe eingestrahlt, so gilt:

$$\hbar\omega_A \ll \hbar\omega_L \quad (9.23)$$

und damit:

$$|\mathbf{k}_L| \approx |\mathbf{k}_S|. \quad (9.24)$$

Wegen der starken Absorption der HTSL werden die Experimente in Rückstreugeometrie durchgeführt, so daß gilt:

$$\mathbf{k}_L \approx -\mathbf{k}_S. \quad (9.25)$$

Damit kann der Wellenvektor der Elementaranregung zu

$$q \approx 2|\mathbf{k}_L| = \frac{2\omega_L}{c} \quad (9.26)$$

abgeschätzt werden. Die Wellenvektoren für sichtbares Licht sind klein gegenüber den reziproken Gittervektoren, damit können mit Hilfe der Raman-Streuung nur Anregungen aus dem Zentrum der Brillouin-Zone untersucht werden.

Die Grundlagen des Raman-Effektes sollen im Rahmen einer semiklassischen Theorie kurz beschrieben werden [104]. Es wird vorausgesetzt, daß die durch eine Gitterschwingung verursachte Deformation des Kristalls als statisch gegenüber der Frequenz des einfallenden Lichtes angenommen werden kann (adiabatische Näherung). Damit kann dem System zu jedem Zeitpunkt eine Polarisation  $\mathbf{P}(\omega, \mathbf{q})$  zugeordnet werden. Bei Einfall eines sinusförmigen elektrischen Feldes

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \Re e \left\{ e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)} \right\} \quad (9.27)$$

wird eine Polarisation  $\mathbf{P}$  erzeugt, für deren Amplitude

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (9.28)$$

gilt.  $\chi$  ist der Tensor der elektrischen Suszeptibilität. Die Gesamtheit der durch die Gitterschwingungen verursachten Auslenkungen der Atome im Kristall kann für einen bestimmten Wellenvektor  $\mathbf{q}$  durch eine Fouriertransformation dargestellt werden:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \int d\omega \mathbf{u}(\mathbf{q}, \omega) \Re e \left\{ e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} \right\}. \quad (9.29)$$

$\mathbf{u}(\mathbf{q}, \omega)$  ist dabei reell. Die mit den Gitterschwingungen verknüpften Deformationen des Kristalls modulieren die Suszeptibilität des Kristalls. Unter der Annahme kleiner Ionenauslenkungen kann diese in eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i; \mathbf{u}) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) + \left. \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{u}} \right|_0 \mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \quad (9.30)$$

$\chi_0$  ist die Suszeptibilität des Mediums ohne angeregte Gitterschwingungen. Die Ableitung ist in den Ruhelagen der Ionen auszuwerten. Wird diese Beziehung in Gl. (9.28) eingesetzt, so erhält man für die im Medium erzeugte Polarisation:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t; \mathbf{u}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t; \mathbf{u}). \quad (9.31)$$

Der erste Summand

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) := \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \Re e \left\{ e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)} \right\} \quad (9.32)$$

beschreibt den Anteil der phasenkohärent mit der einfallenden Strahlung schwingt (Rayleigh-Streuung). Der zweite Summand in Gl. (9.31)

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t; \mathbf{u}) &:= \left. \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{u}} \right|_0 \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \Re e \left\{ e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)} \right\} \\ &= \left. \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{u}} \right|_0 \mathbf{u}(\mathbf{q}, \omega_o) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \left[ \Re e \left\{ e^{i((\mathbf{k}_i + \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega_i + \omega_o)t)} \right\} + \Re e \left\{ e^{i((\mathbf{k}_i - \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega_i - \omega_o)t)} \right\} \right] \end{aligned} \quad (9.33)$$

gibt den Anteil der Polarisation an, der durch die einfallende Strahlung induziert wird. Diese Gleichung läßt zwei Anteile der Polarisation erkennen. Diese haben die Frequenzen und Wellenvektoren:

1.  $(\omega_i - \omega_o), (\mathbf{k}_i - \mathbf{q})$ ; (Stokes, Emission einer Elementaranregung),
2.  $(\omega_i + \omega_o), (\mathbf{k}_i + \mathbf{q})$ ; (Anti-Stokes, Absorption einer Elementaranregung).

Für die pro Raumwinkel und Zeiteinheit von einem elektrischem Dipol, der mit der Frequenz  $\omega_S$  schwingt, ausgestrahlte Energie gilt:

$$\frac{dW_S}{d\Omega} = \frac{\omega_s^4}{4\pi c^3} |\hat{\mathbf{e}}_S \cdot \mathbf{M}|^2. \quad (9.34)$$

$\hat{\mathbf{e}}_S$  ist der Einheitsvektor in Richtung der Polarisation der gestreuten Strahlung. Für mehrere, in einem Volumen schwingende Dipole, wird das Dipolmoment  $\mathbf{M}$  durch das Produkt aus Volumen  $V$  und Polarisation  $\mathbf{P}$  ersetzt. Wird Gl. (9.33) in Gl. (9.34) eingesetzt und durch die pro Zeit und Fläche einfallende Energie  $W_L = \frac{c}{8\pi} E_i^2$  dividiert, so erhält man den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d^2 S}{d\Omega d\omega} = V \left( \frac{\omega_L}{c} \right)^4 \left| \hat{\mathbf{e}}_S \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\chi}}{\partial \mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_L \right|^2 \langle \mathbf{u}^2 \rangle. \quad (9.35)$$

$\hat{\mathbf{e}}_L$  ist der Einheitsvektor parallel zur Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes des einfallenden Lichtes. Über den Zusammenhang

$$\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{1} + 4 \pi \boldsymbol{\chi} \quad (9.36)$$

kann die Variation des Suszeptibilität  $\boldsymbol{\chi}$  durch die Variation des dielektrischen Tensors  $\boldsymbol{\epsilon}$  ersetzt werden. Die Klammern  $\langle \rangle$  in obiger Gleichung sollen andeuten, daß für die Auslenkungen der Atome die thermodynamische Mittelwerte zu verwenden sind. Um diese abzusätzen, wird zunächst der Fall betrachtet, in dem nur ein Atom je Elementarzelle schwingt. Dieser wird im Anschluß daran durch Einführen des Eigenvektors der Schwingung auf den Fall mehrere schwingender Atome verallgemeinert. Für die mittlere Energie eines harmonischen Oszillators gilt:

$$E_{\text{HO}} = M\omega^2 \langle \mathbf{u}^2 \rangle. \quad (9.37)$$

Dabei ist  $M$  die Masse des Atoms. Diese wird mit dem quantenmechanischen Ausdruck  $E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$  gleichgesetzt. Der Mittelwert  $n(\omega)$  ist der Bose-Einstein-Faktor:

$$n(\omega) = \left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}. \quad (9.38)$$

Dieses liefert für das Auslenkungsquadrat im thermodynamischen Mittel:

$$\langle \mathbf{u}^2 \rangle = \frac{\hbar}{2 M \omega} [2 n(\omega) + 1]. \quad (9.39)$$

Um den Stokes- vom Anti-Stokes-Anteil zu trennen setzt man die Auslenkung  $\mathbf{u}$  durch die entsprechenden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren  $\mathbf{u}$  und  $\mathbf{u}^\dagger$ . Unter Verwendung der Vollständigkeitsrelation in Besetzungszahldarstellung kann  $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$  berechnet werden:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}^2 \rangle &= \langle n | \mathbf{u} | n+1 \rangle \langle n+1 | \mathbf{u}^\dagger | n \rangle + \langle n | \mathbf{u}^\dagger | n-1 \rangle \langle n-1 | \mathbf{u} | n \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2 M \omega} [(n+1) + n]. \end{aligned} \quad (9.40)$$

Es können jetzt die Anteile von Stokes- und Anti-Stokes-Streulicht separiert werden:

$$\langle \mathbf{u} \mathbf{u}^\dagger \rangle = \langle n | \mathbf{u} | n+1 \rangle \langle n+1 | \mathbf{u}^\dagger | n \rangle = \frac{\hbar}{2 M \omega} (n+1); \quad (\text{Stokes}), \quad (9.41a)$$

$$\langle \mathbf{u}^\dagger \mathbf{u} \rangle = \langle n | \mathbf{u}^\dagger | n-1 \rangle \langle n-1 | \mathbf{u} | n \rangle = \frac{\hbar}{2 M \omega} n; \quad (\text{Anti-Stokes}). \quad (9.41b)$$

Aus diesen Gleichungen folgt für das Verhältnis der Streuwirkungsgrade von Stokes- und Anti-Stokes-Anteil:

$$\frac{d^2 S_S}{d\Omega d\omega} = \frac{n+1}{n} \frac{d^2 S_{AS}}{d\Omega d\omega} = \frac{d^2 S_{AS}}{d\Omega d\omega} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad (9.42)$$

Damit gilt für den differentiellen Wirkungsquerschnitt der Stokes-Streuung, die bei niedrigen Temperaturen dominiert:

$$\frac{d^2 S_S}{d\Omega d\omega} = [n(\omega) + 1] \frac{V}{4\pi} \left( \frac{\omega_L}{c} \right)^4 \left| \hat{\mathbf{e}}_S \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial \mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_L \right|^2. \quad (9.43)$$

Bei Beteiligung mehreren, gleichartiger Atome an einer Schwingungsmode kann der Ramanstreuungsgrad hieraus direkt berechnet werden. In diesem Fall gibt  $M$  die Masse aller schwingen Ionen an. Eine Gittermode läßt sich als Überlagerung verschiedener atomarer Schwingungen beschreiben. Sei  $s$  die Anzahl der Atome in der Elementarzelle des Kristalls und  $N_{\text{Mode}}$  die Anzahl der Raman-aktiven Moden. Jedes Phonon entspricht einer zeitabhängigen Auslenkung eines Atoms in Richtung des Einheitsvektors  $\hat{\mathbf{e}}_i$ . Es gilt per Definition:

$$\sum_{i=1}^s \hat{\mathbf{e}}_i^2 = 1. \quad (9.44)$$

Bei mehreren Schwingungsmoden  $\tilde{\mathbf{q}}_\sigma$  ergeben sich die Auslenkungen der Atome durch Superposition

$$\tilde{\mathbf{q}} = \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{Mode}}} c_\sigma \tilde{\mathbf{q}}_\sigma. \quad (9.45)$$

Der Vektor  $\tilde{\mathbf{q}}$  gibt die Auslenkungen der einzelnen Atome an, dieser ist auf Eins normiert:

$$\sum_{\sigma=1}^{N_{\text{Mode}}} \tilde{\mathbf{q}}_\sigma^2 = 1. \quad (9.46)$$

Für die Berechnung des Streuwirkungsgrades für die Stokes-Streuung bei Beteiligung mehrerer Atome gilt also:

$$\frac{d^2 S_S}{d\Omega d\omega} = [n(\omega) + 1] \frac{V}{4\pi} \left( \frac{\omega_L}{c} \right)^4 \left| \hat{\mathbf{e}}_S \cdot \left[ \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{Mode}}} \tilde{\mathbf{q}}_\sigma \sqrt{\frac{\hbar}{2M_\sigma \omega}} \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial \mathbf{u}_\sigma} \right] \cdot \hat{\mathbf{e}}_L \right|^2. \quad (9.47)$$

$\mathbf{u}_\sigma$  stellt die Gesamtheit der Auslenkungen der Atome in einer gewissen Mode dar, die vom Betrag her frei gewählt werden können (z. B. alle gleich).  $M_\sigma$  ist die Gesamtmasse der bei der Mode  $\sigma$  schwingenden Atome, wie sich aus Gl. (9.43) ergibt.

In tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  gibt es insgesamt sechs Raman-aktive Moden: Zwei axial polarisierte  $A_{1g}$ -Moden sowie zwei zweifach entartete, planar polarisierte  $E_g$ -Moden (Dies ergibt die Klassifikation der Schwingungen nach irreduziblen Darstellungen, Anh. C). Die Auslenkungsmuster dieser Moden sind in Abb. 9.10 dargestellt. Aus der Kristallsymmetrie folgt, daß die Frequenzen der  $E_g$ -Moden weder von den Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebene noch von den  $z$ -polarisierten Dipolfreiheitsgraden beeinflußt werden. D. h. der Metall-Isolator-Übergang hat keinen Einfluß auf die Frequenzen dieser Moden. In Tab. 9.23 werden die für diese Moden berechneten Frequenzen mit experimentellen Daten verglichen. Zusätzlich sind die Frequenzen des Modells MD4 (entspricht Modell M3 in Ref. [79]) angegeben, bei dem  $xy$ -polarisierte Dipole innerhalb der ionischen LaO-Schichten zugelassen sind. Daraus entnimmt man, daß die bereits in den Modellen MD3 und ID1 gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen durch die Berücksichtigung von  $xy$ -polarisierten



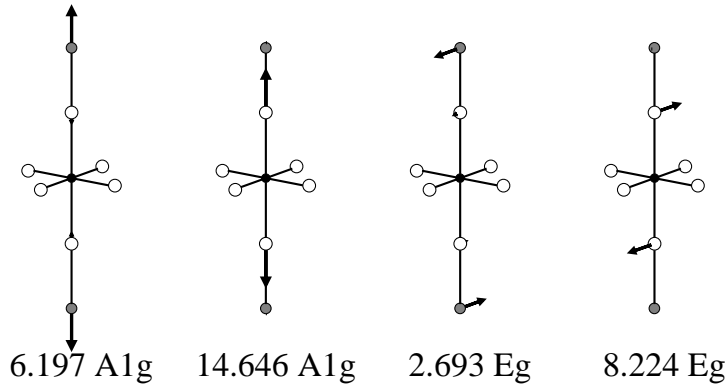


Abbildung 9.10: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) der Raman-Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Modell MD3,  $\mathbf{q} = (0.005\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ).

Dipolfreiheitsgraden weiter verbessert wird. Der Vergleich der experimentellen Daten bestätigt, daß der Metall-Isolator-Übergang keinen Einfluß auf die Frequenzen dieser Moden hat.

Die beiden  $A_{1g}$ -Moden werden wegen ihrer Auslenkungsmuster auch als  $\text{La}^\Gamma$ - und  $\text{O}_z^\Gamma$ -Moden bezeichnet, da die Schwingungen dieser Ionen das Auslenkungsmuster bestimmen, vgl. Abb. 9.10. An diese Moden koppeln die  $z$ -polarisierten Dipolfreiheitsgrade auf den La- und  $\text{O}_z$ -Ionen sowie die Ladungsfuktuationen innerhalb der CuO-Ebene (Cu-,  $\text{O}_{xy}$ -Orbitale und Offsite-LF). Der Vergleich der Frequenzen dieser Moden in den Modelle ID1 und MD3 mit experimentellen Daten, Tab. 9.23, zeigt, daß der Metall-Isolator-Übergang praktisch keinen Einfluß auf die Frequenzen dieser Moden hat, obwohl die Ladungsfuktuationen an diese Moden koppeln. Dieses läßt sich folgendermaßen erklären [15, 91]: Am  $\Gamma$ -Punkt sind für alle Phonomodern  $\sigma$  die Auslenkungsmuster in allen Elementarzellen identisch, damit müssen auch die auslenkungsinduzierten Dichteänderungen, also insbesondere die Ladungstransferamplituden, in allen Elementarzellen für die betrachtete Phononmode übereinstimmen. Aus der Ladungsneutralität folgt dann, daß die Summe über alle Ladungstransferamplituden im Isolator und im Metall innerhalb einer Elementarzelle verschwindet, Gl. (A.61). Dieses erklärt, warum der Isolator-Metall-Übergang in den vorliegenden Modellen keinen Einfluß auf die Frequenzen der  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt hat. Trotz der sehr kleinen Frequenzunterschiede dieser Moden zwischen den Modellen ID1 und MD3 zeigen sich charakteristische Unterschiede bei den phononinduzierten Potentialänderungen, Tab. 9.24. So bewirkt der Isolator-Metall-Übergang eine z. T. starke Reduktion der Potentialänderungen der Onsite-Ladungsfuktuationen (Cu-3d,  $\text{O}_{xy}$ -2p), siehe Tab. 9.24. Auffällig sind auch die relativ großen Potentialänderungen für die delokalisierten Cu-4s- und Cu-4p-Freiheitsgrade.

Quelle	$A_{1g}(1)$ ( $\text{La}^\Gamma$ )	$A_{1g}(2)$ ( $\text{O}_z^\Gamma$ )	$E_g(1)$	$E_g(2)$
RE1	6.98	16.20	2.69	8.22
ID1	6.22	14.69	2.69	8.22
MD3	6.20	14.65	2.69	8.22
Ref. [79] Mod. M3	6.20	14.65	2.41	7.52
Ref. [7] $\text{La}_2\text{CuO}_4$	6.7	12.5	2.6	7.3
Ref. [7] $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$	6.7	12.9	2.7	7.3

Tabelle 9.23: Frequenzen der Raman-aktiven Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Bei den Modellrechnungen in Ref. [79] wurden zusätzlich zu den im Modell MD3 betrachteten adiabatischen Freiheitsgraden  $xy$ -polarisierte Dipole auf den  $\text{O}_z$ - und La-Ionen zugelassen. Die experimentellen Daten aus Ref.[7] wurden durch inelastische Neutronenstreuung bestimmt.

Modell	$\nu$ [THz]		Ladungsfluktuationen					Dipole		
			Cu-3d	Cu-4s	Cu-4p	O <sub>xy</sub> -2p	Off.	O <sub>z</sub>   z	La <sub>z</sub>   z	
ID1	La <sup>Γ</sup>	6.22	$\delta\zeta$	-2.74	○	○	-0.90	4.54	2.77	0.01
			$\delta V_{\text{eff}}$	-20.99	○	○	-52.48	-247.20	-1.10	-0.52
	O <sub>z</sub> <sup>Γ</sup>	14.69	$\delta\zeta$	-2.10	○	○	0.35	1.41	-2.82	-1.69
			$\delta V_{\text{eff}}$	21.98	○	○	12.80	-47.38	-1.69	0.09
MD3	La <sup>Γ</sup>	6.20	$\delta\zeta$	-2.15	-1.68	-0.35	-0.22	4.66	2.78	-0.01
			$\delta V_{\text{eff}}$	-2.13	21.24	20.21	-35.74	235.33	-1.11	0.51
	O <sub>z</sub> <sup>Γ</sup>	14.65	$\delta\zeta$	-1.56	-2.23	-0.41	1.36	1.44	-2.80	-1.70
			$\delta V_{\text{eff}}$	-7.55	-46.65	-84.94	-11.77	-76.45	-1.69	0.10

Tabelle 9.24: Amplituden (in  $10^{-3}e$  für die Ladungsfluktuations- und in  $10^{-3}e a_0$  für die Dipolfreiheitsgrade) und Änderungen der effektiven Potentiale (in meV für die Ladungsfluktuations- und in eV/ $a_0$  für die Dipolfreiheitsgrade) für die adiabatischen Dichtefreiheitsgrade der  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Es sind die Daten für die in Abb. 9.10 dargestellten Auslenkungsmuster angegeben.

Bei beiden  $A_{1g}$ -Moden ist der Ladungstransfer auf den Cu-Ionen im Metall deutlich größer als im Isolator. Bei der  $\text{La}^\Gamma$ -Mode verringert sich der Ladungstransfer auf den O<sub>xy</sub>-Ionen durch den Übergang zum Metall, bei der O<sub>z</sub><sup>Γ</sup>- ist eine Abnahme der Ladungstransferamplituden auf den O<sub>xy</sub>-Ionen zu beobachten. Bei den Offsite-Ladungsfluktuationen und den Dipolfreiheitsgraden ist kein Unterschied der Amplituden zwischen Metall und Isolator festzustellen, d. h. durch den Isolator-Metall-Übergang werden diese Freiheitsgrade nicht stärker abgeschirmt.

Der strukturelle Phasenübergang in die orthorhombische Tieftemperaturphase erhöht die Zahl der Raman-aktiven Moden in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  auf insgesamt 18 (5  $A_g$ -, 3  $B_{1g}$ -, 6  $B_{2g}$ - und 4  $B_{3g}$ -Moden, Anh. C). Von diesen sollen nur diejenigen betrachtet werden, die den Raman-aktiven Moden in der Hochtemperaturphase zugeordnet werden können. Die entsprechenden Auslenkungsmuster zeigt Abb. 9.11. Die planar polarisierten  $B_{2g}$ - und  $B_{3g}$ -Moden entsprechen den  $E_g$ -Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . An die  $B_{3g}$ -Moden koppeln weder die Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebene noch die  $z$ -polarisierten Dipole; die  $B_{2g}$ -Moden werden von den  $z$ -polarisierten Dipolfreiheitsgraden

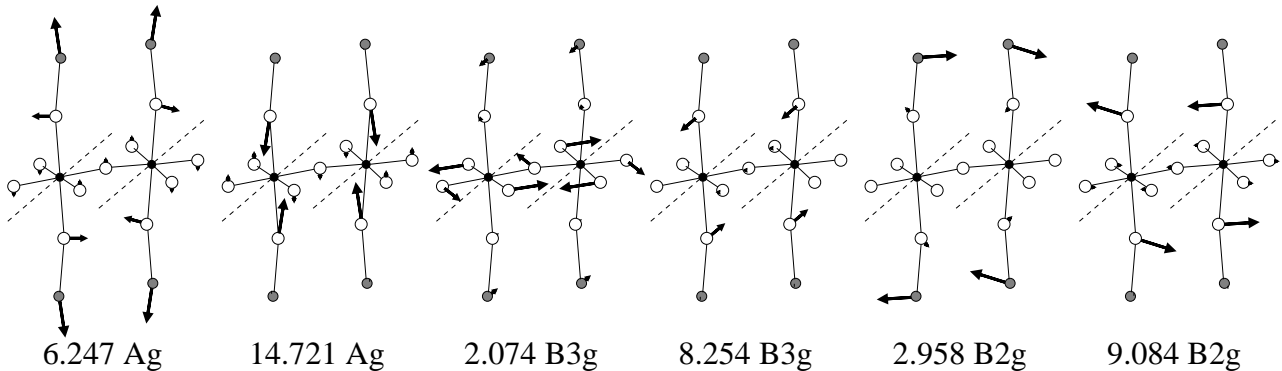


Abbildung 9.11: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) ausgewählter Raman-Moden in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Modell MD3,  $\mathbf{q} = (0, 0, 0.005\frac{2\pi}{c})$ ). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Achse um die die CuO-Oktäeder beim Übergang in die Tieftemperaturstruktur verkippt sind (kristallographische  $b$ -Achse).

Quelle	$A_g(1)$ ( $\text{La}^\Gamma$ )	$A_g(2)$ ( $\text{O}_z^\Gamma$ )	$B_{3g}(1)$	$B_{3g}(2)$	$B_{2g}(1)$	$B_{2g}(2)$
RE1	7.02	16.24	3.84	8.26	2.97	9.12
ID1	6.26	14.76	2.08	8.26	2.96	9.08
MD3	6.26	14.76	2.08	8.26	2.96	9.09
Ref. [105] $\text{La}_2\text{CuO}_4$	6.87	12.77	3.47	7.20	3.51	7.25

Tabelle 9.25: Frequenzen (in THz) ausgewählter Raman-aktiver Moden in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die angegebenen experimentellen Daten aus Ref. [105] wurden durch Raman-Streuung bestimmt.

auf den  $\text{O}_z$ - und  $\text{La}$ -Ionen beeinflusst, Tab. C.7. Weiterhin koppeln die Ladungsfluktuationen auf den  $\text{Cu}$ -Ionen und die Offsite-Ladungsfluktuationen an diese Phononen. Durch den Übergang in die Tieftemperaturphase ändern sich die Auslenkungsmuster dieser Moden gegenüber der HTT-Struktur teilweise recht deutlich, darüber hinaus wird die Entartung der planar polarisierten Moden aufgehoben, Tab. 9.25. Die  $B_{2g}$ -Moden werden durch den strukturellen Phasenübergang zu höheren Frequenzen verschoben. Bei der tiefsten der hier angegebenen  $B_{3g}$ -Moden liegt die Frequenz etwas unterhalb der entsprechenden Mode in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Bei den experimentellen Daten sind nur sehr kleine Verschiebungen zu höheren Frequenzen für die  $B_{2g}$ -Moden festzustellen. Wie in der tetragonalen Phase führt der Isolator-Metall-Übergang zu keinen Renormierungen dieser Moden.

Die in Abb. 9.11 dargestellten  $A_g$ -Moden entsprechen den  $A_{1g}$ -Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Wie in der Hochtemperaturphase koppeln an diese Moden die Ladungsfluktuationen innerhalb der  $\text{CuO}$ -Ebene sowie die  $z$ -polarisierten Dipole auf den  $\text{O}_z$ - und  $\text{La}$ -Ionen. Wie in der tetragonalen Phase ist auch hier keine Renormierung der  $z$ -polarisierten Raman-Moden durch den Isolator-Metall-Übergang zu beobachten. Eine Frequenzverschiebung durch den strukturellen Phasenübergang kann praktisch nicht festgestellt werden, vgl. Tab. 9.23 und 9.25. Dies gilt auch für die Amplituden und Änderungen der effektiven Potentiale der adiabatischen Freiheitsgrade, so daß auf eine entsprechende Angabe verzichtet wird. Vergleicht man die hier vorgestellten Resultate für die Raman-Moden in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , so kann insbesondere bei den  $z$ -polarisierten Moden in guter Näherung die Untersuchung in der tetragonalen Hochtemperaturstruktur durchgeführt werden.

Da  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  isostrukturell zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist, kann die Betrachtung der Raman-aktiven Moden kurz gehalten werden. Die Auslenkungsmuster dieser Moden stimmen mit denen in tetragonalem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  überein. Ebenso gelten dieselben Aussagen bezüglich der Kopplung der adiabatischen Freiheitsgrade an die  $A_{1g}$ - und  $E_g$ -Moden. Die berechneten Frequenzen der  $E_g$ -Moden stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, Tab. 9.26. Die Übereinstimmungen der berechneten Frequenzen für die  $A_{1g}$ -Moden mit dem Experiment sind in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ähnlich gut wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Es ist de facto kein Frequenzunterschied zwischen den Modellen für stöchiometrisches und nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  zu beobachten, was nach den Überlegungen für die  $A_{1g}$ -Moden in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zu erwarten war. Obwohl beide Modelle Isolatoren beschreiben führt die Berücksichtigung von Ladungsfluktuationen auf den ausgedehnten  $\text{Ni-4s}$ -Orbitalen im Modell IND1 zu vergleichbaren Änderungen in den Ladungstransferamplituden wie der Metall-Isolator-Übergang in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Bei beiden  $A_{1g}$ -Moden ist der Ladungstransfer auf den  $\text{Ni}$ -Atomen im Modell IND1 größer im Modell ISD2. Im Unterschied zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  nimmt bei der  $\text{O}_z^\Gamma$ -Mode auch der Ladungstransfer auf den lokalisierten  $\text{Ni-3d}$ -Orbitalen zu, wenn Ladungsfluktuationen auf den ausgedehnten  $\text{Ni-4s}$ -Orbitalen zugelassen werden. Die Änderungen der Ladungstransferamplituden auf den  $\text{O}_{xy}$ -2p-Orbitalen zwischen dem Modell für stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  und dem für nichtstöchiometrisches  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  sind vergleichbar mit denen, die

Quelle			$E_g(1)$	$E_g(2)$	$A_{1g}(1) (\text{La}^\Gamma)$	$A_{1g}(2) (\text{O}_z^\Gamma)$
RE3			2.51	8.05	7.11	15.82
ISD2			2.51	8.05	6.29	14.13
IND1			2.51	8.05	6.28	14.09
Ref. [103]	Ntr	$\text{La}_{1.9}\text{NiO}_{3.87}$	2.7	7.5	4.6	13.4
Ref. [106]	Rmn	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$			4.6	13.6

Tabelle 9.26: Frequenzen (in THz) der Raman-aktiven Moden in tetragonalem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Die experimentellen Daten wurden durch inelastische Neutronenstreuung (Ntr) bzw. durch Raman-Streuung (Rmn) bestimmt.

für diese Orbitale beim Isolator-Metall-Übergang in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zu beobachten sind.

Da in den Bi-Kupraten die Frequenzen der  $E_g$ -Moden unabhängig von den hier betrachteten adiabatischen Freiheitsgraden sind (Tab. C.11 und C.15), beschränkt sich die Diskussion der Raman-aktiven Moden auf die axial-polarisierten  $A_{1g}$ -Moden. Abb. 6.16 zeigt die Auslenkungsmuster der hochfrequenten  $E_g$ -Moden im Modell MBD2.

Die Auslenkungsmuster der vier Raman-aktiven  $A_{1g}$ -Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  sind in Abb. 9.12 dargestellt. An diese Moden koppeln die  $z$ -polarisierten Dipolfreiheitsgraden in den SrO- und den BiO-Ebenen sowie alle in den Modellrechnungen betrachteten Ladungsfluktuationen (Tab. C.11). Analog zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sind in den Modellen ICD1 und MCD1, bei denen nur Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen zugelassen sind, keine signifikanten Unterschiede der Frequenzen der  $A_{1g}$ -Moden zwischen dem Metall und dem Isolator festzustellen. Die Berücksichtigung von Ladungsfluktuationen in den BiO-Ebenen im Isolatormodell IBD1 führt nur für die tiefste  $A_{1g}$ -Mode zu einer gewissen Renormierung, Tab. 9.28. Im Modell MBD2 für das Metall ist bei der zweiten und vierten  $A_{1g}$ -Mode eine deutliche Renormierung beim Isolator-Metall-Übergang zu beobachten, die auf die Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO- und BiO-Ebenen zurückgeführt werden kann. Bei diesen Moden, deren Auslenkungsmuster mit den  $A_{1g}$ -Moden in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  vergleichbar ist, schwingen die Sr- bzw.

Modell	$\nu$ [THz]	Ladungsfluktuationen				Dipole			
			Cu-3d	Cu-4s	$\text{O}_{xy}$ -2p	Off.	$\text{O}_z  z$	$\text{La}_z  z$	
ISD2	$\text{La}^\Gamma$	6.29	$\delta\zeta$	-2.97	o	-0.90	4.78	2.87	0.01
			$\delta V_{\text{eff}}$	-17.96	o	-49.63	-255.99	-1.17	-0.52
	$\text{O}_z^\Gamma$	14.13	$\delta\zeta$	-2.77	o	0.51	1.74	-2.93	-1.74
			$\delta V_{\text{eff}}$	22.35	o	11.15	-60.69	-2.10	0.04
IND1	$\text{La}^\Gamma$	6.28	$\delta\zeta$	-2.94	-0.95	-0.43	4.77	2.88	-0.01
			$\delta V_{\text{eff}}$	-22.60	6.22	-49.10	-257.56	-1.18	-0.52
	$\text{O}_z^\Gamma$	14.09	$\delta\zeta$	-3.07	-1.66	1.54	1.61	-2.91	-1.76
			$\delta V_{\text{eff}}$	6.57	-42.61	12.02	-62.46	-2.10	0.48

Tabelle 9.27: Amplituden und Änderungen der effektiven Potentiale der adiabatischen Dichtefreiheitsgrade der  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt in tetragonalem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . (Einheiten: Ladungsfluktuationen:  $\delta\zeta$  in  $10^{-3}e$ ,  $\delta V_{\text{eff}}$  in meV; Dipolfreiheitsgrade:  $\delta\zeta$  in  $10^{-3}e \cdot a_0$ ,  $\delta V_{\text{eff}}$  in eV/ $a_0$ ). Es sind die Amplituden bzw. Potentialänderungen für die Atome in der oberen Hälfte der Elementarzelle angeben. Die zu diesen Daten gehörenden Auslenkungsmuster entsprechen denen aus Abb. 9.10a.

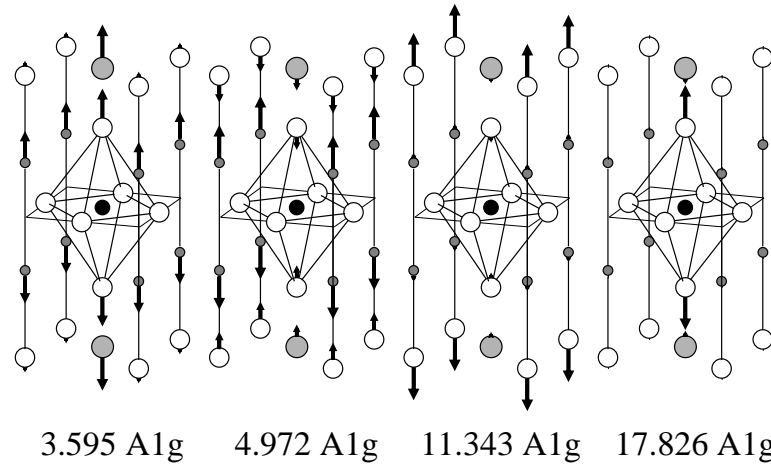


Abbildung 9.12: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) der  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  (Modell MBD2,  $\mathbf{q} = (0.01 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ )

die O2-Ionen, wodurch in der CuO- und der BiO-Ebenen Änderungen der effektiven Potentiale induziert werden, die zu einem Ladungstransfer zwischen diesen Ebenen führen. Weiterhin sind auf den Bi-Ionen große Ladungstransferamplituden festzustellen, Tab. 9.29. Diese qualitativen Unterschiede zwischen den Modellen IBD1 und MBD2 sind darauf zurückzuführen, daß in einem Metall bereits infinitesimale Potentialänderungen zu langreichweitigen Ladungsumverteilungen führen können. Im Isolator sind dazu endliche Anregungsenergien nötig. Daher ist im Isolator der Ladungstransfer zwischen den BiO- und den CuO-Ebenen fast vollständig unterdrückt.

Der Vergleich der hier betrachteten Modelle mit experimentell bestimmten Frequenzen für die  $A_{1g}$ -Moden liefert Indizien dafür, daß die BiO-Ebenen in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  ebenso wie die CuO-Ebenen metallischen Charakter haben. Dies ergibt sich hauptsächlich aus der zweiten  $A_{1g}$ -Mode, deren Abweichung von der experimentell bestimmten Frequenz im Modell MBD2 stark reduziert wurde. In den anderen Modellen liegt die Frequenz dieser Mode fast 3 THz über dem experimentellen Wert. Die Frequenz der höchsten  $A_{1g}$ -Mode liegt im Modell MBD2 1 THz unter dem experimentellen Ergebnis. In den anderen hier betrachteten Modellen wurde ein Wert erhalten, der 1 THz über der gemessenen Frequenz liegt.

In  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ist durch die gegenüber  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  um die zweite CuO-Ebene vergrößerte Elementarzelle neben den jetzt sechs  $A_{1g}$ - und sieben  $E_g$ -Moden eine weitere Raman-aktive Mode zu beobachten. Bei dieser  $B_{1g}$ -Mode schwingen ausschließlich die O1-Ionen in den CuO-Ebenen paar-

Quelle	$A_{1g}(1)$	$A_{1g}(2)$	$A_{1g}(3)$	$A_{1g}(4)$
RE1	4.26	6.91	14.50	21.70
ICD1	3.86	6.30	11.50	19.76
MCD1	3.85	6.28	11.50	19.75
IBD1	3.66	6.30	11.49	19.68
MBD1	3.60	4.97	11.34	17.83
Ref. [84]	2.40	3.54	13.82	18.86

Tabelle 9.28: Frequenzen der  $A_{1g}$ -Moden (in THz) in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Die in Ref. [84] angegebenen experimentellen Daten wurden durch Raman-Spektroskopie bestimmt.

Modell	$\nu$ [THz]		Bi-6p	Cu-3d	Cu-4s	Cu-4p	O1-2p	O3-2p	Off.
ICD1	3.86	$\delta\zeta$	○	-1.46	○	○	-0.38	○	2.21
		$\delta V_{\text{eff}}$	○	-7.48	○	○	-19.98	○	-117.21
	6.30	$\delta\zeta$	○	-2.64	○	○	-1.24	○	5.14
		$\delta V_{\text{eff}}$	○	-54.04	○	○	-84.21	○	-307.69
	11.50	$\delta\zeta$	○	0.17	○	○	-0.05	○	-0.07
		$\delta V_{\text{eff}}$	○	7.12	○	○	6.08	○	10.94
19.76	$\delta\zeta$	○	-0.88	○	○	0.07	○	0.72	
	$\delta V_{\text{eff}}$	○	48.02	○	○	45.76	○	10.88	
MCD1	3.85	$\delta\zeta$	○	-1.05	-1.20	-0.28	0.11	○	2.33
		$\delta V_{\text{eff}}$	○	-2.20	-9.04	-29.95	-15.64	○	-118.08
	6.28	$\delta\zeta$	○	-1.84	-1.76	-0.46	-0.61	○	5.28
		$\delta V_{\text{eff}}$	○	-2.71	1.00	23.56	-37.72	○	-266.06
	11.50	$\delta\zeta$	○	0.14	0.17	0.03	-0.14	○	-0.07
		$\delta V_{\text{eff}}$	○	0.19	0.46	2.11	-1.46	○	3.73
19.75	$\delta\zeta$	○	-0.58	-1.00	-0.23	0.52	○	0.76	
	$\delta V_{\text{eff}}$	○	-1.53	-12.99	-31.15	-2.36	○	-39.63	
IBD1	3.66	$\delta\zeta$	5.52	-1.54	○	○	-0.39	-5.52	2.33
		$\delta V_{\text{eff}}$	44.28	-16.72	○	○	-30.04	64.53	-132.38
	6.30	$\delta\zeta$	0.18	-2.64	○	○	-1.24	-0.19	5.14
		$\delta V_{\text{eff}}$	171.87	-122.80	○	○	-143.57	152.53	-367.05
	11.49	$\delta\zeta$	1.42	0.16	○	○	-0.05	-1.48	-0.07
		$\delta V_{\text{eff}}$	-60.77	32.54	○	○	31.54	-49.88	36.32
19.68	$\delta\zeta$	3.38	-0.89	○	○	0.07	-3.37	0.73	
	$\delta V_{\text{eff}}$	-89.19	137.06	○	○	134.42	-221.28	99.35	
MBD2	3.60	$\delta\zeta$	0.42	-0.10	-0.33	-0.09	2.24	-4.70	4.60
		$\delta V_{\text{eff}}$	17.87	-3.01	-30.47	-60.05	-36.99	43.44	-239.01
	4.97	$\delta\zeta$	-9.34	1.66	1.55	0.31	4.81	-0.96	7.47
		$\delta V_{\text{eff}}$	26.70	-2.82	-49.23	-77.05	-66.22	-4.74	-391.39
	11.34	$\delta\zeta$	3.92	-1.09	-1.00	-0.24	-1.88	-0.68	-0.40
		$\delta V_{\text{eff}}$	3.90	0.06	16.50	17.59	5.07	14.93	25.05
17.83	$\delta\zeta$	10.93	-4.18	-4.31	-1.00	-5.17	-0.42	-1.16	
	$\delta V_{\text{eff}}$	107.85	-1.25	41.95	29.51	24.15	2.90	72.64	

Tabelle 9.29: Amplituden (in  $10^{-3}e$ ) und Änderungen der effektiven Potentiale (in meV) der Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade der  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . Die angegebenen Daten gelten für die in Abb. 9.12 dargestellten Auslenkungsmuster.

Quelle	$A_{1g}(1)$	$A_{1g}(2)$	$A_{1g}(3)$	$A_{1g}(4)$	$A_{1g}(5)$	$A_{1g}(6)$
RE1	3.74	4.71	5.86	14.78	17.92	21.89
ICD1	3.50	4.32	5.19	11.97	15.25	19.66
MCD1	3.43	4.42	5.33	11.97	15.23	19.65
IBD1	3.33	4.26	5.17	11.86	15.24	19.57
MBD3	2.94	4.33	4.85	11.46	13.52	18.22
Ref. [84]	1.86	4.44	3.54	11.84	13.67	18.88

Tabelle 9.30: Frequenzen der  $A_{1g}$ -Moden (in THz) in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Die Zuordnung der experimentellen Daten ist anhand der Auslenkungsmuster erfolgt. Die in Ref. [84] angegebenen experimentellen Daten wurden durch Raman-Spektroskopie bestimmt.

weise gegeneinander und parallel zur  $c$ -Achse, Abb. 9.13a. An diese Mode koppeln ausschließlich die auf den O1-Atomen lokalisierten Ladungsfluktuationen und  $z$ -polarisierten Dipole, Tab. C.15. Daher ist in den hier betrachteten Modellen wegen des Auslenkungsmusters keine Renormierung dieser Mode beim Metall-Isolator-Übergang zu erwarten. Die Abweichung der berechneten Frequenz zu dem experimentellen Wert von 8.87 THz [84] ist darauf zurückzuführen, daß durch die Annahme sphärischer Ionendichten zur Berechnung der Gitterdynamik bereits im zugrunde liegenden Starre-Ionen-Modell RE3 Scherkräfte nicht gut genug beschrieben werden können.

Die Auslenkungsmuster der  $A_{1g}$ -Moden sind in Abb. 9.13b dargestellt. Mit Ausnahme der  $z$ -polarisierten Dipole auf den Ca-Atomen koppeln alle für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  betrachteten adiabatischen Freiheitsgrade an diese Moden. Wie im Einschichter ist eine Renormierung dieser Moden beim Isolator-Metall-Übergang in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  nur zu beobachten, wenn Ladungsfluktuationen sowohl in den CuO- als auch in den BiO-Ebenen zugelassen sind (Modell MBD3, Tab. 9.30). Die Übereinstimmung der im Modell MBD3 berechneten Frequenzen mit den experimentellen Daten ist gut. In Ref. [84] sind neben den Frequenzen auch die Ionen angegeben, die in der entsprechenden Mode am stärksten ausgelenkt werden. Diese Informationen wurden für die Zuordnung der berechneten Frequenzen zu den Meßwerten herangezogen. Es zeigt sich hier noch deutlicher als im Einschichter, daß die BiO-Ebenen offensichtlich metallischen Charakter haben.

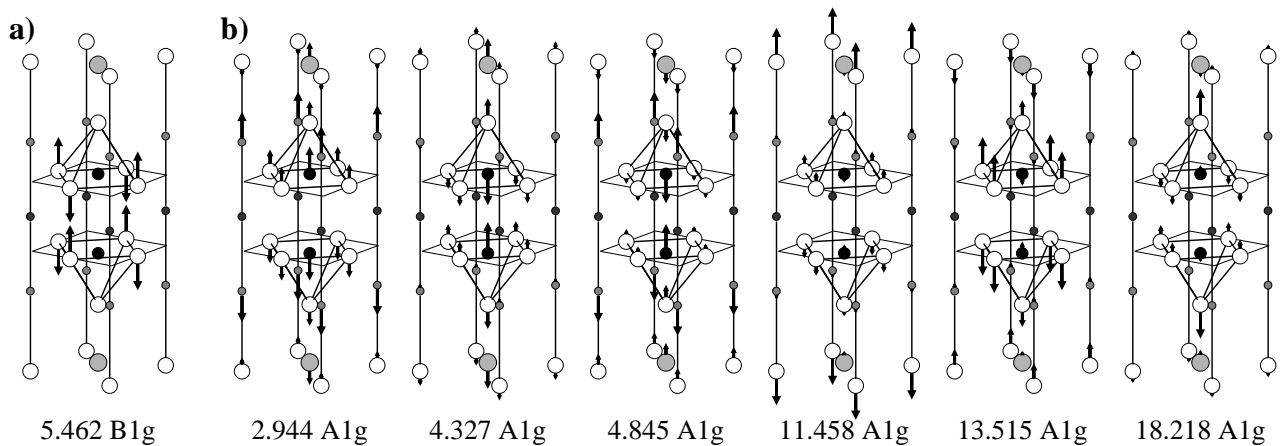


Abbildung 9.13: Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) der Raman-aktiven  $B_{1g}$ -Mode a) und der  $A_{1g}$ -Moden b) im Modell MBD3 für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $\mathbf{q} = (0.01 \frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ).

Modell	$\nu$ [THz]		Bi-6p	Cu-3d	Cu-4s	Cu-4p	O1-2p	O3-2p	Off.
ICD1	15.25	$\delta\zeta$	○	0.96	○	○	-0.57	○	0.13
		$\delta V_{\text{eff}}$	○	23.15	○	○	42.43	○	7.82
	19.66	$\delta\zeta$	○	-0.52	○	○	0.03	○	0.45
		$\delta V_{\text{eff}}$	○	24.74	○	○	28.86	○	-3.87
MCD1	15.24	$\delta\zeta$	○	0.99	0.80	0.16	-0.86	○	-0.25
		$\delta V_{\text{eff}}$	○	2.43	-1.88	-3.82	15.66	○	19.99
	19.66	$\delta\zeta$	○	-0.30	-0.63	-0.15	0.34	○	0.37
		$\delta V_{\text{eff}}$	○	-1.33	-10.75	-20.58	-1.57	○	-17.61
IBD1	15.24	$\delta\zeta$	-0.19	0.97	○	○	-0.58	0.23	0.13
		$\delta V_{\text{eff}}$	-219.93	68.48	○	○	87.72	-215.14	48.20
	19.57	$\delta\zeta$	3.54	-0.53	○	○	0.01	-3.49	0.45
		$\delta V_{\text{eff}}$	-125.64	81.87	○	○	80.84	-258.59	52.79
MCD3	13.52	$\delta\zeta$	8.68	-1.21	-1.31	-0.32	-3.63	2.44	-1.02
		$\delta V_{\text{eff}}$	4.15	1.82	23.89	20.43	27.78	-22.00	67.29
	18.22	$\delta\zeta$	8.47	-1.96	-2.07	-0.47	-1.42	-0.87	-0.26
		$\delta V_{\text{eff}}$	109.34	-1.97	10.60	3.54	3.20	3.62	17.67

Tabelle 9.31: Amplituden (in  $10^{-3}e$ ) und Änderungen der effektiven Potentiale (in meV) der Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade ausgewählter  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Die angegebenen Daten gelten für die in Abb. 9.30b dargestellten Auslenkungsmuster

Für die beiden obersten Moden, die beim Übergang vom Metall zum Isolator am stärksten renormiert werden, sind in Tab. 9.31 im Detail die Amplituden und Änderungen der effektiven Potentiale angegeben. Hier ist deutlich zu erkennen, daß die Renormierung auf den im Metall möglichen langreichweitigen Ladungstransfer zwischen den CuO- und den BiO-Ebenen zurückzuführen ist. Im Metall gilt die Summenregel

$$0 = \sum_{\kappa} \delta\zeta_{\kappa}(\mathbf{q} \rightarrow 0), \quad (9.48)$$

für die Ladungstransferamplituden, die aus der Ladungserhaltung folgt, für die gesamte Elementarzelle, nicht aber für die einzelnen CuO- oder BiO-Ebenen. Im Isolatormodell IBD1 wird obige Gleichung bereits innerhalb der einzelnen CuO- bzw BiO-Schichten erfüllt, d. h. es findet kein Ladungstransfer zwischen den CuO- und BiO-Ebenen sondern nur eine Ladungsumverteilung innerhalb dieser Ebenen statt. Dieser qualitative Unterschied zwischen den Modellen IBD1 und MBD3 ist am einfachsten an den Ladungstransferamplituden der Bi- und O3-Ionen in Tab. 9.31 zu erkennen. Im Isolatormodell gilt für beide angegeben  $A_{1g}$ -Moden im Rahmen der numerischen Genauigkeit:

$$\delta\zeta_{\text{Bi}}(\mathbf{q} \rightarrow 0) + \delta\zeta_{\text{O3}}(\mathbf{q} \rightarrow 0) \approx 0 \quad (9.49)$$

und entsprechend für die Ladungstransferamplituden innerhalb der CuO-Ebene, d. h. es findet nur eine Ladungsumverteilung innerhalb der einzelnen BiO- bzw. CuO-Ebenen statt. Im Modell MBD3 gilt dagegen:

$$\delta\zeta_{\text{Bi}}(\mathbf{q} \rightarrow 0) + \delta\zeta_{\text{O3}}(\mathbf{q} \rightarrow 0) \neq 0. \quad (9.50)$$



D. h. Gl. (9.48) ist nur erfüllt, wenn über alle Ladungstransferamplituden innerhalb eine Elementarzelle summiert wird.<sup>2</sup> Dieses zeigt, daß im Metall eine Ladungsumverteilung zwischen den BiO- und CuO-Ebenen erfolgt, die zu der Renormierung der  $A_{1g}$ -Moden beim Übergang vom Isolator zum Metall führt.

---

<sup>2</sup>In den Modellen für metallisches  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  sind dies jeweils zwei Bi-6p-, O3-2p-, Cu-3d-, Cu-4s-, Cu-4p-Orbitale sowie vier O1-2p-Orbitale.



# Kapitel 10

## *c*-Achsen-Phononen in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Der Ladungstransport entlang der *c*-Achse in den HTSL, d. h. senkrecht zu den CuO-Ebenen, ist bisher weitgehend unverstanden. LDA-Bandstrukturrechnungen im Rahmen der adiabatischen Näherung liefern für diese Materialien entlang der  $k_z$ -Richtung eine zu starke Dispersion, so daß (ungekoppelte) Plasmonen außerhalb des Frequenzspektrums der Phononen liegen. Dies führt zu einem adiabatisch metallischem Ladungsresponse, der zwar mit der Interpretation der *c*-Achsen-Phonondaten in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  aus Neutronenmessungen in Übereinstimmung zu sein scheint, die metallischen Charakter der Bindungen signalisieren, nicht aber mit dem optischen Infrarotresponse, der typisch für einen ionischen Isolator ist. Eine Erklärung konnte kürzlich im Rahmen von Modelluntersuchungen gegeben werden, bei denen ein nichtadiabatische Responseverhalten der Elektronen in einem kleinen Bereich um die  $\Lambda$ -Richtung (*c*-Achse) zugelassen wurden [80]. Die Rechnungen haben gezeigt, daß der Ladungstransport in diesem Bereich wegen der starken Anisotropie des Materials (nichtadiabatisch) isolator-ähnlich ist. Eine offene Fragestellung ist noch die Auswirkung der elektronischen Bandstruktur senkrecht zur *c*-Achse, d. h. in den CuO-Ebene auf die Größe dieses Bereichs in dem u. a. auch eine starke Elektron-Phonon-Kopplung herrscht.

Zur Untersuchung der Elektron-Phonon-Kopplung entlang der *c*-Achse der HTSL muß über die adiabatische Näherung hinausgegangen werden. Die Berücksichtigung einer dynamischen Abschirmung führt zu einer Kopplung von Phononen mit energetisch tiefliegenden Plasmonen (Phonon-Plasmon-Mixing). Für eine solche nichtadiabatische Berechnung der Phononen ist eine Erweiterung des in Kap. 2 vorgestellten Formalismus erforderlich. Dieses geschieht durch die Ergänzung des Energienenners der Tight-Binding-Polarisierbarkeit Gl. (2.145) um den Term  $-(\hbar\omega + i\eta)$ . Die so gewonnene frequenzabhängige Polarisierbarkeit gibt an, wie sich die Dichte der Elektronen unter einer äußeren Störung mit der Frequenz  $\omega$  ändert (Anh. B):

$$\Pi_{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}, n, n'} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n'} - f_{\mathbf{k}, n}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n'} - \varepsilon_{\mathbf{k}, n} - (\hbar\omega + i\eta)} G_{\kappa\kappa'}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, n, \mathbf{k} + \mathbf{q}, n') \quad (10.1)$$

mit  $\eta = 0^+$  und

$$G_{\kappa\kappa'}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, n, \mathbf{k} + \mathbf{q}, n') := (F_{\kappa}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, n, \mathbf{k} + \mathbf{q}, n')) (F_{\kappa'}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, n, \mathbf{k} + \mathbf{q}, n'))^* \quad (10.2)$$

Die Matrixelemente  $F_{\kappa}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, n, \mathbf{k} + \mathbf{q}, n')$  sind wie in Gl. (2.146) definiert. Wegen des zusätzlichen Termes  $i\eta$  in Nenner der einzelnen Summanden in Gl. (10.1) ist die frequenzabhängige Polarisierbarkeit i. a. nicht hermitesch. Mit Hilfe einer einfachen Umformung kann eine Darstellung durch zwei

hermitesche Matrizen angegeben werden:

$$\mathbf{\Pi}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{\Pi}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) + i\mathbf{\Pi}^{(2)}(\mathbf{q}, \omega) \quad (10.3)$$

Die Elemente der Matrizen  $\mathbf{\Pi}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega)$  und  $\mathbf{\Pi}^{(2)}(\mathbf{q}, \omega)$  sind durch folgende Beziehungen gegeben:

$$\Pi_{\kappa, \kappa'}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}, n, n'} \frac{(f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n'} - f_{\mathbf{k}, n}) (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n'} - \varepsilon_{\mathbf{k}, n} - \hbar\omega)}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n'} - \varepsilon_{\mathbf{k}, n} - \hbar\omega)^2 + \eta^2} G_{\kappa\kappa'}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, n, \mathbf{k} + \mathbf{q}, n') \quad (10.4a)$$

und

$$\Pi_{\kappa, \kappa'}^{(2)}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}, n, n'} \frac{\eta (f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n'} - f_{\mathbf{k}, n})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n'} - \varepsilon_{\mathbf{k}, n} - \hbar\omega)^2 + \eta^2} G_{\kappa\kappa'}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, n, \mathbf{k} + \mathbf{q}, n'). \quad (10.4b)$$

Die Hermitezität dieser Matrizen folgt aus der Hermitezität der Matrixelemente  $G_{\kappa\kappa'}^{\text{eff}}$ . Die Größe  $\mathbf{\Pi}^{(2)}(\mathbf{q}, \omega)$  verschwindet für solche Frequenzen für die keine Übergänge in der elektronischen Bandstruktur mit der entsprechenden Energie existieren. In diesem Fall gilt:  $\mathbf{\Pi}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{\Pi}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega)$ . Wegen der endlichen Bandbreite der Bänder die die Fermi-Energie schneiden, gibt es eine Grenzfrequenz  $\omega_{\text{Dmp}}$ , ab der gilt  $\mathbf{\Pi}^{(2)}(\mathbf{q}, \omega) = 0$  für alle  $\omega > \omega_{\text{Dmp}}$ . Diese kann durch

$$\omega_{\text{Dmp}}(\mathbf{q}) = \max_m \max_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} |\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, m} - \varepsilon_{\mathbf{k}, m}|. \quad (10.5)$$

abgeschätzt werden. Wobei  $m$  die Bänder bezeichnet, die die Fermi-Energie schneiden.

Eine Modellierung der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit, wie in Kap. 2.5 für die statische Polarisierbarkeit vorgestellt ist nicht möglich. Daher ist die Untersuchung der nichtadiabatischen Effekte der Gitterdynamik sehr zeitaufwendig. Die Berücksichtigung von Dipolfuktuationen zusätzlich zu den Ladungsfluktuationen ist weiterhin im Rahmen der adiabatischen Näherung möglich, da mit den Dipolfreiheitsgraden wesentlich größere elektronische Anregungen verbunden sind. Die Berechnung der Polarisationsmatrix bei der Berücksichtigung von Dipol- und Ladungsfluktuationen kann weiterhin nach dem in Kap. 2.5 vorgestellten Schema erfolgen. Aus den Gln. (2.143a) bis (2.143c) ergibt sich, daß mit der frequenzabhängigen Ladungsfluktuationpolarisierbarkeit auch die gesamte Polarisierbarkeitsmatrix von der Frequenz  $\omega$  der Störung abhängt. Offsite-Ladungsfluktuationen können dagegen im Rahmen der nichtadiabatischen Gitterdynamik nicht berücksichtigt werden, da ein geeignetes Verfahren fehlt, mit dem sich die Kopplungen zwischen den On- und Offsite-Ladungsfluktuationen frequenzabhängig behandeln lassen.

Die frequenzabhängige Polarisierbarkeit führt nach Gl. (2.17) direkt zu einer frequenzabhängigen dielektrischen Funktion:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}}(\mathbf{q}) \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}, \omega). \quad (10.6)$$

Die Dispersion  $\omega_{Pl}(\mathbf{q})$  der ungekoppelten, umgedampften Plasmonen ( $\Im m(\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)) = 0$ ) kann hieraus über die Bedingung

$$\det[\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega_{Pl})] \stackrel{!}{=} 0 \quad (10.7)$$

bestimmt werden. Mit der Polarisierbarkeit  $\mathbf{\Pi}$  hängt auch die dynamische Matrix von der Störung  $\omega$  ab:

$$t_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \text{RIM} t_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_{\kappa} \left( B_{i\kappa}^{\kappa\alpha}(\mathbf{q}) \right)^* X_{i\kappa}^{\kappa\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \quad (10.8)$$

mit

$$X(\mathbf{q}, \omega) = \Pi(\mathbf{q}, \omega) \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{B}(\mathbf{q}). \quad (10.9)$$

Da die Störung des elektronischen Systems durch das Phonon  $(\mathbf{q}, \sigma)$  selbst hervorgerufen wird, ist das Eigenwertproblem der dynamischen Matrix selbstkonsistent zu lösen. Mit der frequenzabhängigen Polarisierbarkeitsmatrix  $\Pi(\mathbf{q}, \omega)$  ist auch die dynamische Matrix nicht mehr hermitesch und deren Eigenwerte sind i. a. komplex. Physikalisch bedeutet dies, daß die Phononen gedämpft sind. Der Imaginärteil der Phononfrequenz  $\tilde{\omega}_\sigma(\mathbf{q}) = \omega_\sigma(\mathbf{q}) + i\gamma_\sigma(\mathbf{q})$  gibt die Linienbreite des Phonons an. In dem Ausdruck zur Berechnung der elektronischen Polarisierbarkeit Gl. (10.1) werden Dämpfungsprozesse generell ignoriert. Da die Linienbreite  $\gamma_\sigma(\mathbf{q})$  wesentlich kleiner ist als der Realteil  $\omega_\sigma(\mathbf{q})$  der Phononfrequenz kann die Linienbreite bei der Formulierung der Selbstkonsistenz vernachlässigt werden:

$$\mathbf{t}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{e}(\mathbf{q}, \omega) = \tilde{\omega}^2(\mathbf{q}) \mathbf{e}(\mathbf{q}, \omega) \quad \text{mit} \quad \omega = \Re e \tilde{\omega}^2(\mathbf{q}). \quad (10.10)$$

Die Plasmonen koppeln nur an solche Phononzweige, die aufgrund ihrer Symmetrie von den Ladungsfluktuationen beeinflußt werden. Die Anzahl der Lösungen von Gl. (10.10) ist um die Anzahl der freien Plasmonen größer als die der entsprechenden adiabatischen dynamischen Matrix.

Der Vergleich der Frequenzen für die optischen Phononen in undotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , die mit inelastischer Neutronenstreuung und mit IR-Messungen bestimmt wurden, zeigen eine gute Übereinstimmungen. Die Neutronenmessungen zeigen — bis auf die tiefliegenden Zweige — einen nahezu dispersionslosen Verlauf der  $\Lambda_1$ -Zweige [77], die charakteristischen LO-TO-Aufspaltungen der  $A_{2u}$ -Moden sind gut zu erkennen. Das IR-Spektrum zeigt den durch die phononischen Beiträge bestimmten Verlauf eines ionischen Isolators [95]. Beim Übergang zu dotiertem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  sind in den IR-Untersuchungen nur geringe Unterschiede gegenüber dem undotiertem Material festzustellen. Auch hier zeigt das Spektrum den typischen Verlauf eines ionischen Isolators. Im Widerspruch hierzu stehen die Resultate, die mit inelastischer Neutronenstreuung erhalten wurden. Diese zeigen die typischen Merkmale eines Metalls [77]. Alle LO-TO-Aufspaltungen sind geschlossen. Hieraus resultiert der für das Metall charakteristische, sehr steil verlaufende  $\Lambda_1$ -Zweig, der auf das Schließen der ferroelektrischen Aufspaltung zurückzuführen ist. Den Vergleich der Neutronendaten mit berechneten Phonondispersionen zeigen z. B. die Abb. 6.4 für das Metall und 6.7 für den Isolator. Ein weiterer Unterschied in den Neutronenmessungen für dotiertes und undotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist das Signal welches für die  $O_z^Z$ -Mode (höchste  $A_{1g}$ -Mode am  $Z$ -Punkt) erhalten wird. Neben einer Renormierung von ca. 5.5 THz beim Übergang vom undotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zum optimal dotiertem  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  wird eine große Linienbreite beobachtet [88]. Das Auslenkungsmuster dieser Mode zeigt Abb. 10.1.

Für die Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung entlang der  $c$ -Achse werden wie bei den adiabatischen Rechnungen nur Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen betrachtet. Die Berechnung der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit erfolgt auf der Basis eines von Vielsack und von Baltz vorgeschlagenen Tight-Binding-Modells für die CuO-Ebene [107] (Modell TB1). Die Tight-Binding-Basis dieses Modells besteht aus den fünf Cu-3d-Orbitale und den jeweils drei 2p-Orbitalen der  $O_{xy}$ -Atome (11-Band-Modell). Eine Kopplung zwischen benachbarten CuO-Ebenen wird nicht berücksichtigt. Die Tight-Binding-Parameter dieses Modells sind in Tab. 10.1 zusammengestellt. Dieses Modell beschreibt den extrem anisotropen Fall einer streng zweidimensionalen elektronischen Bandstruktur. Der in Abb. 10.2 dargestellte Verlauf der Bänder innerhalb  $k_x k_y$ -Ebene stimmt insbesondere in der Nähe der Fermi-Energie recht gut mit aufwendigeren LDA-Rechnungen überein [44, 70]. In den folgenden Untersuchungen werden zusätzlich zu den Ladungsfluktuationen auf den

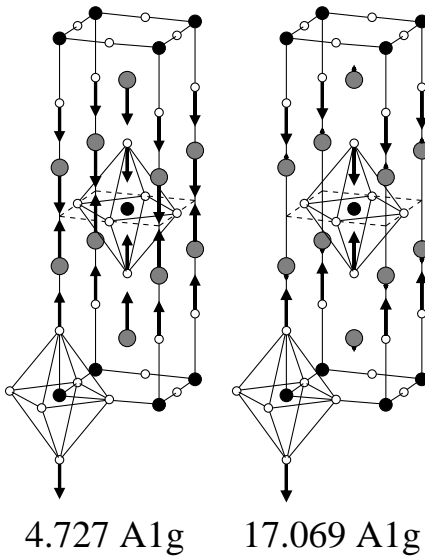


Abbildung 10.1: Auslenkungsmuster der  $\text{La}^Z$ -Mode (links) und der  $\text{O}_z^Z$ -Mode (rechts) im adiabatischen Isolatormodell ID1. Frequenzen in THz

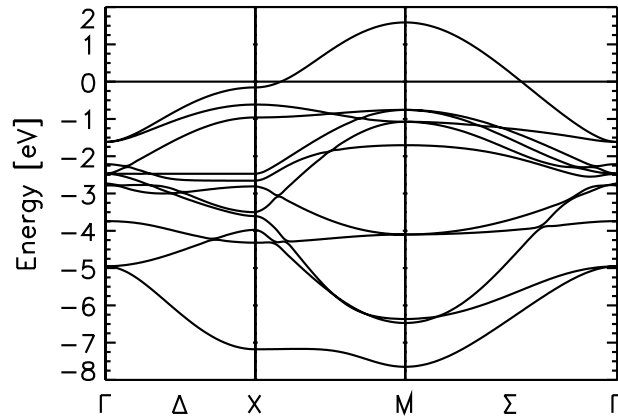


Abbildung 10.2: Bandstruktur des 11-Band-Tight-Binding-Modells TB1.

Cu-3d- und  $\text{O}_{xy}$ -2p-Orbitalen  $z$ -polarisierte Dipolfuktuationen auf allen Ionen berücksichtigt, deren Polarisierbarkeiten wie in den Modellen MD3 bzw. ID1 aus Kap. 6.1 gewählt werden. (Cu,  $\text{O}_z$  100% und La,  $\text{O}_{xy}$  30% des mit dem Sternheimer-Verfahren berechneten ab-initio-Wertes).

Wie Untersuchungen von Falter et al. gezeigt haben treten signifikante nichtadiabatische Effekte nur in einem sehr kleinen kegelförmigen Bereich um die  $\Lambda$ -Richtung auf [34]. Abb. 10.3 zeigt schematisch den nichtadiabatischen Bereich innerhalb der  $k_x k_z$ -Ebene mit den zusätzlichen Richtungen  $\Delta'$ ,  $\Lambda'$  und  $\Lambda''$ . Außerhalb des grau unterlegten Gebiets ist der Ladungsresponse adiabatisch-metallisch. Die Ladungsfluktuationen auf den Cu- und  $\text{O}_{xy}$ -Ionen koppeln in  $\Lambda$ -Richtung an die Zweige der 1- und 2-Darstellung (Tab. C.4). Der  $\Lambda_2$ -Zweig endet am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt in den  $B_{2u}$ -Moden, die von die-

Kopplungsintegrale		Onsite-Terme	
Cu- $\text{O}_{xy}$		Cu	
$V_{pd\sigma}$	-1.6220	$E_{xy}, E_{yz}, E_{zx}$	-2.4650
$V_{pd\pi}$	0.8353	$E_{x^2-y^2}$	-2.2064
		$E_{3z^2-1}$	-2.7804
$\text{O}_{xy}$ - $\text{O}_{xy}$ 1. NB		$\text{O}_x$	
$V_{pp\sigma}$	0.8732	$E_x$	-4.2912
$V_{pp\pi}$	-0.1269	$E_y, E_z$	-2.8030
$\text{O}_{xy}$ - $\text{O}_{xy}$ 2. NB		$\text{O}_y$	
$V_{pp\sigma}$	0.23996	$E_y$	-4.2912
$V_{pp\pi}$	-0.1059	$E_x, E_z$	-2.8030

Tabelle 10.1: Tight-Binding-Parameter des 11-Band-Modells TB1 in eV [107]. NB steht für Nachbarordnung.

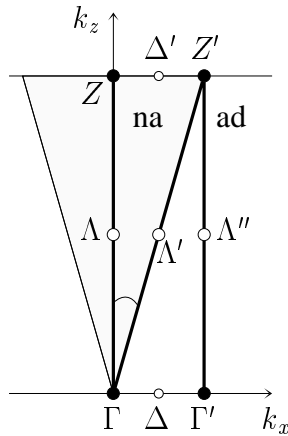


Abbildung 10.3: Schematische Darstellung des nichtadiabatischen Bereiches in der  $k_x k_z$ -Ebene mit den Richtungen  $\Delta' = (\zeta \varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$ ,  $\Lambda' = \zeta(\varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$  und  $\Lambda'' = (\varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \zeta \frac{2\pi}{c})$ ,  $\zeta \in [0, 1]$ ,  $\varepsilon$  fest. na: nichtadiabatischer, ad: adiabatischer Bereich. Nach Ref. [69].

sen Ladungsfluktationsfreiheitsgraden nicht beeinflusst werden, Tab. C.3. Eine Renormierung dieses Zweiges durch die Ladungsfluktationen ist nicht zu beobachten. Eine Phonon-Plasmon-Kopplung ist nur bei den  $\Lambda_1$ -Zweigen gegeben. Die  $\Lambda_3$ -Zweige bleiben aus Symmetriegründen von den betrachteten Freiheitsgraden unbeeinflusst, Tab. C.4. Abb. 10.4a zeigt die nichtadiabatische Phonondispersion der  $\Lambda_1$ -Zweige, die auf der Basis des Tight-Binding-Modells TB1 mit den oben genannten Dipolfreiheitsgraden berechnet wurde (Modell NA1). Diese unterscheidet sich grundlegend von der des adiabatischen Metalls (Modell AD1, Abb. 10.4c), die ebenfalls auf der Grundlage des Bandstrukturmodells TB1 in adiabatischer Näherung mit statischem Screening berechnet wurde. In diesem Modell wurde die statische Polarisierbarkeit nach Gl. (2.145) benutzt. Im streng zweidimensionalen Bandstruktur-

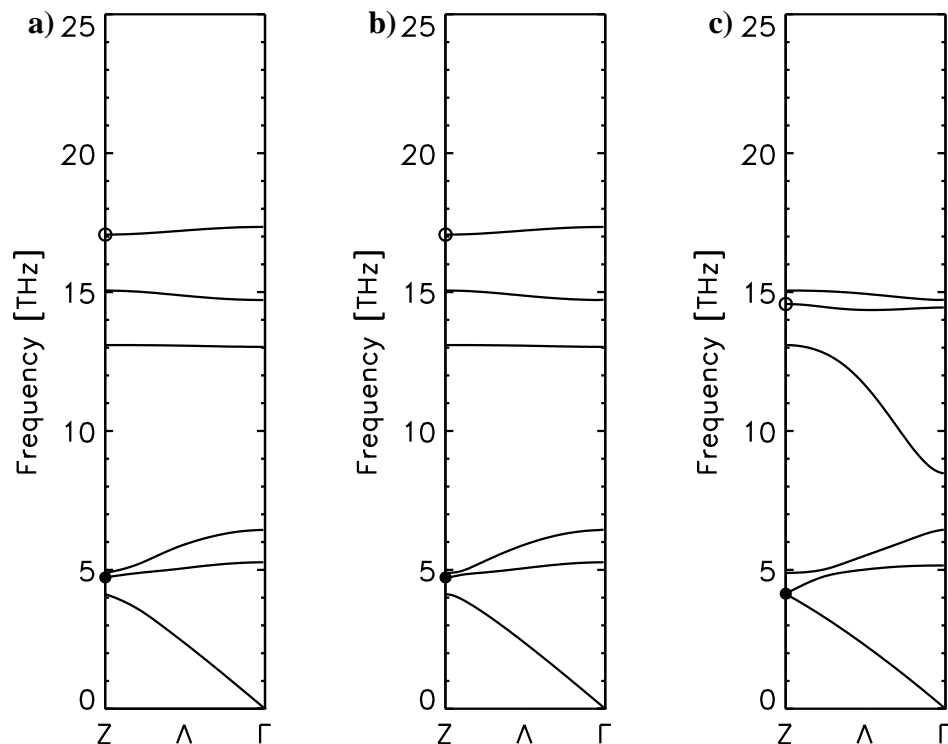


Abbildung 10.4: Phonondispersion entlang der  $\Lambda$ -Richtung. a) Nichtadiabatische Rechnung, Modell NA1, b) Adiabatischer Isolator, Modell Iso1, c) adiabatisches Metall, Modell AD1. Es sind nur die Zweige der 1-Darstellung abgebildet.  $\circ$ :  $\text{O}^Z$ -Mode;  $\bullet$ :  $\text{La}^Z$ -Mode.

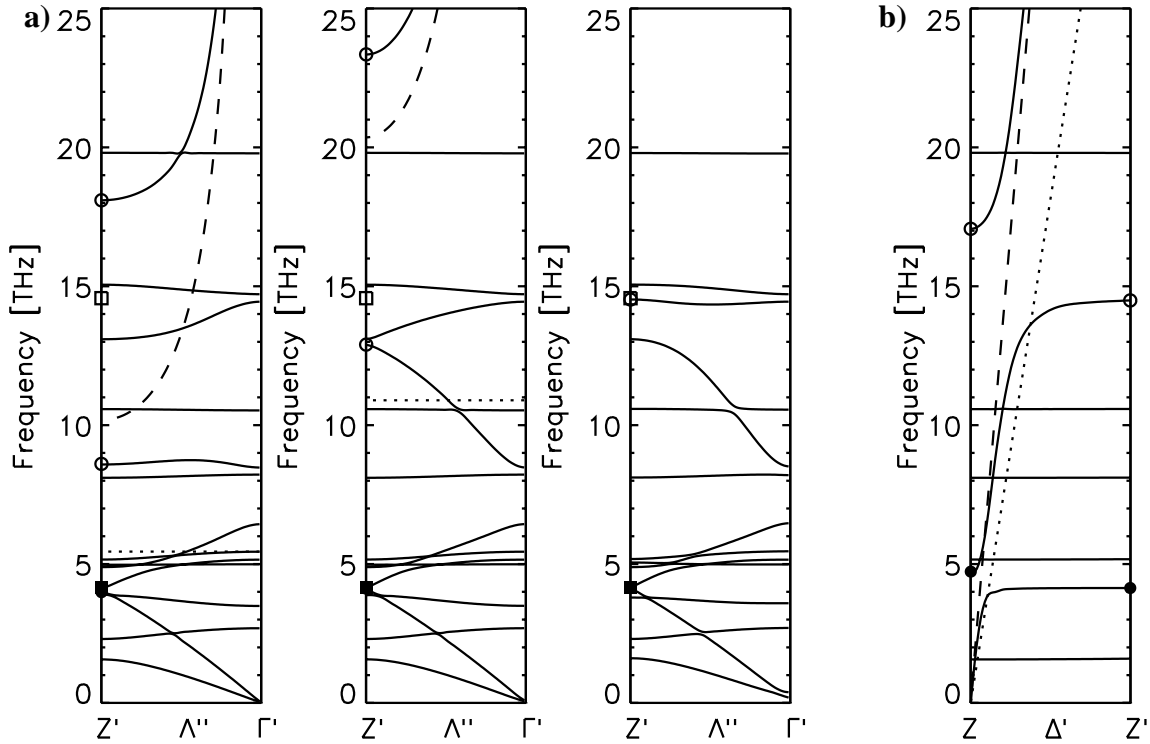


Abbildung 10.5: a) Phonondispersion entlang verschiedener  $\Lambda''$ -Richtung im Modell NA1, von links nach rechts:  $\varepsilon = 0.003$ ,  $\varepsilon = 0.006$ ,  $\varepsilon = 0.025$ . b) Phonondispersion entlang der  $\Delta'$ -Richtung  $\mathbf{q} = (\varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \zeta \frac{2\pi}{c})$ ,  $\varepsilon \in [0.00, 0.02]$ . —  $\Lambda''_1$ -,  $\Delta'_1$ -Moden,  $\cdots$   $\nu_{\text{Dmp}}(\mathbf{q})$ , - - -  $\nu_{\text{Pl}}(\mathbf{q})$ .  $\circ$   $\text{O}_z^{Z'}$ -,  $\text{O}_z^Z$ -Mode;  $\bullet$ :  $\text{La}^{Z'}$ -,  $\text{La}^Z$ -Mode (na.);  $\square$ ,  $\blacksquare$ :  $\text{O}_z^{Z'}$ -,  $\text{La}^Z$ -Mode (ad.)

modell TB1 verschwindet der Intradbandbeitrag zur frequenzabhängigen Polarisierbarkeit (d. h. die Summanden in Gl. (10.1) mit  $n = n'$ ) für alle  $\mathbf{q}$ -Vektoren entlang der  $\Lambda$ -Richtung. Für diese Wellenvektoren erfüllt die Polarisierbarkeitsmatrix die Isolatorsummenregel, so daß die Phonondispersion des nichtadiabatischen Metalls in dieser Richtung mit der des adiabatischen Isolators (Modell Iso1) in Abb. 10.4b übereinstimmt. Im Modell Iso1 wurde bei der Berechnung der Phonondispersion nur der Interbandbeitrag des Tight-Binding-Modells TB1 für die statische Polarisierbarkeit berücksichtigt. Für  $\mathbf{q}$ -Vektoren außerhalb der  $\Lambda$ -Richtung, d. h. mit von Null verschiedenen  $q_x$ - und  $q_y$ -Komponenten, ergeben sich von Null verschiedene Werte für den Intradbandbeitrag der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit. Dieses führt auf ein Plasmon, dessen Frequenz im Bereich der Phononfrequenzen liegt, Abb. 10.5.

Um die Ausdehnung des nichtadiabatischen Bereiches abzuschätzen wird die Phonondispersion entlang der parallel zur  $\Lambda$ -Richtungen verlaufenden  $\Lambda''$ -Richtungen betrachtet ( $\Lambda'' \sim (\varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \zeta \frac{2\pi}{c})$ ,  $\zeta \in [0, 1]$ ), Abb. 10.5a. Die Phononen entlang dieser Richtungen lassen sich nach zwei irreduziblen Darstellungen klassifizieren, von denen nur diejenigen der 1-Darstellung an die Plasmonen koppeln, Tab. C.4. Die Phonondispersion im Modell NA1 ist für drei verschiedene Abstände zur  $\Lambda$ -Richtungen in Abb. 10.5a dargestellt. Für sehr kleine  $\varepsilon$  ist am  $Z'$ -Punkt ( $\mathbf{q} = (\varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$ ) ein tiefliegendes Plasmon zu beobachten. Dessen Frequenz steigt entlang der  $\Lambda''$ -Richtung sehr schnell an und liegt schließlich außerhalb des Phononspektrums. Darüber hinaus ist eine Zunahme der Frequenz des freien Plasmons am  $Z'$ -Punkt mit zunehmendem Abstand zum  $Z$ -Punkt festzustellen. Bei  $\varepsilon = 0.025$  liegt die Frequenz des freien Plasmons so hoch, daß sich die Phonondispersion nur noch minimal von der



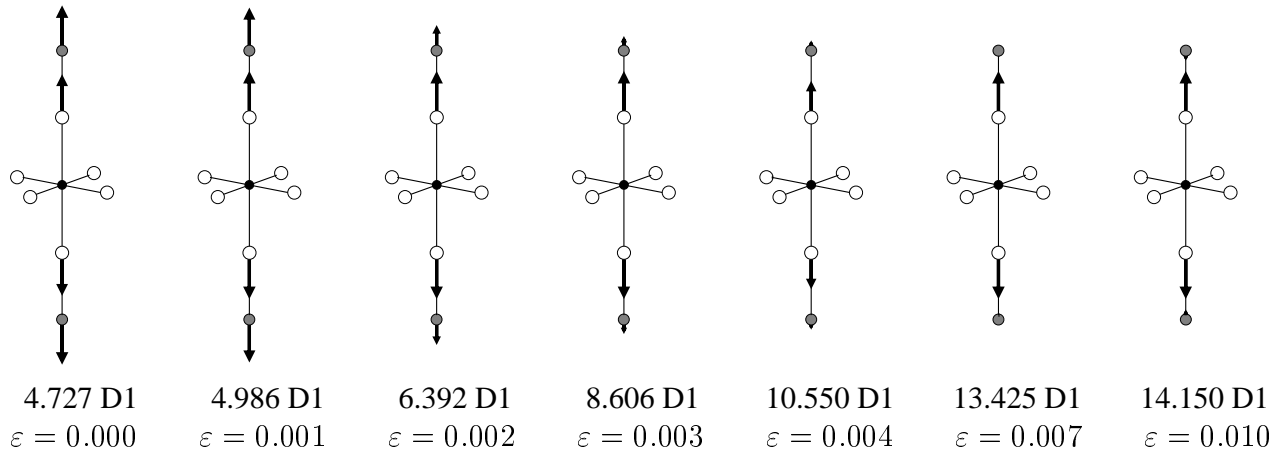


Abbildung 10.6: Übergang der  $\text{La}^Z$ -Mode in die  $\text{O}_z^Z$ -Mode beim Wechsel vom nichtadiabatischen in den adiabatischen Bereich im Modell NA1 im Verlauf des mittleren stark dispergierenden Zweiges in Abb. 10.5b. Angegeben sind die Auslenkungsmuster und Frequenzen (in THz) für verschiedene Punkte  $\mathbf{q}(\varepsilon) = (\varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$  in der Nähe des  $Z$ -Punktes ( $\mathbf{q}(\varepsilon = 0)$ ). Die Pfeillängen sind bezüglich des in der jeweiligen Moden am stärksten ausgelenkten Ions normiert. Die Eigenvektorkomponenten dieser Moden sind in Tab. 10.2 zusammengestellt.

des adiabatischen Metalls unterscheidet. Beim Vergleich von Abb. 10.5 mit Abb. 10.4c ist zu beachten, daß ein Teil der  $\Lambda_1''$ -Zweige den  $\Lambda_3$ -Zweigen entspricht, die in Abb. 10.4c nicht dargestellt sind. Der Übergangsbereich zwischen adiabatischem und nichtadiabatischem Verhalten kann bei  $\varepsilon \approx 0.006$  angesiedelt werden. Hier liegt die Frequenz des freien Plasmons noch im Bereich des Phononspektrums, gleichzeitig sind die für das adiabatische Metall typischen Strukturen zu erkennen.

Eine genauere Abschätzung der Ausdehnung des nichtadiabatischen Bereiches ist durch eine Untersuchung der Phonondispersion in der Umgebung des  $Z$ -Punktes möglich. Abb. 10.5b zeigt die Phonondispersionen entlang der  $\Delta_1'$ -Richtung in der Nähe des  $Z$ -Punktes für das Modell NA1 ( $\mathbf{q} = (\varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$ ,  $\varepsilon \in [0.00, 0.02]$ ). Nur drei der acht abgebildeten  $\Delta_1'$ -Zweige zeigen eine größere Dispersion. Die Auslenkungsmuster, die bei diesen Zweigen beobachtet werden, entsprechen denen der  $\text{La}^Z$ - und der  $\text{O}_z^Z$ -Mode. Der höchste dieser Zweige beginnt am  $Z$ -Punkt in der phononartigen  $\text{O}_z^Z$ -Mode dieser steigt mit zunehmendem Abstand von  $Z$ -Punkt sehr schnell an. Der tiefliegende  $\Delta_1'$ -Zweig, der am  $Z$ -Punkt bei  $\nu = 0$  THz beginnt, verläuft bereits ab einem sehr geringen Abstand vom  $Z$ -Punkt dispersionslos. Das Auslenkungsmuster dieser Phononen entspricht im dem Bereich, in dem dieser Zweige dispersionslos verläuft, dem der  $\text{La}^Z$ -Mode. Besonders gut geeignet, um die Größe des nichtadiabatischen Bereiches abzuschätzen, ist der mittlere der drei  $\Delta_1'$ -Zweige, die eine starke Dispersion zeigen. Mit zunehmendem Abstand von  $Z$ -Punkt ändert sich bei diesem Zweig

	$\varepsilon = 0.000$	$\varepsilon = 0.001$	$\varepsilon = 0.002$	$\varepsilon = 0.003$	$\varepsilon = 0.004$	$\varepsilon = 0.007$	$\varepsilon = 0.010$
$e_z(\text{O}_z)$	0.21	0.24	0.42	0.64	0.45	0.70	0.69
$e_z(\text{La})$	0.67	0.67	0.57	0.29	-0.05	-0.11	-0.14

Tabelle 10.2: Komponenten der auf Eins normierten Eigenvektoren für den stark dispergierenden mittleren  $\Delta_1'$ -Zweig in Abb. 10.5b. Es sind die Werte für die Ionen in der oberen Hälfte der Elementarzelle angegeben. Die Auslenkungsmuster dieser Moden zeigt Abb. 10.6.

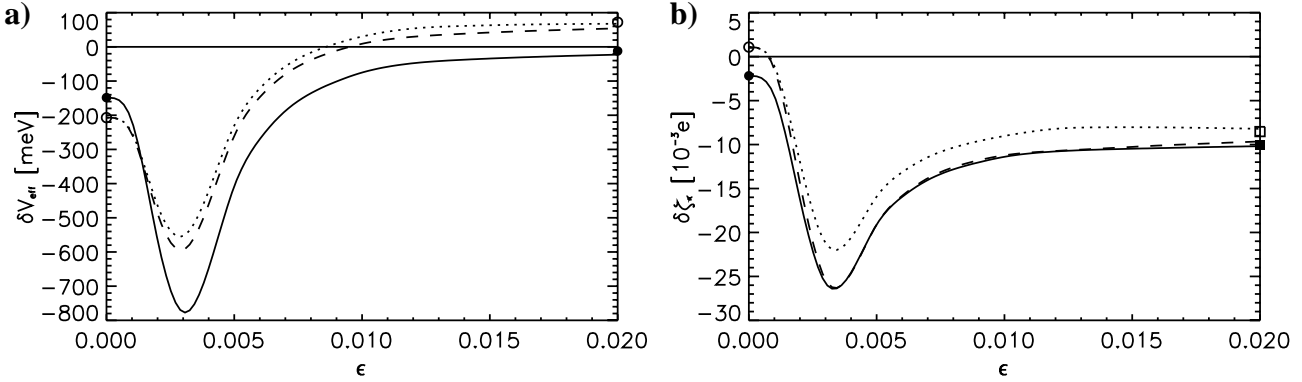


Abbildung 10.7: Realteile der Änderung des effektiven Potentials (a) und der Ladungstransferamplituden (b) als Funktion des  $\mathbf{q}$ -Vektors ( $\mathbf{q} = (\varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$ ) für den stark dispergierenden mittleren  $\Delta_1'$ -Zweig im Modell NA1 (vgl. Abb. 10.5b) Cu: —,  $\text{O}_x$ :  $\cdots$   $\text{O}_y$ :  $\dots$ . Zusätzlich angegeben sind die Werte dieser Größen für den adiabatischen Isolator bei  $\varepsilon = 0.000$  und das adiabatische Metall bei  $\varepsilon = 0.020$ , Cu:  $\bullet$ ,  $\text{O}_{xy}$ :  $\circ$ .

das Auslenkungsmuster von der plasmonartigen  $\text{La}^Z$ -Mode zur adiabatischen  $\text{O}_z^Z$ -Mode, Abb. 10.6 und Tab. 10.2. Es sei noch hinzugefügt, daß mit wachsender Interlayerkopplung der nichtadiabatische Bereich kleiner wird und die nichtadiabatischen Effekte auf die Dispersion abnehmen [69]. Über die Abhängigkeit des nichtadiabatischen Bereiches von der Dispersion der Quasiteilchen in der  $\text{CuO}$ -Ebene wird weiter unten berichtet. Der Übergang vom nichtadiabatischen Isolator zum adiabatischen Metall ist auch gut am Verlauf der Änderungen des effektiven Potentials und der Ladungstransferamplituden zu erkennen Abb. 10.7. Beide Größen stimmen am  $Z$ -Punkt für die Cu- und die  $\text{O}_{xy}$ -Atome mit den Werten des adiabatischen Isolators überein, vgl. Tab. 10.3. Bereits bei einem sehr kleinen Abstand von  $Z$ -Punkt nehmen die Änderungen der effektiven Potentiale stark zu und erreichen bei  $\varepsilon \approx 0.003$  Werte die betraglich drei- bis fünfmal größer sind als am  $Z$ -Punkt. Hier stimmt die Frequenz des freien Plasmons mit der Phononfrequenz der  $\text{La}^Z$ -Mode des adiabatischen Metalls überein (vgl. Abb. 10.5b) und die Phonon-Plasmon-Kopplung ist maximal (Resonanz). Mit zunehmenden

Modell	$\varepsilon$		$\nu$ [THz]		Cu	$\text{O}_x$	$\text{O}_y$
AD1	0.00	$\text{La}^Z$	4.73	$\delta\varepsilon$	-2.179	1.089	
				$\delta V_{\text{eff}}$	-148.418	-206.977	
NA1	0.00	$\text{La}^Z$	4.73	$\delta\varepsilon$	-2.179	1.089	
				$\delta V_{\text{eff}}$	-148.418	-206.977	
NA1	0.02	$\text{O}_z^Z$	14.40	$\delta\varepsilon$	-10.185	-8.212	-9.646
				$\delta V_{\text{eff}}$	-22.778	67.631	54.062
AD1	0.00	$\text{O}_z^Z$	14.571	$\delta\varepsilon$	-10.032	-8.524	
				$\delta V_{\text{eff}}$	-12.024	72.306	

Tabelle 10.3: Vergleich der Werte der Ladungstransferamplituden (in  $10^{-3}e$ ) und der Änderungen der effektiven Potentiale (in meV) ausgewählter Moden in der Nähe des  $Z$ -Punktes:  $\mathbf{q} = (\varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$ . Nur für  $\varepsilon \neq 0$  ergeben sich Unterschiede dieser Werte für die auf den  $\text{O}_x$ - und  $\text{O}_y$ -Ionen lokalisierten Freiheitsgrade.

Kopplungsintegrale		Onsite-Terme	
Cu-O <sub>xy</sub>		Cu	
$V_{pd\sigma}$	-1.0813	$E_{xy}, E_{yz}, E_{zx}$	-1.6150
$V_{pd\pi}$	0.5569	$E_{x^2-y^2}$	-1.3564
		$E_{3z^2-1}$	-1.9304
O <sub>xy</sub> -O <sub>xy</sub> 1. NB		O <sub>x</sub>	
$V_{pp\sigma}$	0.8732	$E_x$	-3.4412
$V_{pp\pi}$	-0.1269	$E_y, E_z$	-1.9530
O <sub>xy</sub> -O <sub>xy</sub> 2. NB		O <sub>y</sub>	
$V_{pp\sigma}$	0.23996	$E_y$	-3.4412
$V_{pp\pi}$	-0.1059	$E_x, E_z$	-1.9530

Tabelle 10.4: Tight-Binding-Parameter des 11-Band-Modells TB2 in eV. (NB: nachbarordnung)

Kopplungsintegrale		Onsite-Terme	
Cu-O <sub>xy</sub>		Cu	
$V_{pd\sigma}$	-0.811	$E_{xy}, E_{yz}, E_{zx}$	-1.3037
$V_{pd\pi}$	0.4177	$E_{x^2-y^2}$	-1.0451
		$E_{3z^2-1}$	-1.6191
O <sub>xy</sub> -O <sub>xy</sub> 1. NB		O <sub>x</sub>	
$V_{pp\sigma}$	0.8732	$E_x$	-3.1299
$V_{pp\pi}$	-0.1269	$E_y, E_z$	-1.6417
O <sub>xy</sub> -O <sub>xy</sub> 2. NB		O <sub>y</sub>	
$V_{pp\sigma}$	0.23996	$E_y$	-3.1299
$V_{pp\pi}$	-0.1059	$E_x, E_z$	-1.6417

Tabelle 10.5: Tight-Binding-Parameter des 11-Band-Modells TB3 in eV.(NB: Nachbarordnung)

Abstand vom  $Z$ -Punkt nehmen die Änderungen der effektiven Potentiale wieder ab und erreichen bei  $\varepsilon = 0.020$  die für das adiabatische Metall typische Größenordnungen. Wie die Änderungen des effektiven Potentials zeigen auch die Ladungstransferamplituden eine starke Abhängigkeit vom Abstand zum  $Z$ -Punkt. Für  $\varepsilon = 0.000$  stimmen die Werte der Ladungstransferamplituden mit denen des adiabatischen Isolators (Modell Iso1) überein. Bereits bei einem sehr kleinen Abstand zum  $Z$ -Punkt ändert sich der Charakter der Ladungstransferamplituden. Bei  $\varepsilon = 0.003$ , bei dem Wert, bei dem die Änderungen der effektiven Potentiale ihr Minimum erreichen, ist auch der Zufluß von Elektronen in die betrachteten Orbitale maximal.<sup>1</sup> Mit weiter zunehmendem Abstand vom  $Z$ -Punkt werden die Ladungstransferamplituden betragsmäßig kleiner und nehmen schließlich Werte an, die denen des adiabatischen Metalls vergleichbar sind. Die für  $\varepsilon \neq 0.0$  ungleichen Werte der Ladungstransferamplituden und der Änderungen des effektiven Potentials für die O<sub>x</sub>-Atome O<sub>y</sub>-Atome sind darauf zurückzuführen, daß entlang der  $\Delta'$ -Richtung diese Atome nur für den  $\Gamma$ - und den  $Z$ -Punkt äquivalent sind.

Die im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie berechneten elektronischen Bandstrukturen der HTSL zeigen eine größere Bandbreite als z. B. Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen (QMC-Rechnungen) [108]. Auch ist die Dispersion der Bänder, die die Fermi-Energie schneiden in den LDA-Rechnungen größer als in den QMC-Rechnungen. Aktuelle Untersuchungen von Yoshida et al. [109] zeigen in überdotiertem  $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$  einen deutlich flacheren Verlauf der Bänder in der Nähe der Fermi-Energie als in LDA-Rechnungen vorhergesagt.. Die aus einem Tight-Binding-Fit an die experimentellen Daten bestimmten Parameter für die Cu-O-Kopplungen sind um einen Faktor drei kleiner als die Parameter, die man aus eine LDA-Bandstruktur erhält.

Welche Bedeutung flacher verlaufende elektronische Bänder für die Ausdehnung des nichtadiabatischen Bereiches um die  $\Lambda$ -Richtung haben, soll im folgenden untersucht werden. Dazu werden zwei weitere Tight-Binding-Modelle betrachtet, bei denen die Parameter für die Cu-O-Kopplungen des Modells TB1 um ein Drittel (Modell TB2) bzw. die Hälfte (Modell TB3) reduziert werden. Die Tight-Binding-Parameter dieser Modelle sind in den Tabellen Abb. 10.4 und 10.5 zusammengestellt. Die Onsite-Terme wurden durch Addition einer Konstanten so variiert, daß wie im Modell TB1  $E_F = 0$  eV gilt. Die Bandstrukturen dieser Modelle zeigen die Abb. 10.8a und b. Eine Reduzierung der Tight-Binding-Parameter führt zu einem flacheren Verlauf der Bänder und zu einer Abnahme der

<sup>1</sup>Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß  $\delta\varepsilon_\kappa > 0$  einen Zufluß von Löchern in das Orbital  $\kappa$  bedeutet, d. h.  $\delta\varepsilon_\kappa < 0$  bedeutet ein Abfluß von Löchern, was mit einem Zufluß von Elektronen in das Orbital  $\kappa$  entspricht.

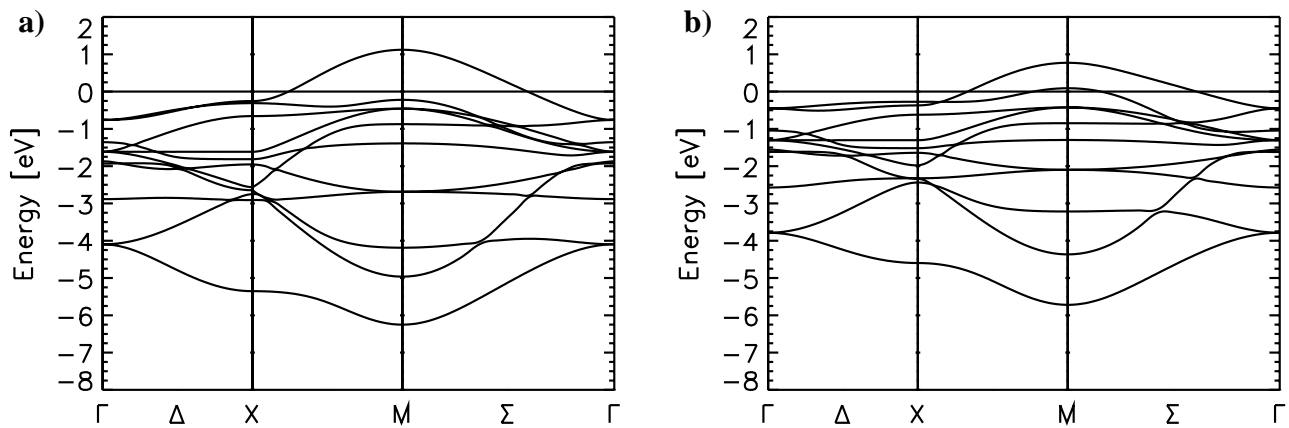


Abbildung 10.8: Bandstrukturen der Tight-Binding-Modelle TB2 (a) und TB3 (b).

Bandbreite. Die Halbierung der Tight-Binding-Parameter  $V_{pd\sigma}$  und  $V_{pd\pi}$  im Modell TB3 gegenüber dem Modell TB1 hat zur Folge, daß ein weiteres Band die Fermi-Energie schneidet.

Wie das Modell TB1 sind auch die Bandstrukturmodelle TB2 und TB3 streng zweidimensional. Die auf der Basis dieser Modelle berechneten Phonondispersionen (Modell NA2 bzw. NA3) entlang der  $\Lambda$ -Richtung stimmen wegen des fehlenden Intradbandbeitrages zur Polarisierbarkeit mit der des Modells NA1 praktisch überein; auf eine Abbildung kann daher verzichtet werden. Bei den parallel zur  $\Lambda$ -Richtung verlaufenden  $\Lambda''$ -Richtungen ist dagegen ein Einfluß der geänderten Bandstruktur zu erkennen, Abb. 10.9 und 10.10,

Bei sehr kleinen Abständen zur  $\Lambda$ -Richtung ( $\varepsilon = 0.003$ ,  $\varepsilon = 0.006$ ) führt die geänderte Bandstruktur über die elektronische Polarisierbarkeit zu einer Verlagerung der Frequenz des freien Plasmons zu tieferen Werten. Für  $\varepsilon = 0.003$  ( $\varepsilon = 0.006$ ) liegen diese am  $Z'$ -Punkt um ca. 1.7 THz (3.5 THz) tiefer als im Modell NA1, im Modell NA3 beträgt dieser Unterschied zum Modell NA1 ca. 2.5 bzw. 5 THz. Dieses deutet auf eine Vergrößerung des nichtadiabatischen Bereichs hin. Bei größeren Abständen zur  $\Lambda$ -Richtung geht die Dispersion wie im Modell NA1 in die des adiabatischen Metalls über und es sind nur noch geringe Unterschiede zwischen den einzelnen jetzt nahezu adiabatischen Modellen zu erkennen.

Die mit dem flacheren Verlauf der elektronischen Bänder verbundenen Vergrößerung des nichtadiabatischen Bereiches ist auch bei der Betrachtung der Phononen der  $\Delta$ -Richtung in der Nähe des  $Z$ -Punktes zu erkennen, vgl. Abb. 10.5b, 10.9b und 10.10b. Am  $Z$ -Punkt stimmen die Frequenzen wegen der strengen Zweidimensionalität der betrachteten Tight-Binding-Bandstrukturen überein. Die Unterschiede zwischen den drei Modellen sind zum einen im Verlauf der Frequenz des freien Plasmons zu erkennen. Weiterhin zeigt der  $\Delta'_1$ -Zweig, der die  $\text{La}^Z$ -Mode im nichtadiabatischen Regime mit der  $\text{O}_z^Z$ -Mode im adiabatischen Bereich verbindet, in den Modellen NA2 und NA3 einen etwas flacheren Verlauf als im Modell NA1. Die Frequenz der  $\text{O}_z^Z$ -Mode im adiabatisch-metallischem Regime wird bei einer flacheren elektronischen Bandstruktur erst bei etwas größeren Abständen zum  $Z$ -Punkt erreicht. D. h. eine geringere Dispersion der elektronischen Bänder führt zu einer größeren Ausdehnung des nichtadiabatischen Bereiches. Dieser ist allerdings verglichen mit dem Volumen der Brillouin-Zone immer noch sehr klein. Die Länge des diskutierten Abschnitts der  $\Delta$ -Richtung in der Nähe des  $Z$ -Punktes beträgt nur 2 % der Gesamtlänge dieser Richtung.

Die hier gezeigten Ergebnisse für die nichtadiabatische Gitterdynamik liefern eine mögliche Er-

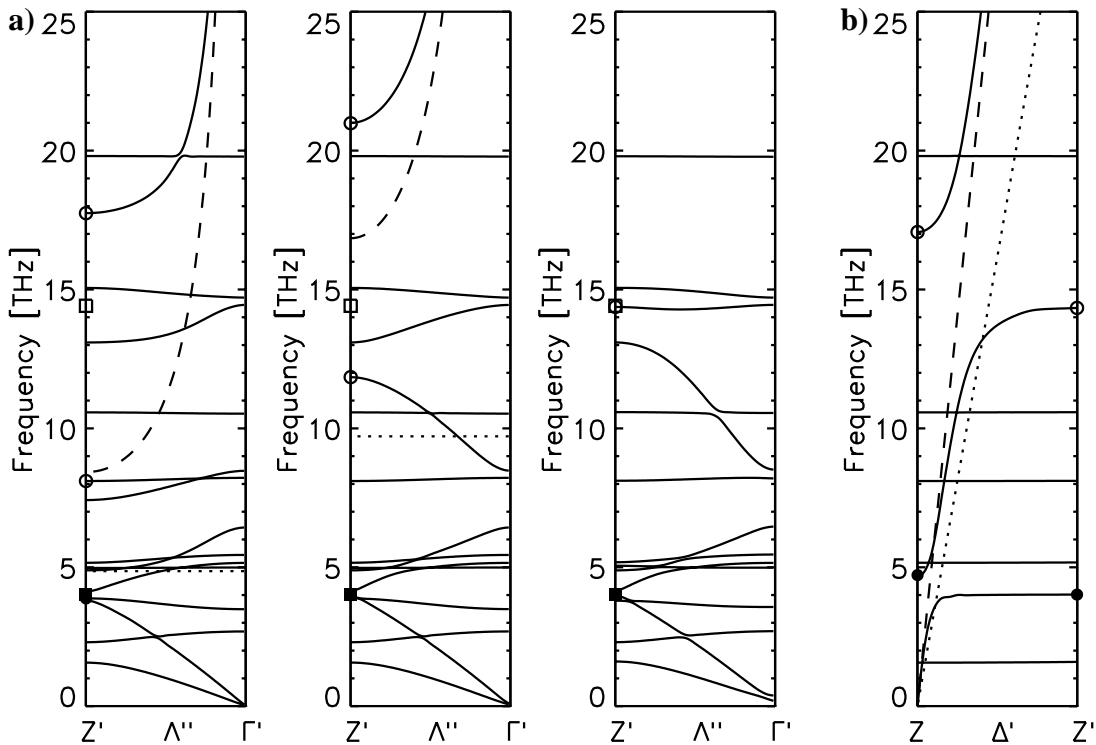


Abbildung 10.9: a) Phonondispersion entlang verschiedener  $\Lambda''$ -Richtungen im Modell NA2, von links nach rechts:  $\varepsilon = 0.003$ ,  $\varepsilon = 0.006$ ,  $\varepsilon = 0.025$ . b) Phonondispersion entlang der  $\Delta'$ -Richtung  $\mathbf{q} = (\varepsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$ ,  $\varepsilon \in [0.00, 0.02]$ . Die Linientypen und Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 10.5.

klärung der oben angesprochenen widersprüchlichen experimentellen Resultate. Es kann angenommen werden, daß in optischen Experimenten die Vermessung der  $c$ -Achsen-Phononen mit einer sehr hohen Genauigkeit erfolgt. Damit befindet man sich innerhalb des nichtadiabatischen Bereiches, wo die berechnete nichtadiabatische Phonondispersion längs der  $\Lambda$ -Richtung mit der des adiabatischen Isolators übereinstimmt. Bei Neutronen-Streuexperimenten kann der Wellenvektor nur mit einer geringeren Auflösung eingestellt werden. Diese Experimente mitteln daher über einen Bereich um die  $\Lambda$ -Richtung, so daß der relativ kleine nichtadiabatische Bereich durch einen wesentlich größeren adiabatischen Bereich außerhalb überdeckt wird. Dies ist eine mögliche Erklärung dafür, daß in Neutronen-Experimenten die Phonondispersion eines anisotropen adiabatischen Metalls beobachtet wird. Die große Linienbreite, die in dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bei der  $\text{O}_z^Z$ -Mode beobachtet wird, kann eine Folge der steilen Dispersion eines Zweiges innerhalb des experimentellen Auflösungsvermögens sein. Man betrachte dazu die rapide anwachsenden Frequenzen der  $\text{O}_z^{Z'}$ -Moden mit anwachsendem  $\varepsilon$  in den Abbildungen 10.5, 10.6, 10.9 und 10.10.

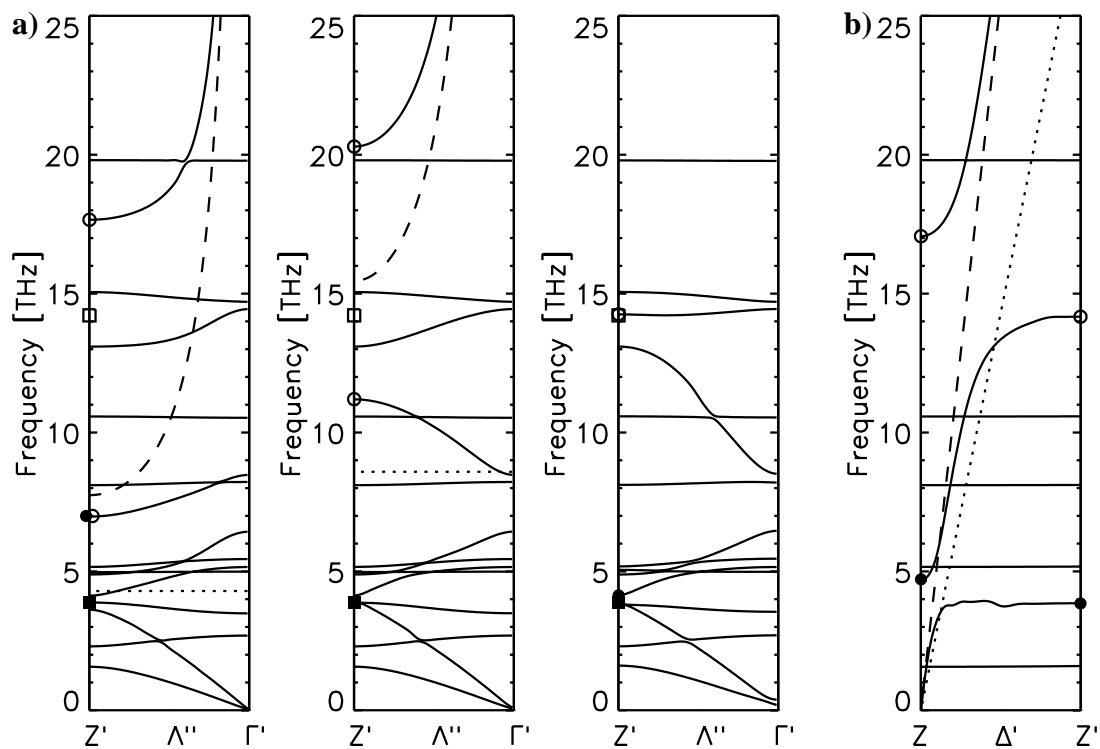


Abbildung 10.10: a) Phonondispersion entlang verschiedener  $\Lambda''$ -Richtungen im Modell NA3, von links nach rechts:  $\epsilon = 0.003$ ,  $\epsilon = 0.006$ ,  $\epsilon = 0.025$ . b) Phonondispersion entlang der  $\Delta'$ -Richtung  $\mathbf{q} = (\epsilon \frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{c})$ ,  $\epsilon \in [0.00, 0.02]$ . Die Linientypen und Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 10.5.

# Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gitterdynamik von Hochtemperatursupraleitern und mit ihnen verwandten Materialien untersucht. Es wurde gezeigt, daß durch die Berücksichtigung von Ladungs- und Dipolfuktuationen als adiabatische Freiheitsgrade für den elektronischen Dichteresponse i. a. eine gute Übereinstimmung der berechneten Phonondispersion mit experimentellen Daten erzielt werden kann.

In einem ersten Schritt wurden — ausgehend von den Ergebnissen für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  — optimale ionische Referenzmodelle für  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  und die Bi-Kuprate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  entwickelt. Rein ionische Modelle zeigen deutliche Abweichungen der theoretischen Kristallstrukturen im Vergleich zum Experiment. In orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  wird das Verkippen der CuO-Oktaeder stark überschätzt. Die Phonondispersionskurven in diesen Modellen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Breite der zugehörigen Spektren um mehrere THz gegenüber den experimentellen Ergebnissen überschätzt wird. Daneben treten eine Reihe instabiler Zweige auf. Zur Verbesserung der Referenzmodelle wurden für beide untersuchten Kristallstrukturen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  effektive Ionenladungen benutzt, die aus einer Tight-Bindung-Analyse einer ab-initio-Bandstruktur bestimmt wurden. Zusammen mit einer Modifikation des kurzreichweitigen Anteils bestimmter Paarpotentiale wird eine sehr gute Übereinstimmung der kristallographischen Strukturdaten mit dem Experiment erzielt. Insbesondere wird das Verkippen der CuO-Oktaeder in der Tieftemperaturstruktur jetzt gut reproduziert. In den Phonondispersionen führen diese Maßnahmen in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einer Abnahme der Frequenzbreite. In der tetragonalen Phase verbleibt korrekterweise nur noch ein instabiler Zweig, der in der Tilt-Mode endet, die den Phasenübergang in die orthorhombische Tieftemperaturstruktur beschreibt. In der orthorhombischen Phase sind dann alle Phononzweige stabil. Für die anderen in dieser Arbeit betrachteten Substanzen liegen keine Tight-Binding-Analysen vor. Hier werden die effektiven Ladungen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  als Anhaltspunkt betrachtet, und durch Umverteilung von Ladungen zwischen einzelnen Ionen Referenzmodelle entwickelt, die eine gute Übereinstimmung der berechneten kristallographischen Daten mit dem Experiment zeigen. Die Breite der Frequenzspektren und die Zahl der instabilen Zweige wird gegenüber Modellen, bei denen nominelle Ladungen verwendet wurden, deutlich reduziert. In den optimalen Referenzmodellen sind dann nur noch wenige Zweige instabil. In tetragonalem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ist nur noch der Zweig instabil, der, wie in der tetragonalen Phase von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , in der Tilt-Mode endet, die den Übergang in eine orthorhombische Tieftemperaturphase beschreibt. Im optimalen Referenzmodell für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  sind in der  $\Sigma$ -Richtung zwei teilweise instabile Zweige zu beobachten, von denen einer am  $X$ -Punkt der Brillouin-Zone in der Tilt-Mode endet. In  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  verbleibt auch im optimalen Referenzmodell neben zwei teilweise instabilen Zweigen der  $\Sigma$ -Richtung in allen Hochsymmetrierichtungen ein weiterer Zweig instabil. Am  $\Gamma$ - und am  $Z$ -Punkt der Brillouin-Zonen endet dieser in Moden bei denen die O1-Ionen senkrecht zu den Cu-O1-Bindungen in den CuO-Ebenen schwingen. Dieses zeigt, wie auch die niedrigen Frequenzen der transversalen  $E_u$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt, daß Scherkräfte quer zu den CuO-Bindungen vom Modell nicht vollständig erfaßt werden.

Bei der Betrachtung der Ladungsfluktuationen wurden die Polarisierbarkeiten ausgehend von einer Ortsraumdarstellung modelliert. Für die metallischen Phase von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  wurde diese als diagonal angenommen und die Diagonalelemente wurden entsprechend den Summenregeln gleich den partiellen Zustandsdichten am Fermi-Niveau gesetzt. Ein zweites Modell wurde für die Isolatorphase entwickelt. Dabei wurde wegen der im Isolator abgewachsenen Lokalisierung der Elektronen angenommen, daß die Polarisierbarkeit des Cu-3d-Orbitals stark gegenüber der des Metalls reduziert ist. Darüber hinaus ermöglicht die Modellierung, nicht auf den Ionen lokalisierte Offsite-Ladungsfluktuationen als weiteren Freiheitsgrad zuzulassen. Dieses führt in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einer sehr selektiven Renormierung der Scissor-Mode. Die alleinige Berücksichtigung der Ladungsfluktuationen in der CuO-Ebene führt für das Metall und den Isolator insbesondere bei den parallel zur CuO-Ebene polarisierten Moden zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Phonondispersionen. In der metallischen Phase wird das Minimum im höchsten  $\Delta_1$ -Zweig und der Verlauf des höchsten  $\Sigma_1$ -Zweiges (Phononanomalien) sehr gut reproduziert. Zur Untersuchung der Bedeutung der Ladungsfluktuationen in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  wurden zwei Modelle für die Polarisierbarkeit entwickelt, die beide die Isolatorsummenregeln erfüllen. Zur Beschreibung der stöchiometrischen Phase wurden die Parameter des Isolatormodells für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  übernommen. Zur Modellierung der nichtstöchiometrischen Phase wurden zusätzliche Ladungsfluktuationen auf dem ausgedehnten Ni-4s-Orbital zugelassen. Durch die Berücksichtigung dieses Freiheitsgrades konnten die kürzlich experimentell beobachteten Phononanomalien generiert werden. In den Bi-Kupraten führen die Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen in der metallischen Phase zur Renormierung hochfrequenter Phononen, die mit dem Auftreten der Phononanomalien in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  vergleichbar sind. In Anlehnung an LDA-Rechnungen der elektronischen Bandstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  wurden auch Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen betrachtet. Diese führen in der metallischen Phase der Bi-Kuprate zu Renormierungen hochfrequenter Moden an den Hochsymmetriepunkten der Brillouin-Zone. In den Isolatormodellen werden dagegen die Phononen an den Hochsymmetriepunkten durch die Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen nur wenig renormiert.

Bei der Untersuchung der Dipolfreiheitsgrade in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  wurden zunächst die mit dem Sternheimer-Verfahren berechneten isotropen ab-initio-Werte für die Polarisierbarkeit angenommen. Hier zeigt sich deutlich die dadurch vernachlässigte Anisotropie der HTSL. In einem Modell bei dem Dipolfreiheitsgrade in allen drei Polarisationsrichtungen erlaubt sind, werden insbesondere die parallel zur CuO-Ebene polarisierte Moden, die in den reinen Ladungsfluktuationsmodellen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen, durch die Dipolfreiheitsgrade zum Teil um mehrere THz renormiert. In diesem Modell ergibt sich nur für die axial polarisierten Zweige der  $\Lambda_1$ -Darstellung eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Darüber hinaus führt die Annahme isotroper Dipolfreiheitsgrade zu zusätzlichen instabilen Zweigen. Werden nur die ab-initio-Werte für die Dipolfreiheitsgrade berücksichtigt, die parallel zur  $c$ -Achse polarisiert sind, so wird für die Phonondispersion eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Daten erreicht. Dies gilt für die metallische und die Isolatorphase. Es ist neben der Tilt-Mode nur ein zusätzlicher instabiler  $\Delta_3$ -Zweig zu beobachten. Das Auslenkungsmuster der Mode in der Mitte dieses Zweiges korrespondiert zu einem strukturellen Phasenübergang in eine tetragonale Tieftemperaturphase, die in Ba-dotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  beobachtet wird. Für diese  $\Delta_3$ -Instabilität kann eine mögliche Ursache angegeben werden, nämlich die zu groß ausfallende ab-initio-Polarisierbarkeit des La-Ions. Dies wäre konsistent mit der Instabilität, die durch Ba-Dotierung entsteht, da Ba eine höhere Dipolpolarisierbarkeit als La besitzt. Die Reduzierung der Dipolpolarisierbarkeiten der La- und ( $\text{O}_z$ -) Ionen führt in der Tat zu einer Stabilisierung des instabilen  $\Delta_3$ -Zweiges.

In  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  wird eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht, wenn



neben den Dipolpolarisierbarkeiten der La- und O<sub>z</sub>-Ionen auch die des Ni-Ions gegenüber den ab-initio-Werten reduziert werden. In den Bi-Kupraten ist die Festlegung der optimalen Werte für die Dipolpolarisierbarkeiten durch den Vergleich der Frequenzen der transversalen A<sub>2u</sub>-Moden mit experimentellen Daten erfolgt. In Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub> werden die Polarisierbarkeiten der Kationen mit Ausnahme des Cu-Ions und die der Sauerstoff-O1-Ionen gegenüber den ab-initio-Werten reduziert. In Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ist auch eine Reduktion der Cu-Polarisierbarkeiten erforderlich, um eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erzielen. Auch die berechneten Frequenzen für die Raman-aktiven A<sub>1g</sub>-Moden am  $\Gamma$ -Punkt zeigen dann eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Analyse der Anomalien in den Sauerstoff-„bond-stretching“-Moden hat gezeigt, daß in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> die Ladungsfluktuationen auf den ausgedehnten Cu-4s- und Cu-4p-Orbitalen für die Zunahme der Renormierung dieser Moden beim Übergang vom Isolator zum Metall verantwortlich sind. Die Dipolfreiheitsgrade haben auf die Frequenzen der relevanten Moden praktisch keinen Einfluß. Die Untersuchungen in La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> ergeben, daß das Auftreten der Phononanomalien nicht auf metallischen Phasen beschränkt ist. Ursächlich sind hier langreichweitige Elektron-Phonon-Wechselwirkungen von Ladungsfluktuationstyp und die delokalisierten Orbitale. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß die Berücksichtigung von Ladungsfluktuationen auf den ausgedehnten Ni-4s-Orbitalen zu einer Renormierung der Sauerstoff-„bond-stretching“-Moden führt. In den Bi-Kupraten zeigen die beiden höchsten  $\Delta_1$ -Zweige ein ähnliches anomales Verhalten was die Ladungsfluktuationen innerhalb der CuO-Ebenen betrifft. Insbesondere wird der höchste  $\Delta_1$ -Zweig stark von den Ladungsfluktuationen innerhalb der BiO-Ebenen beeinflusst. Im Unterschied zu La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> und La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> wird der Verlauf dieser Zweige auch von Dipolfluktuationen bestimmt, die zu Renormierungen vor allem in der Nähe des  $\Gamma$ - und Z-Punktes führen. Ein Einfluß der Dipolfreiheitsgrade auf die Breathing-Mode am X-Punkt ist dagegen nicht gegeben.

Die berechneten phononischen Zustandsdichten zeigen abgesehen von Schermoden senkrecht zur CuO-Bindung eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten generalisierten Zustandsdichten. In letzteren sind natürlich nicht die Feinstrukturen der berechneten Zustandsdichten aufgelöst. Dies gilt vor allem im Bereich hoher Frequenzen. Mit dem Isolator-Metall-Übergang sind Verschiebungen von Strukturen im Spektrum zu beobachten, die mit dem Auftreten der Phononanomalien verbunden sind. In der metallischen Phase sind den bond-stretching-Moden, die von einer starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung vom Ladungsfluktuationstyp geprägt sind, große Phasenraumvolumina zuzuordnen. In den Bi-Kupraten stellt die Betrachtung der phononischen Zustandsdichten eine wichtige Vergleichsmöglichkeit mit experimentellen Daten dar, da für diese Substanzen keine Phonondispersionen vorliegen. In den Modellen für die metallischen Bi-Kuprate sind im Bereich hoher Frequenzen zwei Peaks zu beobachten, von denen einer der Breathing-Mode und damit einer anomalen Mode zugeordnet werden kann. Der zweite Peak, bei einer etwas niederen Frequenz kann einer axialen O2-Schwingung zugeordnet werden. Dieser Peak liegt ca. 2 THz höher als der entsprechende Peak in der generalisierten Zustandsdichte. Dieser Unterschied kann auf die Referenzmodelle zurückgeführt werden.

Die Betrachtung der infrarot-aktiven A<sub>2u</sub>- und E<sub>u</sub>-Phonen in den Isolatormodellen zeigt, daß der optische Response entlang der c-Achse und parallel zur CuO-Ebene in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> und La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> von jeweils einer Mode dominiert wird. Dieses sind die ferroelektrische A<sub>2u</sub>-Mode, die die größte LO-TO-Aufspaltung am  $\Gamma$ -Punkt zeigt und die E<sub>u</sub>-Mode mit der niedrigsten Frequenz. Ein signifikanter Einfluß auf die optischen Eigenschaften durch den strukturellen Phasenübergang in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> konnte nicht festgestellt werden. In den Bi-Kupraten bestimmen in beiden Polarisationsrichtungen mehrere Moden den optischen Response. Dabei fallen vor allem die extrem großen Oszillatorstärken für die

jeweils tiefsten  $E_u$ -Moden in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  auf. Diese lassen sich auf die sehr niedrige Frequenz dieser Moden zurückführen. Die dielektrischen Eigenschaften parallel zur  $c$ -Achse werden in allen untersuchten Substanzen von den Dipolfreiheitsgraden bestimmt. Parallel zu den CuO-Ebenen haben dagegen die Ladungfluktuationen den dominierenden Einfluß auf diese Größen.

Die Raman-aktiven  $A_{1g}$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  werden von den Ladungsfluktuationen praktisch nicht beeinflusst. Zwar ist auf grund der Kristallsymmetrie eine Kopplung dieser Freiheitsgrade erlaubt. Diese wird allerdings durch die Ladungserhaltung stark unterdrückt. Aus letztere ergibt sich, daß am  $\Gamma$ -Punkt sowohl im Isolator als auch im Metall nur kurzreichweitige Ladungsverteilungen innerhalb der Elementarzelle möglich sind. Ein langreichweitiger Ladungstransfer etwa zwischen den CuO-Ebenen in verschiedenen Zellen, der zu einer merklichen Renormierung dieser Moden führen könnte, ist daher nicht möglich. Im Fall der  $A_{1g}$ -Moden führen die Renormierungen durch die Dipolfreiheitsgrade zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. In den Bi-Kupraten ist eine Renormierung der  $A_{1g}$ -Moden beim Isolator-Metall-Übergang nur dann zu beobachten, wenn Ladungsfluktuationen sowohl in den CuO- als auch in den BiO-Ebenen zugelassen sind. In diesem Fall führt der langreichweitige Ladungstransfer zwischen diesen Ebenen in der metallischen Phase zu der Renormierung dieser Moden. Obwohl diese Moden bei der Festlegung der optimalen Werte für die Dipolpolarisierbarkeiten nicht berücksichtigt wurden, ist für die metallischen Phase eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Frequenzen mit den experimentellen Werten festzustellen.

Für die scheinbar widersprüchlichen experimentellen Ergebnisse die im metallisch dotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  für die axial polarisierten optischen Moden in Infrarot- und Neutronen-Untersuchungen beobachtet werden, konnten im Rahmen einer nichtadiabatischen Gitterdynamik eine Erklärung gegeben werden. Die starke Anisotropie der elektronischen Struktur führt zu einer Kopplung energetisch tiefliegender Plasmonen an die Phononen. Dadurch zeigt sich in einem sehr kleinen Bereich um die  $\Lambda$ -Richtung parallel zur  $c$ -Achse ein isolatorähnliches Verhalten. In Neutronenmessungen kann der Wellenvektor nicht mit hinreichender Auflösung angegeben werden. Diese Experimente mitteln daher um einen Bereich um die  $\Lambda$ -Richtung, so daß innerhalb er Auflösung der relativ kleine Bereich, in dem die nichtadiabatischen Effekte eine Rolle spielen, von einem größeren Bereich mit einem metallisch adiabatischem Response überdeckt wird. Auch konnte eine Erklärung für die ungewöhnlich große Linienbreite die für die  $O_z^Z$ -Mode in Neutronen-Experimenten beobachtet wird, angegeben werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, daß eine geringere Dispersion der elektronischen Bänder in der CuO-Ebene zu einer Ausdehnung des Bereiches führt, in dem nichtadiabatische Effekte eine Rolle spielen. Dieser bleibt verglichen mit dem Volumen der gesamten Brillouin-Zone allerdings sehr klein.

Der Vergleich der Resultate für tetragonales und orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zeigt, daß die Annahme einer tetragonalen Struktur bei der Untersuchung der Gitterdynamik in den HTSL weitgehend gerechtfertigt sind. Der strukturellen Übergang in die orthorhombische Tieftemperaturphase führt zu einer geringen Verschiebung der Phononfrequenzen zu niedrigeren Werten und zur Aufhebung von Entartungen. Qualitative Unterschiede bei den untersuchten Phononanomalien oder den berechneten Zustandsdichten sind zwischen den beiden Kristallstrukturen nicht zu beobachten. Bei den Frequenzen der optischen Phononen kann ein Einfluß der Kristallstruktur nur bei den parallel zu den CuO-Ebenen polarisierten Moden festgestellt werden, der auch zu Unterschieden in den  $xx$ - und  $yy$ -Komponenten des hochfrequenten dielektrischen Tensors führt.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde gezeigt, daß das Auftreten von Phononanomalien generisch für die HTSL ist. Diese Anomalien werden durch eine nichtlokale Elektron-Phonon-Wechselwirkung von Ladungsfluktuationstyp innerhalb der CuO-Ebenen bestimmt, was ein gemeinsames Strukturmerkmal der HTSL ist.

Für den Ladungstransport entlang der  $c$ -Achse spielen Dipolfluktuationen und nichtadiabatische Effekte eine wichtige Rolle. Hier wären weitere Berechnungen wünschenswert, um die Bedeutung von Kopplungen innerhalb der CuO-Doppelebenen, die sie sich in neuen Messungen der Fermi-Energie in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  zeigen, auf den Ladungstransport und die Phononen entlang der  $c$ -Achse in der metallischen Phase zu untersuchen.



# Anhang A

## Berechnung des langwelligen Verhaltens

Hier werden einige Rechnungen zum langwelligen Grenzfall der Gitterdynamik dargestellt. Im ersten Abschnitt werden Zwischenrechnungen zur Berechnung des langwelligen Verhaltens der dynamischen Matrix im Rahmen der mikroskopischen Gitterdynamik aus Kap. 1.4 dargestellt. Der zweite Abschnitt zeigt, wie die dielektrischen Konstanten und die transversalen Ladungen im Konzept der adiabatischen Freiheitsgrade zu berechnen sind. Eine makroskopisch, phänomenologische Darstellung der Gitterdynamik wird im dritten Abschnitt gegeben. Der letzte Abschnitt zeigt, welche Auswirkungen die Kristallsymmetrie auf die dynamische Matrix, die dielektrischen Konstanten etc. hat.

### A.1 Das langwellige Verhalten im allgemeinen Formalismus

In Kap. 1.4 wurde skizziert, wie aus dem langreichweitigen Verhalten der elektronischen Polarisierbarkeit bzw. der Dichteresponsefunktion das langreichweitige Verhalten der dynamischen Matrix bestimmt werden kann. In diesem Abschnitt wird das langreichweitige Verhalten der dynamischen Matrix ausführlich betrachtet. Ausgangspunkt ist der Ausdruck für den elektronischen Anteil der dynamischen Matrix, wie er in Gl. (1.112) dargestellt wurde:

$$\begin{aligned} \Lambda^{\text{el}\alpha\beta}_{ij}(\mathbf{q}) = & -\frac{1}{V_Z} \left[ \left( V_0^\alpha(\mathbf{q}) \right)^* \frac{\widehat{D}_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_0^\beta(\mathbf{q}) + \left( V_0^\alpha(\mathbf{q}) \right)^* \frac{\widehat{D}_R(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \bullet \mathbf{V}_C^\beta(\mathbf{q}) \right. \\ & + \left( \mathbf{V}_C^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \frac{\widehat{D}_C(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_0^\beta(\mathbf{q}) + \left( \mathbf{V}_C^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \widehat{D}_B(\mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_C^\beta(\mathbf{q}) \\ & \left. - \left( \mathbf{V}_C^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \widehat{D}_C(\mathbf{q}) \frac{v_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \widehat{D}_R(\mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_C^\beta(\mathbf{q}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Beim analytischen Anteil der Dichteresponsefunktion  $\widehat{D}$  und der auslenkungsinduzierten Potentialänderung  $\mathbf{V}$  wird, wie in Kap. 1.4, zwischen den  $\mathbf{G} = 0$ - und den  $\mathbf{G} \neq 0$ -Beiträgen unterschieden. Es gilt eine den Gln. (1.96) und (1.97) entsprechende Zerlegung. Die einzelnen Beiträge der auslenkungsinduzierten Potentialänderung sind durch

$$V_j^\beta(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = -i(q_j + G_j) \frac{4\pi K_\beta}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2}. \quad (\text{A.2})$$

gegeben. Das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten ist für jeden einzelnen Summanden in Gl. (A.1) zu untersuchen. Mit Hilfe der Definition der dielektrischen Funktion, Gl. (1.109):

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 + \tilde{v}_0(\mathbf{q}) \hat{D}_0(\mathbf{q}) \quad (\text{A.3})$$

erhält man für den ersten Summanden:

$$\left( V_{0i}^\alpha(\mathbf{q}) \right)^* \frac{\hat{D}_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_{0j}^\beta(\mathbf{q}) = \left( V_{0i}^\alpha(\mathbf{q}) \right)^* \frac{\hat{D}_0(\mathbf{q})}{1 + \tilde{v}_0(\mathbf{q}) \hat{D}_0(0,0)} V_{0j}^\beta(\mathbf{q}). \quad (\text{A.4})$$

Im zweiten und dritten Summanden sind die Skalarprodukte  $\hat{\mathbf{D}}_R \bullet \mathbf{V}_C$  bzw.  $\mathbf{V}_C^\dagger \bullet \hat{\mathbf{D}}_C$  als Summen im  $\mathbf{G}$ -Raum darzustellen. Für den zweiten Summanden gilt:

$$\left( V_{0i}^\alpha(\mathbf{q}) \right)^* \frac{\hat{\mathbf{D}}_R(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \bullet \mathbf{V}_{Cj}^\beta(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{G}' \neq 0} \left( V_{0i}^\alpha(\mathbf{q}, 0) \right)^* \frac{\hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_{0j}^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \quad (\text{A.5})$$

und für den dritten Summanden entsprechend:

$$\left( \mathbf{V}_{Ci}^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \frac{\hat{\mathbf{D}}_C(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_{0j}^\beta(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{G}' \neq 0} \left( V_{0i}^\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}') \right)^* \frac{\hat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_{0j}^\beta(\mathbf{q}, 0). \quad (\text{A.6})$$

Der vierte Summand ist analytisch, für diese Größe wird die Abkürzung

$$\hat{\Lambda}^{\text{el} \alpha \beta}(0) := -\frac{1}{V_Z} \left( \mathbf{V}_{Ci}^\alpha(0) \right)^\dagger \bullet \hat{\mathbf{D}}_B(0) \bullet \mathbf{V}_{Cj}^\beta(0) \quad (\text{A.7})$$

eingeführt. Abschließend bleibt der letzte Summand in Gl. (A.1) umzuformen:

$$\begin{aligned} & - \left( \mathbf{V}_{Ci}^\alpha(\mathbf{q}) \right)^\dagger \bullet \hat{\mathbf{D}}_C(\mathbf{q}) \frac{v_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \hat{\mathbf{D}}_R(\mathbf{q}) \bullet \mathbf{V}_{Cj}^\beta(\mathbf{q}) \\ & = - \sum_{\mathbf{G}', \mathbf{G} \neq 0} \left( V_{0i}^\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}') \right)^* \hat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \mathbf{q}) \frac{v_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}) \left( V_{0j}^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Zuerst wird das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten für ein Metall untersucht. Die Entwicklung des analytischen Anteils der Dichteresponsefunktion  $\hat{D}$  ist in den Gln. (1.115a-d) angegeben. Daraus ergibt sich direkt das divergente Verhalten der dielektrischen Funktion:

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 + \tilde{v}_0(\mathbf{q}) \hat{D}_0(\mathbf{q}) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} 1 + \frac{4\pi}{V_Z q^2} \hat{D}^{(0)}(0,0) \rightarrow \infty. \quad (\text{A.9})$$

Für den ersten Summanden aus Gl. (A.1) erhält man:

$$\begin{aligned} \left( V_{0i}^\alpha(\mathbf{q}) \right)^* \frac{\hat{D}_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_{0j}^\beta(\mathbf{q}) & \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} \left( -q_i \frac{4\pi K_\alpha}{q^2} \right)^* \frac{\hat{D}^{(0)}(0,0)}{\frac{1}{q^2} \left( q^2 + \frac{4\pi}{V_Z} \hat{D}^{(0)}(0,0) \right)} \left( -q_j \frac{4\pi K_\beta}{q^2} \right) \\ & = -4\pi V_Z K_\alpha K_\beta \frac{q_i q_j}{q^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$K_\alpha$  und  $K_\beta$  sind die Kernladungszahlen der Ionen  $\alpha$  und  $\beta$ . Analog ergibt sich für die einzelnen Summanden in Gl. (A.5)

$$\left(V_i^\alpha(\mathbf{q}, 0)\right)^* \frac{\widehat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} 4\pi V_Z K_\alpha K_\beta \frac{q_i G_j}{G^2} \frac{\widehat{D}^{(0)}(0, \mathbf{G})}{\widehat{D}^{(0)}(0, 0)} e^{-i\mathbf{G}\tau_\beta} \rightarrow 0. \quad (\text{A.11})$$

Der dritte Summand in Gl. (A.1) ergibt sich hieraus über die Hermitizität der dynamischen Matrix. Es bleiben die einzenden Summanden in Gl. (A.8) zu untersuchen:

$$\begin{aligned} & \left(V_i^\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{G}')\right)^* \widehat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \mathbf{q}) \frac{\tilde{v}_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \widehat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}) \left(V_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G})\right) \\ & \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} -(4\pi)^2 K_\alpha K_\beta \frac{G'_i G_j}{G'^2 G^2} \frac{\widehat{D}(\mathbf{G}', 0) \widehat{D}(0, \mathbf{G})}{\widehat{D}^{(0)}(0, 0)} e^{i\mathbf{G}'\tau_\alpha} e^{-i\mathbf{G}\tau_\beta}. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Werden diese Ergebnisse zusammengefaßt, so lautet der elektronische Anteil der dynamischen Matrix eines Metalls im langwelligen Grenzfall:

$$\begin{aligned} \Lambda^{\text{el}\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) &= \widehat{\Lambda}^{\text{el}\alpha\beta}(0) + \frac{1}{V_Z} \left[ -4\pi K_\alpha K_\beta \frac{q_i q_j}{q^2} \right. \\ & \quad \left. - \sum_{\mathbf{G}', \mathbf{G} \neq 0} (4\pi)^2 K_\alpha K_\beta \frac{G'_i G_j}{G'^2 G^2} \frac{\widehat{D}(\mathbf{G}', 0) \widehat{D}(0, \mathbf{G})}{\widehat{D}^{(0)}(0, 0)} \right] \\ &= \widehat{\Lambda}^{\text{el}\alpha\beta}(0) - \frac{4\pi}{V_Z} K_\alpha K_\beta \frac{q_i q_j}{q^2} \\ & \quad - \frac{(4\pi)^2}{V_Z} \frac{K_\alpha K_\beta}{\widehat{D}^{(0)}(0, 0)} \left( \sum_{\mathbf{G}'} \frac{G'_i}{G'^2} \widehat{D}^{(0)}(\mathbf{G}', 0) e^{i\mathbf{G}'\tau_\alpha} \right) \left( \sum_{\mathbf{G}} \frac{G_j}{G^2} \widehat{D}^{(0)}(0, \mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\tau_\beta} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Der zweite Term kompensiert den nichtanalytischen Anteil des ionischen Beitrags zur dynamischen Matrix, Gl. (1.85); damit ist die dynamische Matrix eines Metalls für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  analytisch.

Anders sieht die Situation im Falle eines Isolators aus. Das langwellige Verhalten des analytischen Anteils der Dichteresponsefunktion ist in diesem Fall durch die Gln. (1.119a-d) gegeben. Hier gilt  $\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \widehat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = 0$ , und somit nimmt die dielektrische Funktion im Grenzfall  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  einen endlichen Wert an.

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{q}) &= 1 + \tilde{v}_0(\mathbf{q}) \widehat{D}_0(\mathbf{q}) \\ & \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} 1 + 4\pi \hat{\mathbf{q}} \widehat{D}^{(2)}(0, 0) \hat{\mathbf{q}} \\ & =: \varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}}). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Weiter gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\widehat{D}_0(\mathbf{q})}{1 + \tilde{v}_0(\mathbf{q}) \widehat{D}_0(\mathbf{q})} & \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{\mathbf{q} \widehat{D}^{(2)}(0, 0) \mathbf{q}}{1 + \frac{4\pi}{q^2} \mathbf{q} \widehat{D}^{(2)}(0, 0) \mathbf{q}} = \frac{q^2}{4\pi} \frac{4\pi \hat{\mathbf{q}} \widehat{D}^{(2)}(0, 0) \hat{\mathbf{q}}}{1 + 4\pi \hat{\mathbf{q}} \widehat{D}^{(2)}(0, 0) \hat{\mathbf{q}}} \\ &= \frac{q^2}{4\pi} \left( 1 - 1 + \frac{4\pi \hat{\mathbf{q}} \widehat{D}^{(2)}(0, 0) \hat{\mathbf{q}}}{1 + 4\pi \hat{\mathbf{q}} \widehat{D}^{(2)}(0, 0) \hat{\mathbf{q}}} \right) \\ &= \frac{q^2}{4\pi} - \frac{q^2}{4\pi \varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}})}. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Damit erhält man für den ersten Summanden aus Gl. (A.1) im Falle eines Isolators:

$$\left(V_{0i}^{\alpha}(\mathbf{q})\right)^* \frac{\hat{D}_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_{0j}^{\beta}(\mathbf{q}) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} 4\pi K_{\alpha} K_{\beta} \frac{q_i q_j}{q^2} - 4\pi \frac{K_{\alpha} K_{\beta}}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} \frac{q_i q_j}{q^2}. \quad (\text{A.16})$$

Für die einzelnen Summanden in Gl. (A.5) ergibt sich aus

$$\frac{\hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G})}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{\mathbf{q} \hat{D}^{(1)}(0, \mathbf{G})}{1 + 4\pi \hat{\mathbf{q}} \hat{D}^{(2)}(0, 0) \hat{\mathbf{q}}} \quad (\text{A.17})$$

folgendes asymptotischen Verhalten:

$$\left(V_i^{\alpha}(\mathbf{q}, 0)\right)^* \frac{\hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_j^{\beta}(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} (4\pi)^2 K_{\alpha} K_{\beta} \frac{q_i G_j}{q G^2} \frac{\mathbf{q} \hat{D}^{(1)}(0, \mathbf{G})}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} e^{-i\mathbf{G}\tau_{\beta}}. \quad (\text{A.18})$$

Der dritte Summand in Gl. (A.1) wird wiederum über die Hermitezität der dynamischen Matrix bestimmt. Für die einzelnen Summanden in Gl. (A.8) ergibt sich mit dem  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten der Größen  $\hat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \mathbf{q})$  und  $\hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G})$  zunächst:

$$\hat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \mathbf{q}) \frac{\tilde{v}_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} 4\pi \frac{\hat{\mathbf{q}} \hat{D}^{(1)}(\mathbf{G}', 0) \hat{D}^{(1)}(0, \mathbf{G}) \hat{\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} \quad (\text{A.19})$$

und damit

$$\begin{aligned} & - \left(V_i^{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{G}')\right)^* \hat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \mathbf{q}) \frac{\tilde{v}_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \hat{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}) \left(V_j^{\beta}(\mathbf{q}, \mathbf{G})\right) \\ & \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} - (4\pi)^3 K_{\alpha} K_{\beta} \frac{G'_i G_j}{G'^2 G^2} \frac{\hat{\mathbf{q}} \hat{D}^{(1)}(\mathbf{G}', 0) \hat{D}^{(1)}(0, \mathbf{G}) \hat{\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} e^{i\mathbf{G}'\tau_{\alpha}} e^{-i\mathbf{G}\tau_{\beta}}. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Das Zusammenfassen dieser Ergebnisse liefert den elektronischen Anteil der dynamischen Matrix eines Isolators:

$$\begin{aligned} \Lambda^{\text{el}\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) &= \hat{\Lambda}^{\text{el}\alpha\beta}(0) - \frac{4\pi}{V_Z} K_{\alpha} K_{\beta} \frac{q_i q_j}{q^2} + \frac{4\pi}{V_Z} \frac{1}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} \left[ K_{\alpha} K_{\beta} \frac{q_i q_j}{q^2} \right. \\ & \quad - \frac{q_j K_{\beta}}{q} \sum_{\mathbf{G}' \neq 0} 4\pi \frac{G'_i}{G'^2} K_{\alpha} \hat{\mathbf{q}} \hat{D}^{(1)}(\mathbf{G}', 0) e^{i\mathbf{G}'\tau_{\alpha}} \\ & \quad - \frac{q_i K_{\alpha}}{q} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} 4\pi \frac{G_j}{G^2} K_{\beta} \hat{D}^{(1)}(0, \mathbf{G}) \hat{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{G}\tau_{\beta}} \\ & \quad \left. + \left( \sum_{\mathbf{G}' \neq 0} 4\pi K_{\alpha} \frac{G'_i}{G'} \hat{\mathbf{q}} \hat{D}^{(1)}(\mathbf{G}', 0) e^{i\mathbf{G}'\tau_{\alpha}} \right) \left( \sum_{\mathbf{G} \neq 0} 4\pi K_{\beta} \frac{G_j}{G} \hat{D}^{(1)}(0, \mathbf{G}) \hat{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{G}\tau_{\beta}} \right) \right] \\ &= \hat{\Lambda}^{\text{el}\alpha\beta}(0) - \frac{4\pi}{V_Z} K_{\alpha} K_{\beta} \frac{q_i q_j}{q^2} + \frac{4\pi}{V_Z} \sum_{k,l} \frac{q_k}{q} \frac{(Z_{\alpha,ki}^{\text{T}})^* Z_{\beta,jl}^{\text{T}}}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} \frac{q_l}{q}. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Die transversalen Ladungen sind folgendermaßen definiert [33]:

$$Z_{\beta,jl}^{\text{T}} := K_{\beta} \delta_{jl} - 4\pi K_{\beta} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{G_j}{G^2} \hat{D}_k^{(1)}(0, \mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\tau_{\beta}}. \quad (\text{A.22})$$

Auch hier kompensiert der zweite Summand in Gl. (A.21) den nichtanalytischen Anteil des ionischen Beitrags zur dynamischen Matrix, Gl. (1.85).



## A.2 Das langwellige Verhalten in Konzept der adiabatischen Freiheitsgrade

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die dielektische Funktion und die transversalen Ladungen im Konzept der adiabatischen Dichtefreiheitsgrade zu bestimmen sind. Abweichend von Kap. 2 werden im folgenden die Formfaktoren der adiabatischen Dichtefreiheitsgrade mit  $\rho_\kappa$  bezeichnet. Eine Verwechslung mit den Ionenladungen ist bei diesen Betrachtungen ausgeschlossen.

Zur Bestimmung der oben angesprochenen Größen ist der Beitrag der auslenkungsinduzierten Dichteänderung zu betrachten, der durch die adiabatischen Freiheitsgrade hervorgerufen wird. Dieser ist im Fourierraum durch

$$\begin{aligned} P_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}) &= - \sum_{\mathbf{G}'} D(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') V_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}') \\ &= - \sum_{\kappa} \rho_\kappa(\mathbf{q}, \mathbf{G}) X^{\kappa\beta}_j(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

gebenen [110]. Dabei ist  $\rho_\kappa$  durch

$$\rho_\kappa(\mathbf{q}, \mathbf{G}) := \rho_{\kappa'}^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\tau_\kappa} \quad (\text{A.24})$$

definiert, mit der Fouriertransformierten  $\rho_\kappa(\mathbf{q})$  der Formfaktoren  $\rho_\kappa(\mathbf{r})$ .

$$X^{\kappa\beta}_j(\mathbf{q}) := \sum_{\kappa'} \chi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) B^{\kappa'\beta}_j(\mathbf{q}) \quad (\text{A.25})$$

gibt die Reaktion der Freiheitsgrade auf die Auslenkungen der Ionen an, vgl. Gl. (2.6). Die Matrix  $\chi$  ist als Inverses der Matrix  $\mathbf{C}$  der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung definiert. Es gilt:

$$\chi(\mathbf{q}) := \mathbf{C}^{-1}(\mathbf{q}) = \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}) \boldsymbol{\varepsilon}^{-1}(\mathbf{q}), \text{ mit } \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{q}) \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}). \quad (\text{A.26})$$

Für die Fouriertransformierte der Freiheitsgrad-Ion-Kopplung gilt:

$$B^{\kappa'\beta}_j(\mathbf{q}) := \frac{1}{V_Z} \sum_{\mathbf{G}'} \rho_{\kappa'}(\mathbf{q}, \mathbf{G}) V_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}'). \quad (\text{A.27})$$

Um das asymptotische Verhalten von  $\chi$  bzw.  $\mathbf{P}$  für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  zu bestimmen, ist wie in Abschnitt A.1 die singuläre Komponente der Coulomb-Wechselwirkung im potentiellen Anteil der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung  $\tilde{\mathbf{v}}$  abzuspalten. Diese ist durch den  $\mathbf{G} = 0$ -Term gegeben.  $\tilde{\mathbf{v}}$  wird daher wie folgt aufgeteilt:

$$\tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{q}) = \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{q}) + \boldsymbol{\rho}_0(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}) \boldsymbol{\rho}_0^\dagger(\mathbf{q}) \quad (\text{A.28})$$

mit

$$v(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{V_Z q^2}. \quad (\text{A.29})$$

$\boldsymbol{\rho}_0^\dagger(\mathbf{q})$  ist eine Kurznotation für den Zeilenvektor bzgl.  $\kappa$ , der zu den  $\mathbf{G} = 0$ -Komponenten der Formfaktoren  $\rho_\kappa(\mathbf{q}, \mathbf{G})$  gehört. Damit gilt für die dielektrische Funktion:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}) &= \mathbf{1} + \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{q}) \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}) + \boldsymbol{\rho}_0(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}) \boldsymbol{\rho}_0^\dagger(\mathbf{q}) \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}) \\ &= \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{q}) + \boldsymbol{\rho}_0(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}) \boldsymbol{\rho}_0^\dagger(\mathbf{q}) \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Mit der Inversionsformel

$$(\mathbf{A} + \mathbf{a}^T \mathbf{b})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} - \mathbf{A}^{-1} \mathbf{a} (\mathbf{1} + \mathbf{b}^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{a})^{-1} \mathbf{b}^T \mathbf{A}^{-1} \quad (\text{A.31})$$

kann die Inverse der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{q}) &= \mathbf{C}^{-1}(\mathbf{q}) = \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}) \left( \hat{\varepsilon}(\mathbf{q}) + \rho_0(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}) \rho_0^\dagger(\mathbf{q}) \mathbf{\Pi}(\mathbf{q}) \right)^{-1} \\ &= \hat{\mathbf{C}}^{-1}(\mathbf{q}) - \frac{1}{V_Z} \hat{\mathbf{C}}^{-1}(\mathbf{q}) \rho_0(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}) \left( \mathbf{1} + v(\mathbf{q}) \rho_0^\dagger(\mathbf{q}) \hat{\mathbf{C}}^{-1}(\mathbf{q}) \rho_0(\mathbf{q}) \right)^{-1} \rho_0^\dagger(\mathbf{q}) \hat{\mathbf{C}}^{-1}(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Zur Abkürzung werden folgende Größen definiert:

$$\hat{\chi}(\mathbf{q}) := \hat{\mathbf{C}}^{-1}(\mathbf{q}), \quad (\text{A.33a})$$

$$\hat{\chi}_C(\mathbf{q}) := \hat{\chi}(\mathbf{q}) \rho_0(\mathbf{q}), \quad (\text{A.33b})$$

$$\hat{\chi}_R(\mathbf{q}) := \rho_0^\dagger(\mathbf{q}) \hat{\chi}(\mathbf{q}) = \hat{\chi}_C^\dagger(\mathbf{q}), \quad (\text{A.33c})$$

$$\hat{\chi}_0(\mathbf{q}) := \rho_0^\dagger(\mathbf{q}) \hat{\chi}(\mathbf{q}) \rho_0(\mathbf{q}) \quad (\text{A.33d})$$

und

$$\varepsilon(\mathbf{q}) := 1 + v(\mathbf{q}) \hat{\chi}_0(\mathbf{q}). \quad (\text{A.34})$$

Damit läßt Gl. (A.32) kompakter schreiben:

$$\chi(\mathbf{q}) = \hat{\chi}(\mathbf{q}) - \hat{\chi}_C(\mathbf{q}) \frac{v(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \hat{\chi}_R(\mathbf{q}). \quad (\text{A.35})$$

Analog zu den Gln. (A.33 b - d) wird definiert:

$$\chi_C(\mathbf{q}) := \chi(\mathbf{q}) \rho_0(\mathbf{q}), \quad (\text{A.36a})$$

$$\chi_R(\mathbf{q}) := \rho_0^\dagger(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}) = \chi_C^\dagger(\mathbf{q}), \quad (\text{A.36b})$$

und

$$\hat{\chi}_0(\mathbf{q}) := \rho_0^\dagger(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}) \rho_0(\mathbf{q}). \quad (\text{A.36c})$$

Wird Gl. (A.35) in diese Definitionen eingesetzt, so ergibt sich der Zusammenhang:

$$\chi_0(\mathbf{q}) = \frac{\hat{\chi}_0(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})}, \quad \chi_I(\mathbf{q}) = \frac{\hat{\chi}_I(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \quad \text{für } I = R, C. \quad (\text{A.37})$$

Bevor das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten der Größe  $\chi(\mathbf{q})$  weiter untersucht wird, soll gezeigt werden, daß die in Gl. (A.34) definierte Funktion mit der in Gl. (1.109) eingeführten dielektrischen Funktion identisch ist. Dazu wird  $\chi_0(\mathbf{q})$  aus Gl. (A.37) in Gl. (A.34) eingesetzt und die resultierende Gleichung nach  $\varepsilon(\mathbf{q})$  aufgelöst. So kann  $\varepsilon(\mathbf{q})$  durch  $\chi_0(\mathbf{q})$  ausgedrückt werden:

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = \frac{1}{1 - v(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q})}. \quad (\text{A.38})$$

Werden jetzt die die Gln. (A.25) und (A.27) in Gl. (A.23) eingesetzt, so ergibt sich folgender Ausdruck für die Dichteresponsefunktion:

$$D(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') = \frac{1}{V_Z} \sum_{\kappa\kappa'} \rho_{\kappa}^*(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \chi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) \rho_{\kappa}(\mathbf{q}, \mathbf{G}'). \quad (\text{A.39})$$

Daraus liest man ab:

$$\begin{aligned} D_0(\mathbf{q}) := D(\mathbf{q}, \mathbf{q}) &= \frac{1}{V_Z} \sum_{\kappa\kappa'} \rho_{\kappa}^*(\mathbf{q}, 0) \chi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) \rho_{\kappa}(\mathbf{q}, 0) \\ &= \frac{1}{V_Z} \rho_0^\dagger(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}) \rho(\mathbf{q}) \\ &= \frac{1}{V_Z} \chi_0(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

Aus dieser Beziehung folgt die Identität der Gln. (A.38) und (1.111), womit gezeigt ist, daß die in Gl. (A.34) definierte Größe mit der makroskopischen dielektrischen Funktion übereinstimmt.

Um das langwellige Verhalten der makroskopischen dielektrischen Funktion zu bestimmen ist das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten von  $\chi_0$  oder  $\hat{\chi}_0$  zu untersuchen. Dieses hängt nach Gl. (A.33d) vom Verhalten von  $\hat{\chi}(\mathbf{q})$  und dem der Formfaktoren  $\rho(\mathbf{q})$  für kleine  $\mathbf{q}$  ab. Es läßt sich zeigen, daß in einem Isolator für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  gilt:

$$\hat{\chi}_0(\mathbf{q}) = \mathcal{O}(q^2), \quad \hat{\chi}_I(\mathbf{q}) = \mathcal{O}(q), \quad I = R, C \quad (\text{A.41})$$

Für ein Metall nehmen  $\hat{\chi}_0$ ,  $\hat{\chi}_R$  und  $\hat{\chi}_C$  für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  endliche Werte an. Damit gilt für die dielektrische Funktion:

$$\varepsilon(\mathbf{q} \rightarrow 0) \begin{cases} = 1 + v(\mathbf{q}) \hat{\chi}_0(\mathbf{q}) = \varepsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}}), \text{ endlich} & \text{für Isolatoren,} \\ \sim \frac{1}{q^2} \rightarrow \infty & \text{für Metalle.} \end{cases} \quad (\text{A.42})$$

Damit ist das langwellige Verhalten von  $\hat{\chi}$  bekannt und es kann die Freiheitsgrad-Ion-Kopplung  $B$  betrachtet werden. Auch hier werden die  $\mathbf{G} = 0$ -Terme in Gl. (A.27) abgespalten:

$$\begin{aligned} B^{\kappa'}{}^\beta_j(\mathbf{q}) &= \frac{1}{V_Z} \rho_{\kappa'}(\mathbf{q}, 0) V_j^\beta(\mathbf{q}, 0) + \frac{1}{V_Z} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \rho_{\kappa'}(\mathbf{q}, \mathbf{G}) V_j^\beta(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \\ &= \frac{1}{V_Z} \rho_0^{\kappa'}(\mathbf{q}) V_0^\beta_j(\mathbf{q}, 0) + \hat{B}^{\kappa'}{}^\beta_j(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

Aus dem Vergleich der Gln. (A.2) und (A.29) folgt, daß  $V_0^\beta_j(\mathbf{q})$  in der Form

$$V_0^\beta_j(\mathbf{q}) = -i q_j \frac{4\pi Z_\beta}{q^2} = \left( b_j^\beta(\mathbf{q}) \right)^* v(\mathbf{q}) \quad (\text{A.44})$$

mit

$$b_j^\beta(\mathbf{q}) := i q_j V_Z Z_\beta \quad (\text{A.45})$$

geschrieben werden kann. Dies führt auf:

$$B^{\kappa'}{}^\beta_j(\mathbf{q}) = \rho_0^{\kappa'}(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}) \left( b_j^\beta(\mathbf{q}) \right)^* + \hat{B}^{\kappa'}{}^\beta_j(\mathbf{q}). \quad (\text{A.46})$$

Damit gilt:

$$\begin{aligned}
\mathbf{X} &= \boldsymbol{\chi} \mathbf{B} = \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}) \boldsymbol{\varepsilon}^{-1}(\mathbf{q}) \mathbf{B}(\mathbf{q}) \\
&= \left( \widehat{\boldsymbol{\chi}}(\mathbf{q}) - \widehat{\boldsymbol{\chi}}_C(\mathbf{q}) \frac{v(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \widehat{\boldsymbol{\chi}}_R(\mathbf{q}) \right) \left( \boldsymbol{\rho}_0(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}) \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}) + \widehat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}) \right) \\
&= \widehat{\boldsymbol{\chi}}(\mathbf{q}) \boldsymbol{\rho}_0(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}) \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}) - \widehat{\boldsymbol{\chi}}_C(\mathbf{q}) \frac{v(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \widehat{\boldsymbol{\chi}}_R(\mathbf{q}) \boldsymbol{\rho}_0(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}) \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}) \\
&\quad + \widehat{\boldsymbol{\chi}}(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}) - \widehat{\boldsymbol{\chi}}_C(\mathbf{q}) \frac{v(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \widehat{\boldsymbol{\chi}}_R(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}). \tag{A.47}
\end{aligned}$$

Dabei wurde Gl. (A.35) benutzt. Mit Hilfe der Gln. (A.33c) und (A.33d) und der Definition der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten, Gl. (A.34), wird aus obiger Beziehung:

$$\mathbf{X}(\mathbf{q}) = \widehat{\boldsymbol{\chi}}(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}) + \widehat{\boldsymbol{\chi}}_C(\mathbf{q}) \frac{v(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \left( \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}) - \widehat{\boldsymbol{\chi}}_R(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}) \right). \tag{A.48}$$

Mit den Definitionen:

$$\widehat{\mathbf{X}}(\mathbf{q}) := \widehat{\boldsymbol{\chi}}(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}) \tag{A.49}$$

und

$$\mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}) := \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}) - \widehat{\boldsymbol{\chi}}_R(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}) \tag{A.50}$$

wird schließlich aus Gl. (A.48):

$$\mathbf{X}(\mathbf{q}) = \widehat{\mathbf{X}}(\mathbf{q}) + \widehat{\boldsymbol{\chi}}_C(\mathbf{q}) \frac{v(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}). \tag{A.51}$$

Im Falle eines *Isolators* gilt:  $\widehat{\boldsymbol{\chi}}_R(\mathbf{q}) = \mathcal{O}(q)$  für kleine  $\mathbf{q}$ , daraus folgt:  $\mathbf{b}(\mathbf{q}) = \mathcal{O}(q)$ . Damit können über die Entwicklung

$$\mathbf{b}_j^\beta(\mathbf{q}) = i \sum_l q_l Z_{\beta,lj}^T + \mathcal{O}(q^2) \tag{A.52}$$

die transversalen Ladungen  $\mathbf{Z}_\beta^T$  eingeführt werden. Im Falle eines Metalls ist  $\widehat{\boldsymbol{\chi}}_R(\mathbf{q})$  endlich für kleine  $\mathbf{q}$  und damit beginnt die Entwicklung von  $\mathbf{b}_j^\beta(\mathbf{q})$  mit einem konstanten Term. Daher können für ein *Metall keine transversalen Ladungen definiert* werden.

Wird Gl. (A.51) von links mit  $\boldsymbol{\rho}_0^\dagger(\mathbf{q})$  multipliziert, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
\mathbf{X}_0(\mathbf{q}) &:= \boldsymbol{\rho}_0^\dagger(\mathbf{q}) \mathbf{X}(\mathbf{q}) = \boldsymbol{\rho}_0^\dagger(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{X}}(\mathbf{q}) + \boldsymbol{\rho}_0^\dagger(\mathbf{q}) \widehat{\boldsymbol{\chi}}_C(\mathbf{q}) \frac{v(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}) \\
&= \widehat{\boldsymbol{\chi}}_R(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}) + \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}) - \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q})} \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}). \tag{A.53}
\end{aligned}$$

Dabei wurden die Gln. (A.33c), (A.33d) und (A.34) ausgenutzt. Mit Hilfe von Gl. (A.50) wird daraus:

$$\mathbf{X}_0(\mathbf{q}) = \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}) - \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q})} \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q}). \tag{A.54}$$

Auflösen dieser Gleichung nach  $\mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q})$  und Multiplikation mit  $-i\frac{\mathbf{q}}{q^2}$  liefert eine Bestimmungsgleichung für die transversalen Ladungen:

$$Z_\beta^T(\hat{\mathbf{q}}) := \hat{\mathbf{q}} \mathbf{Z}_\beta^T \hat{\mathbf{q}} = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \left( \varepsilon(\mathbf{q}) \left[ Z_\beta + i \sum_j \frac{q_j}{q^2} X_{0j}^\beta(\mathbf{q}) \right] \right). \quad (\text{A.55})$$

Bei hinreichend hoher Symmetrie des Kristalls (diagonales  $\varepsilon$ ) gilt:

$$Z_\beta^T(\hat{\mathbf{q}}) = \varepsilon(\hat{\mathbf{q}}) Z_\beta^L(\hat{\mathbf{q}}). \quad (\text{A.56})$$

Die longitudinalen Ladungen sind durch den Ausdruck in den eckigen Klammern gegeben:

$$Z_\beta^L(\hat{\mathbf{q}}) := \hat{\mathbf{q}} \mathbf{Z}_\beta^L \hat{\mathbf{q}} = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \left[ Z_\beta + i \sum_j \frac{q_j}{q^2} X_{0j}^\beta(\mathbf{q}) \right]. \quad (\text{A.57})$$

Durch Multiplikation von  $\mathbf{X}(\mathbf{q})$  mit den Auslenkungen  $\mathbf{u}(\mathbf{q}, \sigma)$  der Ionen in der Phonomode  $(\mathbf{q}, \sigma)$  erhält man die Amplituden der adiabatischen Freiheitsgrade, vgl. Gl. (2.19):

$$\delta\zeta_\kappa(\mathbf{q}, \sigma) := - \sum_{\beta, j} X^{\kappa\beta}_j(\mathbf{q}) u_j^\beta(\mathbf{q}, \sigma). \quad (\text{A.58})$$

Es kann gezeigt werden, daß im Grenzfall  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  die Summe über die Ladungstransferamplituden innerhalb einer Elementarzelle für alle Moden  $\sigma$  verschwindet. Dazu wird aus Gl. (A.54) das  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ -Verhalten von  $\mathbf{X}_0(\mathbf{q})$  bestimmt. Aus der Definition von  $\mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q})$ , Gl. (A.45), folgt:  $\mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \mathcal{O}(q)$ . Für einen Isolator ist  $\varepsilon(\mathbf{q})$  endlich für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ , und es gilt  $\mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \mathcal{O}(q)$ . Für ein Metall gilt:  $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \mathcal{O}(q)$  und  $\mathbf{b}^\dagger(\mathbf{q})$  ist endlich für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . Damit gilt also für das Metall *und* den Isolator:

$$\mathbf{X}_0(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \mathcal{O}(q). \quad (\text{A.59})$$

Wird dieser Ausdruck mit den Auslenkungen der Ionen in der Phonomode  $(\mathbf{q} \rightarrow 0, \sigma)$  multipliziert, so gilt:

$$\begin{aligned} 0 &= \mathbf{X}_0(\mathbf{q} \rightarrow 0) \mathbf{u}(\mathbf{q} \rightarrow 0, \sigma) \\ &= \sum_{\kappa'} \sum_{\beta, j} \left( \rho_{\kappa'}^{\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0) \right)^* X^{\kappa'\beta}_j(\mathbf{q} \rightarrow 0) u_j^\beta(\mathbf{q} \rightarrow 0, \sigma) \\ &= - \sum_{\kappa'} \left( \rho_{\kappa'}^{\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0) \right)^* \delta\zeta_{\kappa'}(\mathbf{q} \rightarrow 0). \end{aligned} \quad (\text{A.60})$$

Die Formfaktoren der Ladungsfluktuationen sind auf Eins normiert, d. h.:  $\rho_{\kappa'}^{\text{LF}}(\mathbf{q}) \rightarrow 1$  für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . Für die Formfaktoren der Dipolfreiheitsgrade gilt:  $\rho_{\kappa'}^{\text{D}}(\mathbf{q}) = \mathcal{O}(q)$  für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . Damit wird aus Gl. (A.60):

$$\begin{aligned} 0 &= - \sum_{\kappa'} \left( \rho_{\kappa'}^{\text{LF}}(\mathbf{q} \rightarrow 0) \right)^* \delta\zeta_{\kappa'}^{\text{LF}}(\mathbf{q} \rightarrow 0) \\ &= - \delta\zeta_{\kappa'}^{\text{LF}}(\mathbf{q} \rightarrow 0). \end{aligned} \quad (\text{A.61})$$

D. h. in Übereinstimmung mit der Ladungserhaltung addieren sich die Ladungstransferamplituden in einer Elementarzelle für den Isolator *und* das Metall zu Null!

### A.3 Makroskopisch phänomenologische Beschreibung der Gitterdynamik

Zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften eines Festkörpers sind u. a. die Kopplungen der Auslenkungen der Ionen an ein makroskopisches elektrisches Feld zu untersuchen, welches von ihnen selbst bei ihren Bewegungen erzeugt wird [111]. Daher ist im Ausdruck für die potentielle Energie neben den Ionenauslenkungen auch die Deformierbarkeit der Ionen (Deformationsdipole bei Verschiebung) und deren elektronische Polarisierbarkeit im elektrischen Feld (feldinduzierte Polarisationsdipole) zu berücksichtigen. Neben den Auslenkungen  $u_\alpha^m$  der Ionen ist daher auch das makroskopische elektrische Feld  $\mathcal{E}$  als Variable zuzulassen. Werden nur Terme bis zur quadratischen Ordnung in  $u$  bzw.  $\mathcal{E}$  berücksichtigt, so gilt für die Energie:

$$\Psi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{m}, \alpha, i \\ \mathbf{n}, \beta, j}} \hat{\Phi}_{\alpha\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} u_i^\alpha u_j^\beta - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{m}, \alpha, i \\ \mathbf{n}, \beta, j}} Q_{\alpha\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} u_i^\alpha \mathcal{E}_j^\beta - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{m}, \alpha, i \\ \mathbf{n}, \beta, j}} P_{\alpha\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} \mathcal{E}_i^\alpha \mathcal{E}_j^\beta. \quad (\text{A.62})$$

$\hat{\Phi}$  ist der kurzreichweitige Anteil der Ion-Ion-Kopplung,  $Q$  beschreibt das auslenkungsinduzierte Dipolmoment beim Ion  $(\mathbf{m}, \alpha)$  in Richtung  $i$ , falls das Ion  $(\mathbf{n}, \beta)$  um eine Einheitsauslenkung in Richtung  $j$  verschoben wird, und das elektrische Feld verschwindet. Dieses führt, wie unten gezeigt wird, auf die transversalen Ladungen.  $P$  ist der Beitrag zur  $i$ -Komponente des Dipolmomentes  $p_\alpha^m$  beim ruhenden Ion  $(\mathbf{m}, \alpha)$ , welches von einem Einheitsfeld in  $i$ -Richtung das auf das Ion  $(\mathbf{n}, \beta)$  wirkt, wenn sich alle Ionen in ihren Ruhelagen befinden. Hieraus können die makroskopischen Dielektrizitätskonstanten bestimmt werden. Durch Ableiten nach den Ionenkoordinaten ergibt sich aus Gl. (A.62) die Bewegungsgleichung der Ionen:

$$M_\alpha \ddot{u}_i^\alpha = -\frac{\partial \Psi}{\partial u_i^\alpha} = -\sum_{\mathbf{n}, \beta, j} \hat{\Phi}_{\alpha\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} u_j^\beta + \sum_{\mathbf{n}, \beta, j} Q_{\alpha\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} \mathcal{E}_j^\beta. \quad (\text{A.63})$$

Die negative Ableitung nach dem elektrischen Feld liefert das induzierte Dipolmoment der Ionen:

$$p_i^\alpha = -\frac{\partial \Psi}{\partial \mathcal{E}_i^\alpha} = \sum_{\mathbf{n}, \beta, j} Q_{\alpha\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} u_j^\beta + \sum_{\mathbf{n}, \beta, j} P_{\alpha\beta}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} \mathcal{E}_j^\beta. \quad (\text{A.64})$$

Die Translationssymmetrie des Kristalls legt folgende Ansätze zur Lösung der Gln. (A.63) und (A.64) nahe:

$$u_i^\alpha = \frac{e_i^\alpha}{\sqrt{M_\alpha}} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_\alpha^m - \omega t)}, \quad (\text{A.65a})$$

$$p_i^\alpha = p_i^\alpha e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_\alpha^m - \omega t)} \quad (\text{A.65b})$$

und

$$\mathcal{E}_i^\alpha = \mathcal{E}_i^\alpha e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_\alpha^m - \omega t)}. \quad (\text{A.65c})$$

Da  $\mathcal{E}$  als makroskopisches Feld vorausgesetzt wurde, kann es innerhalb einer Elementarzelle als konstant und damit unabhängig von jeweiligen Untergitter angenommen werden. Mit diesen Ansätzen werden die Gln. (A.63) und (A.64) zu:

$$\omega^2 e_i^\alpha = \sum_{\beta j} \hat{\Lambda}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_j^\beta - \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \sum_{\beta j} \left( Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \right)^* \mathcal{E}_j \quad (\text{A.66})$$

und

$$p_i^\alpha = \sum_{\beta j} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} Q_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) e_j^\beta + \bar{P}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) \mathcal{E}_j. \quad (\text{A.67})$$

Dabei wurden folgende Fouriertransformierte Größen definiert:

$$\hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) := \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_{\mathbf{n}} \hat{\Phi}_{i j}^{\alpha \beta \mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}} - \tau_\alpha)}, \quad (\text{A.68a})$$

$$Q_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) := \sum_{\mathbf{n}} Q_{i j}^{\alpha \beta \mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}} - \tau_\alpha)} \quad (\text{A.68b})$$

und

$$\bar{P}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) := \sum_{\mathbf{n}} P_{i j}^{\alpha \beta \mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_\beta^{\mathbf{n}} - \tau_\alpha)}. \quad (\text{A.68c})$$

Die Gln. (A.64) bzw. (A.67) verknüpfen das makroskopische elektrische Feld mit den mikroskopischen Dipolmomenten. Aus den Maxwell-Gleichungen ist der Zusammenhang zwischen dem makroskopischen Feld und der Polarisationsdichte  $\mathcal{P}(\mathbf{r})$  bekannt. Letztere erhält man durch Mittelung der Dipolmomente über das Volumen einer Elementarzelle [112]:

$$\mathcal{P} = \frac{1}{V_Z} \sum_{\alpha} \mathbf{p}_\alpha. \quad (\text{A.69})$$

Einsetzen von Gl. (A.67) in diese Beziehung ergibt:

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{V_Z} \sum_{\alpha} \sum_{\beta j} \frac{1}{\sqrt{M_\beta}} Q_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) e_j^\beta + \frac{1}{V_Z} \sum_{\alpha} \sum_{\beta j} \bar{P}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) \mathcal{E}_j. \quad (\text{A.70})$$

Durch Einführen des BORN'schen Ladungstensors (Tensor der transversalen Ladungen):

$$Z_{\beta,ij}^{\Gamma}(\mathbf{q}) := \sum_{\alpha} Q_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) \quad (\text{A.71})$$

und der elektrischen Suszeptibilität:

$$\chi_{ij}^{\infty}(\mathbf{q}) := \frac{1}{V_Z} \sum_{\alpha\beta} P_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}), \quad (\text{A.72})$$

vereinfachen sich die Gln. (A.67) und (A.70) zu:

$$\omega^2 e_i^\alpha = \sum_{\beta j} \hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) e_j^\beta - \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \sum_j (Z_{\beta,ij}^{\Gamma}(\mathbf{q}))^* \mathcal{E}_j \quad (\text{A.73})$$

bzw.

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{V_Z} \sum_{\beta j} Z_{\alpha,ij}^{\Gamma}(\mathbf{q}) \frac{e_j^\beta}{\sqrt{M_\beta}} + \sum_j \chi_{ij}^{\infty}(\mathbf{q}) \mathcal{E}_j. \quad (\text{A.74})$$

Als nächstes ist aus den Maxwell-Gleichungen ein Zusammenhang zwischen den makroskopischen Größen  $\mathcal{E}$  und  $\mathcal{P}$  zu bestimmen. Diese lauten in Abwesenheit von zusätzlichen Ladungen und Strömen und unter Vernachlässigung von Magnetisierungseffekten (d. h.  $\mathbf{B} = \mathbf{H}$ ):

$$\nabla \mathbf{D} = 0, \quad \nabla \mathbf{B} = 0, \quad (\text{A.75})$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}} = \frac{1}{c} \left( \dot{\mathcal{E}} + 4\pi \dot{\mathcal{P}} \right), \quad \nabla \times \mathcal{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}. \quad (\text{A.76})$$

Daraus ergibt sich die Gleichung:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathcal{E}) + \frac{1}{c} \ddot{\mathcal{E}} + \frac{4\pi}{c^2} \ddot{\mathcal{P}} = 0. \quad (\text{A.77})$$

Diese kann durch die Ansätze

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} \quad \text{und} \quad \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{P} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} \quad (\text{A.78})$$

auf die Form

$$\mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathcal{E}) + \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{E} = -\frac{4\pi\omega^2}{c^2} \mathcal{P} \quad (\text{A.79})$$

gebracht werden. Das elektrische Feld kann nun durch die Projektoren

$$1_{ij}^l(\hat{\mathbf{q}}) := \frac{q_i q_j}{q^2} \quad (\text{A.80a})$$

und

$$1_{ij}^t(\hat{\mathbf{q}}) := \delta_{ij} - \frac{q_i q_j}{q^2} \quad (\text{A.80b})$$

in einen longitudinalen und einen transversalen Anteil bezüglich des Ausbreitungsvektors  $\hat{\mathbf{q}} := \frac{\mathbf{q}}{q}$  zerlegt werden. Mit Hilfe der Identität

$$\mathbf{q} = \mathbf{1}^l(\hat{\mathbf{q}}) \mathbf{q} + \mathbf{1}^t(\hat{\mathbf{q}}) \mathbf{q} = (\hat{\mathbf{q}} \mathbf{q}) \hat{\mathbf{q}} + (-\hat{\mathbf{q}} \times (\hat{\mathbf{q}} \times \mathbf{q})) \quad (\text{A.81})$$

wird aus Gl. (A.79):

$$\left( \mathbf{1} - \frac{c^2 q^2}{\omega^2} \mathbf{1}^t(\hat{\mathbf{q}}) \right) \mathcal{E} = -4\pi \mathcal{P}. \quad (\text{A.82})$$

Damit ergibt sich also folgende Beziehung zwischen der makroskopischen Polarisation und dem makroskopischen Feld:

$$\mathcal{P} = -\frac{1}{4\pi} \left( \mathbf{1} - \frac{c^2 q^2}{\omega^2} \mathbf{1}^t(\hat{\mathbf{q}}) \right) \mathcal{E} \quad (\text{A.83a})$$

bzw.

$$\mathcal{E} = -4\pi \left( \mathbf{1} - \frac{c^2 q^2}{\omega^2} \mathbf{1}^t(\hat{\mathbf{q}}) \right)^{-1} \mathcal{P}. \quad (\text{A.83b})$$



Gleichsetzen der Gln. (A.74) und (A.83a) liefert eine Beziehung zwischen dem makroskopischen Feld und den Auslenkungen der Ionen:

$$\left(1 + 4\pi\chi^\infty(\mathbf{q}) - \frac{c^2q^2}{\omega^2}\mathbf{1}^t(\hat{\mathbf{q}})\right)\boldsymbol{\mathcal{E}} = -\frac{4\pi}{V_Z}\sum_{\beta}\mathbf{Z}_{\beta}^T(\mathbf{q})\frac{\mathbf{e}^{\beta}}{\sqrt{M_{\beta}}}. \quad (\text{A.84})$$

Die Definition des makroskopischen elektronischen dielektrischen Tensors:

$$\boldsymbol{\epsilon}^\infty(\mathbf{q}) := \mathbf{1} + 4\pi\chi^\infty(\mathbf{q}) \quad (\text{A.85})$$

führt auf:

$$\mathbf{B}(\mathbf{q}, \omega)\boldsymbol{\mathcal{E}} = -\frac{4\pi}{V_Z}\sum_{\beta}\mathbf{Z}_{\beta}^T(\mathbf{q})\frac{\mathbf{e}^{\beta}}{\sqrt{M_{\beta}}}, \quad (\text{A.86})$$

mit

$$\mathbf{B}(\mathbf{q}, \omega) := \boldsymbol{\epsilon}^\infty(\mathbf{q}) - \frac{c^2q^2}{\omega^2}\mathbf{1}^t(\hat{\mathbf{q}}). \quad (\text{A.87})$$

Auflösen nach dem Feld  $\boldsymbol{\mathcal{E}}$  und Einsetzen in die Bewegungsgleichung für die Ionen, Gl. (A.73), ergibt:

$$\omega^2(\mathbf{q})\mathbf{e}^\alpha(\mathbf{q}) = \sum_{\beta}\hat{\Lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})\mathbf{e}^\beta(\mathbf{q}) + \frac{4\pi}{\sqrt{M_{\alpha}}V_Z}\sum_{\beta}(\mathbf{Z}_{\alpha}^T(\mathbf{q}))^\dagger\mathbf{B}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)\mathbf{Z}_{\beta}^T(\mathbf{q})\frac{\mathbf{e}^{\beta}(\mathbf{q})}{\sqrt{M_{\beta}}}. \quad (\text{A.88})$$

Damit kann die dynamische Matrix definiert werden:

$$\boldsymbol{\Lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) := \hat{\Lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + \frac{4\pi}{V_Z}\frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}M_{\beta}}}(\mathbf{Z}_{\alpha}^T(\mathbf{q}))^\dagger\mathbf{B}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)\mathbf{Z}_{\beta}^T(\mathbf{q}), \quad (\text{A.89})$$

wodurch sich Gl. (A.88) kompakt schreiben läßt:

$$\omega^2(\mathbf{q})\mathbf{e}^\alpha(\mathbf{q}) = \sum_{\beta}\boldsymbol{\Lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)\mathbf{e}^\beta(\mathbf{q}). \quad (\text{A.90})$$

Diese Beziehungen vereinfachen sich im Rahmen der *elektrostatistischen Näherung*. Es wird angenommen, daß die Zeit, die das Licht benötigt eine Elementarzelle zu durchqueren, wesentlich kleiner ist als die Schwingungsdauer einer optischen Phononmode der Frequenz  $\omega$ . Die Lichtgeschwindigkeit wird als unendlich groß angenommen ( $c^2q^2 \gg \omega^2$ ). Es soll zuerst gezeigt werden, daß das elektrische Feld in dieser Näherung longitudinal ist, d. h. es gilt:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = -4\pi\mathbf{1}^l(\hat{\mathbf{q}})\boldsymbol{\mathcal{P}} = -4\pi\hat{\mathbf{q}}(\hat{\mathbf{q}}\boldsymbol{\mathcal{P}}). \quad (\text{A.91})$$

Hierzu schreibt man Gl. (A.83b) in der Form:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = -4\pi\mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega)\boldsymbol{\mathcal{P}} \quad (\text{A.92})$$

mit

$$\mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) := \left(\mathbf{1}^l(\hat{\mathbf{q}}) + \left(1 - \frac{c^2q^2}{\omega^2}\right)\mathbf{1}^t(\hat{\mathbf{q}})\right)^{-1}. \quad (\text{A.93})$$

Mit Hilfe der Beziehung

$$\mathbf{A} = \mathbf{1}^l + a \mathbf{1}^t \Rightarrow \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{1}^l + \frac{1}{a} \mathbf{1}^t \quad (\text{A.94})$$

kann Gl. (A.93) zu

$$\mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{1}^l(\hat{\mathbf{q}}) + \left(1 - \frac{c^2 q^2}{\omega^2}\right)^{-1} \mathbf{1}^t(\hat{\mathbf{q}}) = \mathbf{1}^l(\hat{\mathbf{q}}) + \frac{1}{1 - \frac{c^2 q^2}{\omega^2}} \mathbf{1}^t(\hat{\mathbf{q}}) \quad (\text{A.95})$$

umgeformt werden. D. h. in der elektrostatischen Näherung ( $c \rightarrow \infty$ ) gilt:

$$\mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) \approx \mathbf{1}^l(\hat{\mathbf{q}}), \quad (\text{A.96})$$

womit Gl. (A.91) gezeigt ist. Für die in Gl. (A.87) definierte Größe  $\mathbf{B}(\mathbf{q}, \omega)$  ist ebenfalls die elektrostatische Näherung durchzuführen:

$$\mathbf{B}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{1} \boldsymbol{\varepsilon}^\infty \mathbf{1} - \frac{c^2 q^2}{\omega^2} \mathbf{1}^t = \mathbf{1}^l \boldsymbol{\varepsilon}^\infty \mathbf{1}^l + \mathbf{1}^l \boldsymbol{\varepsilon}^\infty \mathbf{1}^t + \mathbf{1}^t \boldsymbol{\varepsilon}^\infty \mathbf{1}^l + \mathbf{1}^t \boldsymbol{\varepsilon}^\infty \mathbf{1}^t - \frac{c^2 q^2}{\omega^2} \mathbf{1}^t. \quad (\text{A.97})$$

Wegen  $\frac{c^2 q^2}{\omega^2} \gg 1$  können die drei mittleren Summanden gegenüber dem letzten Summanden vernachlässigt werden, so daß sich die Näherung

$$\mathbf{B}(\mathbf{q}, \omega) \approx \mathbf{1}^l \boldsymbol{\varepsilon}^\infty \mathbf{1}^l - \frac{c^2 q^2}{\omega^2} \mathbf{1}^t. \quad (\text{A.98})$$

ergibt. Wird die elektronische dielektrische Konstante gemäß

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\infty(\hat{\mathbf{q}}) := \sum_{ij} \hat{q}_i \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^\infty \hat{q}_j = \hat{\mathbf{q}} \boldsymbol{\varepsilon}^\infty \hat{\mathbf{q}} \quad (\text{A.99})$$

eingeführt, so wird aus Gl. (A.98):

$$\mathbf{B}(\mathbf{q}, \omega) \approx \underbrace{\hat{\mathbf{q}} (\hat{\mathbf{q}} \boldsymbol{\varepsilon}^\infty \hat{\mathbf{q}}) \hat{\mathbf{q}}}_{\mathbf{1}^l(\mathbf{q}) \boldsymbol{\varepsilon}^\infty(\mathbf{q})} - \frac{c^2 q^2}{\omega^2} \mathbf{1}^t. \quad (\text{A.100})$$

Woraus sich nach Gl. (A.94) ergibt:

$$\mathbf{B}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \approx \frac{1}{\boldsymbol{\varepsilon}_\infty(\hat{\mathbf{q}})} \mathbf{1}^l(\hat{\mathbf{q}}) - \frac{\omega^2}{c^2 q^2} \mathbf{1}^t(\hat{\mathbf{q}}). \quad (\text{A.101})$$

Der zweite Summand kann wegen  $c \rightarrow \infty$  vernachlässigt werden. Damit vereinfacht sich Gl. (A.89) zu:

$$\boldsymbol{\Lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) := \hat{\boldsymbol{\Lambda}}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + \frac{4\pi}{V_Z} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} (\mathbf{Z}_\alpha^T(\mathbf{q}))^\dagger \hat{\mathbf{q}} \frac{1}{\boldsymbol{\varepsilon}_\infty(\mathbf{q})} \hat{\mathbf{q}} \mathbf{Z}_\beta^T(\mathbf{q}). \quad (\text{A.102})$$

Dabei wurde noch die Definition des Projektionsoperators  $\mathbf{1}^l$  ausgenutzt.

Es kann jetzt der makroskopische dielektrische Tensor bestimmt werden. Dazu wird zunächst die Bewegungsgleichung (A.73) als Matrixgleichung dargestellt und nach den Auslenkungen  $\mathbf{e}$  aufgelöst:

$$\begin{aligned}\omega^2 e_i^\alpha &= \sum_{\beta j} \hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) e_j^\beta - \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \sum_j (Z_{\beta,ij}^\Gamma(\mathbf{q}))^* \mathcal{E}_j \\ \Leftrightarrow \omega^2 \mathbf{e} &= \hat{\Lambda}(\mathbf{q}) \mathbf{e} - \mathbf{W} \\ \Leftrightarrow \mathbf{W} &= \left( \hat{\Lambda}(\mathbf{q}) - \mathbf{1} \omega^2 \right) \mathbf{e} \\ \Leftrightarrow \mathbf{e} &= \Gamma \mathbf{W}.\end{aligned}$$

Dabei wurde definiert:

$$W_i^\beta := \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \sum_j (Z_{\beta,ij}^\Gamma(\mathbf{q}))^* \mathcal{E}_j, \quad (\text{A.103})$$

und  $\Gamma$  ist die Inverse der durch

$$\Gamma^{-1}{}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}, \omega) := \hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \omega^2 \quad (\text{A.104})$$

definierten Matrix. Damit gilt für die Auslenkungen:

$$e_i^\alpha = \sum_{\beta, j} \frac{\Gamma_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}, \omega)}{\sqrt{M_\beta}} \sum_k (Z_{\beta,jk}^\Gamma(\mathbf{q}))^* \mathcal{E}_k. \quad (\text{A.105})$$

Einsetzen in Gl. (A.74) liefert die makroskopische Polarisation:

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{V_Z} \sum_{\beta, j} \frac{Z_{\beta,ij}^\Gamma(\mathbf{q})}{\sqrt{M_\beta}} \sum_{\gamma, k} \frac{\Gamma_{j k}^{\beta \gamma}(\mathbf{q}, \omega)}{\sqrt{M_\gamma}} \sum_l (Z_{\gamma,kl}^\Gamma(\mathbf{q}))^* \mathcal{E}_l + \sum_l \chi_{il}^\infty(\mathbf{q}) \mathcal{E}_l, \quad (\text{A.106})$$

oder kurz:

$$\mathcal{P}_i = \sum_l \chi_{il}(\omega) \mathcal{E}_l, \quad (\text{A.107})$$

mit der Definition der Suszeptibilität:

$$\chi_{il}(\omega) := \chi_{il}^\infty(\mathbf{q}) + \frac{1}{V_Z} \sum_{\beta, j} \frac{Z_{\beta,ij}^\Gamma(\mathbf{q})}{\sqrt{M_\beta}} \sum_{\gamma, k} \Gamma_{j k}^{\beta \gamma}(\mathbf{q}, \omega) \frac{(Z_{\gamma,kl}^\Gamma(\mathbf{q}))^*}{\sqrt{M_\gamma}}. \quad (\text{A.108})$$

Die Größe  $\Gamma(\mathbf{q}, \omega)$  kann mit Hilfe der Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix  $\hat{\Lambda}(\mathbf{q})$  bestimmt werden. Betrachte dazu die Eigenwertgleichung

$$\hat{\Lambda}(\mathbf{q}) \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) = \omega_D^2(\mathbf{q}, \sigma) \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma). \quad (\text{A.109})$$

Wird Gl. (A.104) von rechts mit  $\mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma)$  multipliziert, so kann eine Bestimmungsgleichung für die Matrix  $\Gamma(\mathbf{q}, \omega)$  hergeleitet werden:

$$\begin{aligned}\Gamma^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) &= \hat{\Lambda}(\mathbf{q}) \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) - \omega^2 \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) \\ &= \omega_D^2(\mathbf{q}, \sigma) \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) - \omega^2 \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) \\ \Leftrightarrow \Gamma^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) &= (\omega_D^2(\mathbf{q}, \sigma) - \omega^2) \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) \\ \Leftrightarrow \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) &= \Gamma(\mathbf{q}, \omega) (\omega_D^2(\mathbf{q}, \sigma) - \omega^2) \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) \\ \Leftrightarrow \frac{1}{\omega_D^2(\mathbf{q}, \sigma) - \omega^2} \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma) &= \Gamma(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{f}(\mathbf{q}, \sigma).\end{aligned}$$

Unter Ausnutzen der Orthogonalitätsrelationen für Eigenvektoren ergibt sich:

$$\Gamma_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\sigma} \frac{f_i^{\alpha}(\mathbf{q}, \sigma) f_j^{\beta}(\mathbf{q}, \sigma)}{\omega_{\text{D}}^2(\mathbf{q}, \sigma) - \omega^2}. \quad (\text{A.110})$$

Die Frequenzen  $\omega_{\text{D}}$  werden als Dispersionsfrequenzen bezeichnet und stimmen nur bei hinreichend hoher Symmetrie (orthorhombisch oder höher) mit den transversal optische Frequenzen überein, siehe dazu Anh. A.4.

Einsetzen von Gl. (A.110) in den Ausdruck für die Suszeptibilität, Gl. (A.108), liefert:

$$\chi_{il}(\omega) := \chi_{il}^{\infty}(\mathbf{q}) + \frac{1}{V_Z} \sum_{\beta,j} \frac{Z_{\beta,ij}^{\text{T}}(\mathbf{q})}{\sqrt{M_{\beta}}} \sum_{\gamma,k} \sum_{\sigma} \frac{f_j^{\beta}(\mathbf{q}, \sigma) f_k^{\gamma}(\mathbf{q}, \sigma) (Z_{\gamma,kl}^{\text{T}}(\mathbf{q}))^*}{\omega_{\text{D}}^2(\mathbf{q}, \sigma) - \omega^2} \frac{1}{\sqrt{M_{\gamma}}}. \quad (\text{A.111})$$

Damit gilt also für die makroskopische Dielektrizitätskonstante:

$$\varepsilon_{il}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_{il}^{\infty}(\mathbf{q}) + \frac{4\pi}{V_Z} \sum_{\sigma} \frac{p_i(\sigma) p_l^*(\sigma)}{\omega_{\text{D}}^2(\mathbf{q}, \sigma) - \omega^2} = \varepsilon_{il}^{\infty}(\mathbf{q}) + \frac{4\pi}{V_Z} \sum_{\sigma} \frac{\Omega_{il}(\sigma)}{\omega_{\text{D}}^2(\mathbf{q}, \sigma) - \omega^2}. \quad (\text{A.112})$$

Die Größen

$$p_i(\sigma) = \sum_{\beta,j} \frac{Z_{\beta,ij}^{\text{T}}(\mathbf{q})}{\sqrt{M_{\beta}}} f_j^{\beta}(\mathbf{q}, \sigma) \quad (\text{A.113})$$

sind die auslenkungsinduzierten Dipolmomente pro Elementarzelle. Die

$$\Omega_{il}(\sigma) := p_i(\sigma) p_l^*(\sigma) \quad (\text{A.114})$$

werden als Oszillatorstärken bezeichnet.

Neben den hier diskutierten transversalen Ladungen werden in der Festkörperphysik weitere *effektive Ladungen* betrachtet. Allgemein kann für ein makroskopisches periodisches System ein effektiver Ladungstensor in der Form

$$Z_{\alpha,ij}^* := V_Z \frac{\partial \mathcal{P}_i}{\partial u_j^{\alpha}} \quad (\text{A.115})$$

definiert werden. Dabei gibt  $\mathcal{P}_i$  die makroskopische Polarisation in Richtung  $i$  an und  $u_j^{\alpha}$  ist die Auslenkung des Atoms  $\alpha$  in Richtung  $j$ . Unterschiedliche effektive Ladungen ergeben sich über die Randbedingungen, welche das makroskopische Feld  $\mathcal{E}$  in der Probe festlegen. Wird die Abhängigkeit der Polarisation vom makroskopischen Feld berücksichtigt, so führt dies auf folgende Definition des effektiven Ladungstensors:

$$Z_{\alpha,ij}^* := V_Z \left. \frac{\partial \mathcal{P}_i}{\partial u_j^{\alpha}} \right|_{\mathcal{E}=0} + V_Z \sum_k \frac{\partial \mathcal{P}_i}{\partial \mathcal{E}_k} \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial u_j^{\alpha}}. \quad (\text{A.116})$$

Aus der Elektrodynamik ist der Zusammenhang zwischen der Polarisation und dem makroskopischen Feld bekannt:

$$\mathcal{D}_i = \mathcal{E}_i + 4\pi \mathcal{P}_i = \sum_j \varepsilon_{ij}^{\infty} \mathcal{E}_j. \quad (\text{A.117})$$

Damit gilt also:

$$\mathcal{P}_i = \sum_j \chi_{ij}^\infty \mathcal{E}_j \quad \text{mit} \quad \chi_{ij}^\infty = \frac{\varepsilon_{ij}^\infty - \delta_{ij}}{4\pi}, \quad (\text{A.118})$$

und aus Gl. (A.116) wird:

$$Z_{\alpha,ij}^* := V_Z \left. \frac{\partial \mathcal{P}_i}{\partial u_j^\alpha} \right|_{\mathcal{E}=0} + V_Z \sum_k \chi_{ij}^\infty \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial u_j^\alpha}. \quad (\text{A.119})$$

Die bereits bekannten BORN'schen oder transversalen Ladungen erhält man für ein verschwindendes makroskopischen Feld [113]:

$$Z_{\alpha,ij}^\text{T} := V_Z \left. \frac{\partial \mathcal{P}_i}{\partial u_j^\alpha} \right|_{\mathcal{E}=0}. \quad (\text{A.120})$$

Die CALLEN'schen oder longitudinalen Ladungen werden über die Bedingung definiert, daß das makroskopische Verschiebungsfeld  $\mathcal{D}$  verschwindet [114]:

$$Z_{\alpha,ij}^\text{L} := V_Z \left. \frac{\partial \mathcal{P}_i}{\partial u_j^\alpha} \right|_{\mathcal{D}=0}. \quad (\text{A.121})$$

Aus Gl. (A.117) folgt für  $\mathcal{D} = 0$ :

$$\mathcal{E}_i = -4\pi \mathcal{P}_i. \quad (\text{A.122})$$

Einsetzen in Gl. (A.119) liefert:

$$Z_{\alpha,ij}^\text{L} := Z_{\alpha,ij}^\text{T} + \sum_k -4\pi \chi_{ik}^\infty Z_{\alpha,kj}^\text{L}. \quad (\text{A.123})$$

Diese Gleichung läßt sich nach den transversalen Ladungen auflösen, was den Zusammenhang

$$Z_{\alpha,ij}^\text{T} = \sum_k (\delta_{ik} + 4\pi \chi_{ik}^\infty) Z_{\alpha,kj}^\text{L} = \sum_k \varepsilon_{ik}^\infty Z_{\alpha,kj}^\text{L} \quad (\text{A.124})$$

ergibt.

Die SZIGETI-Ladungen sind über das verschwindende lokale Feld  $\mathcal{E}_{\text{lok}}$  definiert [115]:

$$Z_{\alpha,ij}^\text{S} := V_Z \left. \frac{\partial \mathcal{P}_i}{\partial u_j^\alpha} \right|_{\mathcal{E}_{\text{lok}}=0}. \quad (\text{A.125})$$

In einem kubischen, isotropen Material gilt für das lokale Feld [116]:

$$\mathcal{E}_{\text{lok}} = \mathcal{E} + \frac{4\pi}{3} \mathcal{P}. \quad (\text{A.126})$$

Aus  $\mathcal{E}_{\text{lok}} = 0$  folgt daher die Beziehung:

$$\mathcal{E} = -\frac{4\pi}{3} \mathcal{P}. \quad (\text{A.127})$$

Damit kann Gl. (A.119) für kubische, isotrope Materialien ausgewertet werden:

$$Z_{\alpha}^S \delta_{ij} = Z_{\alpha}^T \delta_{ij} + V_Z \sum_k \chi^{\infty} \delta_{ij} \left( -\frac{4\pi}{3} \right) \frac{\partial \mathcal{P}_i}{\partial u_j^{\alpha}} \Big|_{\varepsilon_{\text{lok}}=0}. \quad (\text{A.128})$$

Ausnutzen der Definitionsgleichung (A.125) liefert:

$$Z_{\alpha}^S \delta_{ij} = Z_{\alpha}^T \delta_{ij} - \frac{4\pi}{3} \chi^{\infty} \delta_{ij} Z_{\alpha}^S \delta_{ij}. \quad (\text{A.129})$$

Diese Gleichung kann nach  $Z_{\alpha}^T$  aufgelöst werden:

$$Z_{\alpha}^T = \frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{3} Z_{\alpha}^S. \quad (\text{A.130})$$

## A.4 Einfluß der Kristallsymmetrie auf gitterdynamische Größen

Die Konsequenzen der Kristallsymmetrie für verschiedene gitterdynamische Größen, wie die dynamische Matrix, die dielektrische Funktion oder die transversalen Ladungen sind Gegenstand dieses Abschnitts. Zuerst wird gezeigt, daß der dritte Summand im elektronischen Anteil der dynamischen Matrix eines Metalls (im folgenden kurz als *Zusatzterm* bezeichnet, vgl. Gl. (1.123) bzw. (A.13)) für symmorphe, inversionssymmetrische Kristalle verschwindet. In zweiten Teil wird gezeigt, daß für orthorhombische Kristalle die Tensoren der dielektrischen Funktion und der transversalen Ladungen diagonal werden.

Um zu zeigen, daß der Zusatzterm der dynamischen Matrix eines Metalles für inversionssymmetrische, symmorphe Kristalle verschwindet, wird das Transformationsverhalten der Dichterresponsefunktion unter Raumgruppenoperationen

$$\mathbf{r} \rightarrow \bar{\mathbf{r}} = \{\alpha | \mathbf{v}_{\alpha}\} \mathbf{r} = \alpha \mathbf{r} + \mathbf{v}_{\alpha} \quad (\text{A.131})$$

betrachtet. Dabei ist  $\alpha$  eine Punktgruppenoperation und  $\mathbf{v}_{\alpha}$  die dazugehörige nichtprimitive Translation. Unter dieser Symmetrieoperation bleibt die Dichterresponsefunktion  $D$  invariant, d. h. es gilt:

$$D(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = D(\{\alpha | \mathbf{v}_{\alpha}\} \mathbf{r}, \{\alpha | \mathbf{v}_{\alpha}\} \mathbf{r}'), \quad \forall \{\alpha | \mathbf{v}_{\alpha}\}. \quad (\text{A.132})$$

Dieses überträgt sich auf die Fouriertransformierte:

$$\begin{aligned} D(\mathbf{q}, \mathbf{q}') &= \frac{1}{V} \int d^3 r \int d^3 r' D(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}'} \\ &= \frac{1}{V} \int d^3 r \int d^3 r' D(\{\alpha | \mathbf{v}_{\alpha}\} \mathbf{r}, \{\alpha | \mathbf{v}_{\alpha}\} \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}'}. \end{aligned} \quad (\text{A.133})$$

Die Substitution gemäß Gl. (A.132) führt auf:

$$\begin{aligned} D(\mathbf{q}, \mathbf{q}') &= \frac{1}{V} \int d^3 r \int d^3 r' D(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{r}}') e^{-i\mathbf{q}(\alpha^{-1}(\bar{\mathbf{r}}-\mathbf{v}_{\alpha}))} e^{i\mathbf{q}'(\alpha^{-1}(\bar{\mathbf{r}}'-\mathbf{v}_{\alpha}))} \\ &= \frac{1}{V} \int d^3 r \int d^3 r' D(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{r}}') e^{-i\mathbf{q}\alpha^{-1}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}'\alpha^{-1}\mathbf{r}'} e^{-i\mathbf{q}\alpha^{-1}\mathbf{v}_{\alpha}} e^{i\mathbf{q}'\alpha^{-1}\mathbf{v}_{\alpha}} \\ &= \frac{1}{V} \int d^3 r \int d^3 r' D(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{r}}') e^{-i\alpha\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\alpha\mathbf{q}'\mathbf{r}'} e^{i\alpha(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{v}_{\alpha}} \\ &= D(\alpha\mathbf{q}, \alpha\mathbf{q}') e^{i\alpha(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{v}_{\alpha}}. \end{aligned} \quad (\text{A.134})$$

Daraus folgt: Die Fouriertransformierte der Dichteresponsefunktion bleibt nur dann invariant unter den Symmetrieoperationen des Kristalls, wenn dieser symmorph ist, d. h.  $\mathbf{v}_\alpha = 0$ . Wird der Vektor  $\mathbf{q}$  auf die erste Brillouin-Zone eingeschränkt, so gilt für symmorphe Kristalle:

$$D(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') = D(\alpha(\mathbf{q} + \mathbf{G}), \alpha(\mathbf{q} + \mathbf{G}')) \quad (\text{A.135})$$

Für inversionssymmetrische Kristalle gilt:

$$D(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') = D(I(\mathbf{q} + \mathbf{G}), I(\mathbf{q} + \mathbf{G}')) = D(-\mathbf{q} - \mathbf{G}, -\mathbf{q} - \mathbf{G}') \quad (\text{A.136})$$

Damit gilt für des Spezialfall  $\mathbf{G}' = 0$ :

$$D(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}) = D(-\mathbf{q} - \mathbf{G}, -\mathbf{q}) \quad (\text{A.137})$$

Für die Taylor-Entwicklung der Dichteresponsefunktion eines Metalls, Gl. (1.115b) gilt daher:

$$\hat{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}) = \hat{D}^{(0)}(\mathbf{G}, 0) + \sum_i q_i \hat{D}_i^{(1)}(\mathbf{G}, 0) + \mathcal{O}(q^2) \quad (\text{A.138a})$$

$$\hat{D}(-\mathbf{q} - \mathbf{G}, -\mathbf{q}) = \hat{D}^{(0)}(-\mathbf{G}, 0) - \sum_i q_i \hat{D}_i^{(1)}(-\mathbf{G}, 0) + \mathcal{O}(q^2). \quad (\text{A.138b})$$

Damit gilt für den Limes  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ :

$$\hat{D}^{(0)}(\mathbf{G}, 0) = \hat{D}^{(0)}(-\mathbf{G}, 0). \quad (\text{A.139})$$

Für die Summen, die im Zusatzterm der dynamischen Matrix des Metalls auftreten ergibt sich damit:

$$\sum_{\mathbf{G}} \frac{G_i}{G^2} \hat{D}^{(0)}(\mathbf{G}, 0) = 0 \quad (\text{A.140})$$

D. h. der Zusatzterm in der dynamischen Matrix eines Metalls verschwindet für alle inversionssymmetrischen, symmorphen Kristalle.

Es soll nun untersucht werden welche Konsequenzen die Kristallsymmetrie auf die in Kap. 1.4 betrachteten gitterdynamischen Größen wie die dielektrische Funktion und die transversalen Ladungen hat. Alle Operationen  $\{\alpha | \mathbf{v}_\alpha\}$  lassen diese Größen invariant. Diese Raumgruppenelemente bestehen aus einem Verschiebungsanteil (fraktionelle Translation  $\mathbf{v}_\alpha$ ) und einem Rotations- bzw Spiegelanteil  $\alpha$ . Letzterer läßt sich als direktes Produkt aus einer Permutationsmatrix, die die Transformation der Untergitter beschreibt, und der Transformationsmatrix der kartesischen Koordinaten darstellen.

Welche Einschränkungen für obige Größen aus der Kristallsymmetrie für orthorhombische Kristalle folgen, soll hier näher untersucht werden. Der Verschiebungsanteil und der Permutationsanteil der Punktgruppenoperation führen zu einem Vertauschen von Ionen, d. h. das Ion  $(\mathbf{m}, \alpha)$  wird auf das Ion  $(\mathbf{m}', \alpha')$  abgebildet. Diese Anteile der Symmetrieoperationen soll nicht betrachtet werden, da er explizit von der betrachteten Kristallstruktur abhängt. Das Transformationsverhalten der kartesischen Koordinaten kann unabhängig von der konkreten Kristallstruktur untersucht werden. Kristalle mit orthorhombischer (oder höherer Symmetrie) bleiben invariant unter den Punktgruppenoperationen  $E$ ,  $C_{2x}$ ,  $C_{2y}$ ,  $C_{2z}$ ,  $I$ ,  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  und  $\sigma_z$ . Die darstellenden Matrizen s dieser Operationen können im  $\mathbb{R}^3$  direkt

angegeben werden:

$$\begin{aligned}
 E &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, C_{2x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, C_{2y} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \\
 C_{2z} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, I = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \sigma_x = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\
 \sigma_y &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{A.141}$$

Unter all diese Operationen bleibt der kartesische Anteil der Größen  $\Phi$ ,  $Z^{T\alpha}$ ,  $\varepsilon$  invariant, und die Transformation dieser Größen unter ein der oben angegebenen Punktgruppenoperationen kann in der Form

$$\sum_{kl} S_{ik} A_{ij}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} S_{lk} = A_{ij}^{\mathbf{m}'\mathbf{n}'} \tag{A.142}$$

geschrieben werden. Wegen der speziellen Form der darstellenden Matrizen in Gl. (A.141) läßt sich Gl. (A.142) auch in der Form

$$\sum_{kl} s_i \delta_{ik} A_{ij}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} \delta_{lk} s_l = A_{ij}^{\mathbf{m}'\mathbf{n}'} \tag{A.143}$$

schreiben, wobei gilt:  $s_i = \pm 1$ . Diese Beziehung vereinfacht sich zu:

$$s_i A_{ij}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} s_j = A_{ij}^{\mathbf{m}'\mathbf{n}'}, \quad \forall s \tag{A.144}$$

Makroskopische Größen, wie die Dielektrizitätskonstanten, sind nicht explizit von den Positionen  $(\mathbf{m}, \alpha)$  der Ionen abhängig. Hier wird aus obiger Gleichung:

$$s_i a_{ij} s_j = a_{ij}, \quad \forall s \tag{A.145}$$

Diese Gleichung kann nur erfüllt werden, wenn gilt:

$$a_{ij} = 0 \quad \text{für} \quad i \neq j \tag{A.146}$$

Da es in diesem Fall immer eine Symmetrieoperation aus Gl. (A.141) mit  $s_i = -s_j$  gibt. Aus Gl. (A.146) folgt, daß für orthorhombische Kristalle die Dielektrizitätskonstanten diagonal sind.

Für den Tensor der transversalen Ladungen gilt zunächst:

$$Z_{\alpha,ij}^T = s_i Z_{\alpha',ij}^T s_j. \tag{A.147}$$

Werden zunächst die  $s_i, s_j$  betrachtet, für die gilt:  $s_i = s_j$ , so folgt daraus:

$$Z_{\alpha,ij}^T = Z_{\alpha',ij}^T. \tag{A.148}$$

und mit Gl. (A.146) die Diagonalität des Tensors der transversalen Ladungen.



Damit gilt für den langwelligen Grenzfall der dynamischen Matrix eines Isolators unter der Voraussetzung orthorhombischer Kristallsymmetrie:

$$\begin{aligned}
\Lambda_{\text{Iso } i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) &= \hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{0}) + \frac{4 \pi}{V_Z} \sum_{k,l} \frac{q_k}{q} \frac{(Z_{\alpha,ki}^T)^* Z_{\beta,jl}^T}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} \frac{q_l}{q} \\
&= \hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{0}) + \frac{4 \pi}{V_Z} \sum_{k,l} \frac{q_k}{q} \frac{(Z_{\alpha,ii}^T \delta_{ik})^* Z_{\beta,jj}^T \delta_{jl}}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} \frac{q_l}{q} \\
&= \hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{0}) + \frac{4 \pi}{V_Z} \frac{q_i}{q} \frac{(Z_{\alpha,ii}^T)^* Z_{\beta,jj}^T}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} \frac{q_j}{q}.
\end{aligned} \tag{A.149}$$

Es soll jetzt der Fall betrachtet werden, das der Ausbreitungsvektor parallel zur  $x$ -Achse liegt, d. h.  $\mathbf{q} \sim (q_x, 0, 0)$ ,  $q = |\mathbf{q}| = q_x$ . Unter dieser Voraussetzung wird aus obiger Gleichung:

$$\begin{aligned}
\Lambda_{\text{Iso } i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) &= \hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{0}) + \frac{4 \pi}{V_Z} \delta_{xi} \frac{(Z_{\alpha,ii}^T)^* Z_{\beta,jj}^T}{\varepsilon_{\infty}(\hat{\mathbf{q}})} \delta_{xj} \\
&= \hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{0}) + \frac{4 \pi}{V_Z} \frac{(Z_{\alpha,xx}^T)^* Z_{\beta,xx}^T}{\varepsilon_{\infty,xx}} \delta_{xi} \delta_{ij}.
\end{aligned} \tag{A.150}$$

Liegt der Ausbreitungsvektor parallel zu einer kartesischen Achse, so ist der nichtanalytische Anteil der dynamischen Matrix für orthorhombische Kristalle diagonal in den kartesischen Indizes. Dieses gilt auch für der richtungsunabhängigen, kurzreichweitigen Anteil, da dieser dieselben Symmetrieverhältnisse erfüllt wie der nichtanalytische Anteil, d. h.:  $\hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{0}) \sim \delta_{ij}$ . Diese Überlegungen führen auf folgende Eigenwertgleichung:

$$\begin{aligned}
\omega^2 e_i^\alpha &= \sum_{\beta,j} \Lambda_{\text{Iso } i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) e_j^\beta \\
&= \sum_{\beta,j} \left( \hat{\Lambda}_{i i}^{\alpha \beta}(\mathbf{0}) \delta_{ij} + \frac{4 \pi}{V_Z} \frac{(Z_{\alpha,xx}^T)^* Z_{\beta,xx}^T}{\varepsilon_{\infty,xx}} \delta_{xi} \delta_{ij} \right) e_j^\beta
\end{aligned} \tag{A.151}$$

Für  $i = x$  wird hieraus:

$$\begin{aligned}
\omega^2 e_x^\alpha &= \sum_{\beta,j} \left( \hat{\Lambda}_{x x}^{\alpha \beta}(\mathbf{0}) \delta_{xj} + \frac{4 \pi}{V_Z} \frac{(Z_{\alpha,xx}^T)^* Z_{\beta,xx}^T}{\varepsilon_{\infty,xx}} \delta_{xj} \right) e_j^\beta \\
&= \sum_{\beta} \left( \hat{\Lambda}_{x x}^{\alpha \beta}(\mathbf{0}) + \frac{4 \pi}{V_Z} \frac{(Z_{\alpha,xx}^T)^* Z_{\beta,xx}^T}{\varepsilon_{\infty,xx}} \right) e_x^\beta
\end{aligned} \tag{A.152}$$

D. h. alle Eigenvektoren die diese Gleichung erfüllen sind parallel zur kartesischen Richtung  $x$  und damit parallel zum Ausbreitungsvektor polarisiert (longitudinale Phononen). Aus der Orthogonalität der Eigenvektoren folgt, daß die übrigen Eigenvektoren der dynamischen Matrix senkrecht zur Ausbreitungsrichtung  $x$  polarisiert sind (transversale Moden). Für diese gilt die Eigenwertgleichung:

$$\omega^2 e_i^\alpha = \sum_{\beta,j} \hat{\Lambda}_{i j}^{\alpha \beta}(\mathbf{0}) e_j^\beta \tag{A.153}$$

Diese Gleichung ist identisch mit der Eigenwertgleichung (A.109). Damit ist gezeigt, daß für orthorhombischen Kristalle die Frequenzen der transversalen Moden mit den Dispersionsfrequenzen übereinstimmen.



# Anhang B

## Polarisierbarkeit effektiver Ladungsfluktuationsfreiheitsgrade

Eine entscheidende Größe zur Berechnung der Gitterdynamik des in dieser Arbeit vorgestellten Formalismus ist die Ladungsfluktuationpolarisierbarkeit. Hier soll zunächst gezeigt werden, wie die frequenzabhängige Ladungsfluktuationpolarisierbarkeit im Tight-Binding-Formalismus berechnet werden kann. Die statische Polarisierbarkeit ergibt sich daraus als Spezialfall. Im zweiten Abschnitt wird aus der Polarisierbarkeit im Tight-Binding-Formalismus die Polarisierbarkeit der effektiven Orbitale bestimmt.

### B.1 Ladungsfluktuationpolarisierbarkeit im Tight-Binding-Formalismus

Die Polarisierbarkeit  $\Pi$  gibt an, wie sich die Dichte der Elektronen bei einer Variation des effektiven Einteilchenpotentials  $V_{\text{eff}}$  ändert:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = - \int d^3r' \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}'). \quad (\text{B.1})$$

Diese Dichteänderung kann störungstheoretisch und selbstkonsistent im effektiven Einteilchenbild berechnet werden. Das ungestörte System sei durch den Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_0$  beschrieben, dessen Lösungen (Eigenwerte  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  und Eigenfunktionen  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ) als bekannt vorausgesetzt werden. Die Störung werde adiabatisch eingeschaltet; dieses kann durch den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_1(t) := e^{\eta t} \delta V_{\text{eff}}(t) \quad (\text{B.2})$$

beschrieben werden. Die Elektronendichte wird in einen zeitunabhängigen Gleichgewichtsanteil  $\hat{\rho}_0$  und einen zeitabhängigen, durch die Störung induzierten Anteil  $\hat{\rho}_1(t)$  aufgespalten:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1(t). \quad (\text{B.3})$$

Die zeitliche Änderung der Dichte wird durch die VON-NEUMANN-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\mathcal{H}(t), \hat{\rho}(t)] \quad (\text{B.4})$$

beschrieben. Setzt man in diese Beziehung den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad (\text{B.5})$$

für das gestörte System ein und benutzt Gl. (B.2), so ergibt sich, wenn nur Terme berücksichtigt werden, die linear in der Störung sind:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\mathcal{H}_0, \hat{\rho}_1(t)] + [\mathcal{H}_1(t), \hat{\rho}_0]. \quad (\text{B.6})$$

$\mathcal{H}_1(t)$  und  $\hat{\rho}_1(t)$  werden durch fouriertransformierte Größen ausgedrückt:

$$\mathcal{H}_1(t) = e^{\eta t} \delta V_{\text{eff}}(t) = e^{\eta t} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \delta V_{\text{eff}}(\omega) \quad (\text{B.7a})$$

und

$$\hat{\rho}_1(t) = e^{\eta t} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \hat{\rho}_1(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i(\omega+i\eta)t} \hat{\rho}_1(\omega). \quad (\text{B.7b})$$

Einsetzen dieser Beziehungen in Gl. (B.6) ergibt:

$$(\hbar\omega + i\eta\hbar) \hat{\rho}_1(\omega) = [\mathcal{H}_0, \hat{\rho}_1(\omega)] + [\delta V_{\text{eff}}(\omega), \hat{\rho}_0]. \quad (\text{B.8})$$

Mit den Eigenzuständen  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  des Hamilton-Operators  $\mathcal{H}_0$  des ungestörten Systems kann auf die Matrixdarstellung gewechselt werden:

$$\begin{aligned} & (\hbar\omega + i\eta\hbar) \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \hat{\rho}_1(\omega) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle \\ &= (\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}')) \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \hat{\rho}_1(\omega) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle + \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \delta V_{\text{eff}}(\omega) \hat{\rho}_0 - \hat{\rho}_0 \delta V_{\text{eff}}(\omega) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Die Anwendung des Dichteoperators  $\hat{\rho}_0$  auf die Zustände  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  liefert die Wahrscheinlichkeit  $p_{n\mathbf{k}}$ , mit der dieser Zustand auftritt. Diese ist in einem wechselwirkungsfreien System durch die FERMI-DIRAC-Verteilung

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (\text{B.10})$$

gegeben. Es gilt also:

$$\hat{\rho}_0 |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{n'\mathbf{k}'} p_{n'\mathbf{k}'} |\psi_{n'\mathbf{k}'}\rangle \underbrace{\langle \psi_{n'\mathbf{k}'} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}_{\delta_{nn} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}} = p_{n\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = f(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle. \quad (\text{B.11})$$

Damit lauten die Matrixelemente in Gl. (B.9):

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \hat{\rho}_1(\omega) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle = \frac{f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}')) - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))}{\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}') - \varepsilon_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega + i\hbar\eta} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \delta V_{\text{eff}}(\omega) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle. \quad (\text{B.12})$$

Dieses Zwischenergebnis kann dazu verwendet werden, die induzierte Teilchendichte in linearer Responsenäherung zu berechnen. Für die Einteilchendichte gilt:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \text{Sp}(\hat{\rho}(t) \hat{\rho}(\mathbf{r})) = \sum_{\substack{n \mathbf{k} \\ n' \mathbf{k}'}} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \hat{\rho}(t) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle \langle \psi_{n'\mathbf{k}'} | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (\text{B.13})$$

Das zweite Skalarprodukt kann direkt ausgewertet werden, da der Ortsanteil  $\hat{\rho}(\mathbf{r})$  des Dichteoperators eines effektiven Einteilchensystems durch die  $\delta$ -Funktion gegeben ist:  $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_0)$ . Damit gilt:

$$\langle \psi_{n'\mathbf{k}'} | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle = \int d^3 r' \psi_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = \psi_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.14})$$

Dieses führt auf die Beziehung:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{\substack{n \mathbf{k} \\ n' \mathbf{k}'}} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \hat{\rho}(t) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle \psi_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.15})$$

Für die induzierte Teilchendichteänderung gilt daher (vgl. Gl. (B.3)):

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0(\mathbf{r}, t) = \sum_{\substack{n \mathbf{k} \\ n' \mathbf{k}'}} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \hat{\rho}_1(t) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle \psi_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.16})$$

Mit dem Übergang zu fouriertransformierten Größen

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{t}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \delta\rho(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{B.17})$$

folgt:

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\substack{n \mathbf{k} \\ n' \mathbf{k}'}} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \hat{\rho}_1(\omega) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle \psi_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.18})$$

Einsetzen von Gl. (B.12) liefert die induzierte Dichteänderung des effektiven Einteilchensystems:

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\substack{n \mathbf{k} \\ n' \mathbf{k}'}} \frac{f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}')) - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))}{\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}') - \varepsilon_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega + i\hbar\eta} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \delta V_{\text{eff}}(\omega) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle \psi_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (\text{B.19})$$

mit:

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \delta V_{\text{eff}}(\omega) | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle = \int d^3 r' \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}', \omega) \psi_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}'). \quad (\text{B.20})$$

Damit läßt sich die Polarisierbarkeit der Elektronen definieren:

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = - \int d^3 r' \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{B.21})$$

mit

$$\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) := - \sum_{\substack{n \mathbf{k} \\ n' \mathbf{k}'}} \frac{f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}')) - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))}{\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}') - \varepsilon_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega + i\hbar\eta} \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \psi_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \psi_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.22})$$

Durch den Übergang vom Orts- in den Fourierraum ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Pi(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega) &= \frac{1}{V} \int d^3 r \int d^3 r' e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\ &= -\frac{1}{N V_Z} \sum_{\substack{n \mathbf{k} \\ n' \mathbf{k}'}} \frac{f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}')) - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))}{\varepsilon_{n'}(\mathbf{k}') - \varepsilon_n(\mathbf{k}) - (\hbar\omega + i\hbar\eta)} \times \\ &\quad \times \langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle \langle \psi_{n'\mathbf{k}'} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle.\end{aligned}\quad (\text{B.23})$$

Mit Hilfe des Bloch-Theorems  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}^m) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}^m} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  können die Skalarprodukte weiter ausgewertet werden:

$$\begin{aligned}\langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}+\mathbf{R}^m} &= e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}^m} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{R}^m} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}^m} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle \\ \Rightarrow \mathbf{k}' &= \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}.\end{aligned}\quad (\text{B.24})$$

Aus der Translationsinvarianz der Eigenenergien  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  folgt:

$$\begin{aligned}\Pi(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega) &= \frac{2}{N V_Z} \sum_{n n' \mathbf{k}} \frac{f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))}{\varepsilon_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon_n(\mathbf{k}) - (\hbar\omega + i\hbar\eta)} \times \\ &\quad \times \langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle \langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle.\end{aligned}\quad (\text{B.25})$$

Der Faktor 2 folgt aus der Spinartung.

Für eine konkrete Berechnung der Polarisierbarkeit sind Basisfunktionen vorzugeben, nach denen die Wellenfunktionen  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  entwickelt werden. Im Tight-Binding-Formalismus [117] werden die  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  wie folgt nach lokalisierten Funktionen entwickelt, für die Orthogonalität angenommen wird.

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{m} \mu} c_{n\mu}(\mathbf{k}) \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}^m) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mu}^m}, \quad (\text{B.26})$$

$\mathbf{R}_{\mu}^m$  bezeichnet den Lokalisierungsort des Orbitals  $\varphi_{\mu}$ . Für die Skalarprodukte in Gl. (B.25) gilt damit:

$$\begin{aligned}\langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle &= \int d^3 r \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{N} \int d^3 r \sum_{\mathbf{m} \mu} c_{n\mu}^*(\mathbf{k}) \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}^m) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mu}^m} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{m}' \nu} c_{n'\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}^{m'}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{R}_{\nu}^{m'}} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{m} \mathbf{m}' \\ \mu \nu}} c_{n\mu}^*(\mathbf{k}) c_{n'\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mu}^m} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{R}_{\nu}^{m'}} \int d^3 r \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}^m) e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \varphi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}^{m'})\end{aligned}$$

Mit der Substitution  $\mathbf{m}' \rightarrow \mathbf{m} + \mathbf{h}$  und Summation über  $\mathbf{h}$  kann die  $\mathbf{m}$ -Summation ausgeführt werden. Dieses führt auf

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle = \sum_{\mathbf{h} \mu \nu} c_{n\mu}^*(\mathbf{k}) c_{n'\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{R}_s} e^{-i\mathbf{G}\tau_{\mu}} A_s(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \quad (\text{B.27})$$

mit

$$A_s(\mathbf{q} + \mathbf{G}) := \int d^3r \varphi_\mu^*(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \varphi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \quad (\text{B.28})$$

und

$$\mathbf{R}_s := \mathbf{R}_\nu^m - \boldsymbol{\tau}_\mu. \quad (\text{B.29})$$

$s$  faßt dabei die Indizes  $\mathbf{h}$ ,  $\mu$  und  $\nu$  zusammen:  $s := (\mathbf{h}, \mu, \nu)$ . Entsprechend gilt:

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \left| e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} \right| \psi_{n\mathbf{k}} \right\rangle &= \left\langle \psi_{n\mathbf{k}} \left| e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} \right| \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right\rangle^* \\ &= \sum_{\mathbf{h}' \mu' \nu'} c_{n\mu'}(\mathbf{k}) c_{n'\nu'}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{R}_{s'}} e^{i\mathbf{G}\boldsymbol{\tau}_{\mu'}} A_{s'}^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}'), \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

so daß sich schließlich schreiben läßt:

$$\Pi(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega) = - \sum_{s s'} A_s(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \Pi_{s s'}(\mathbf{q}, \omega) A_{s'}^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \quad (\text{B.31})$$

mit

$$\begin{aligned} \Pi_{s s'}(\mathbf{q}, \omega) &:= - \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k} n n'} \frac{f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))}{\varepsilon_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon_n(\mathbf{k}) - (\hbar\omega + i\hbar\eta)} c_{n\mu}^*(\mathbf{k}) c_{n'\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \times \\ &\quad \times [c_{n\mu'}^*(\mathbf{k}) c_{n'\nu'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})]^* e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})}. \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

Die Polarisierbarkeiten für die Ladungsfluktuationen werden mit der Untermatrix von  $\Pi_{s s'}(\mathbf{q}, \omega)$  identifiziert, die durch  $\mathbf{m} = \mathbf{m}' = 0$ ,  $\mu = \nu$  und  $\mu' = \nu'$  gegeben ist. Aus Gl. (B.28) wird für diesen Spezialfall:

$$A_s(\mathbf{q}) = \int d^3r \varphi_\mu^*(\mathbf{r}) \varphi_\mu(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \int d^3r \rho_\mu(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \rho_\mu(\mathbf{q}). \quad (\text{B.33})$$

Die  $\rho_\mu(\mathbf{q})$  können nun mit den Fouriertransformierten  $\rho_\mu^{\text{LF}}(\mathbf{q})$  der Formfaktoren der Ladungsfluktuationen gleichgesetzt werden. Gl. (B.32) vereinfacht sich dann zu:

$$\Pi_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega) = - \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k} n n'} \frac{f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))}{\varepsilon_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon_n(\mathbf{k}) - (\hbar\omega + i\hbar\eta)} F_\mu(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k} + \mathbf{q}) F_\nu^*(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k} + \mathbf{q}) \quad (\text{B.34})$$

mit

$$F_\mu(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k} + \mathbf{q}) := c_{n\mu}^*(\mathbf{k}) c_{n'\mu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}). \quad (\text{B.35})$$

Die statische Polarisierbarkeit erhält man für  $\omega = 0$ . In diesem Fall kann  $\eta$  ebenfalls 0 gesetzt werden:

$$\Pi_{\nu\mu}(\mathbf{q}) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k} n n'} \frac{f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))}{\varepsilon_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon_n(\mathbf{k})} F_\mu(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k} + \mathbf{q}) F_\nu^*(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k} + \mathbf{q}). \quad (\text{B.36})$$

## B.2 Effektive Ladungsfluktationsfreiheitsgrade

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die elektronische Polarisierbarkeit im Rahmen des Tight-Binding-Formalismus berechnet. Dabei wurden die Basisfunktionen nach der Haupt-, Neben und magnetischen Quantenzahl unterschieden. Der Index  $i$  gibt also das Untergitter, auf dem das betrachtete Orbital lokalisiert ist, und die Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$  an, d. h.  $i = (\alpha, n, l, m)$ . Als Formfaktoren für die Ladungsfluktationsfreiheitsgrade werden die sphärisch gemittelten äußeren Orbitale  $\mu = (\alpha, n, l)$  der Atome betrachtet (*effektive Orbitale*), d. h. es wird nicht bezüglich der magnetischen Quantenzahl  $m$  unterschieden. Diese Formfaktoren werden zur Berechnung der Freiheitsgrad-Ion und des potentiellen Anteils der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung verwendet.

Der kinetische Anteil der Freiheitsgrad-Freiheitsgrad-Kopplung ist zunächst aus der Tight-Binding-Polarisierbarkeit zu bestimmen und auf die Ladungsfluktations-Formfaktoren abzubilden. Hierzu ist die Zuordnung der Tight-Binding-Funktionen  $i$  auf die Formfaktoren  $\mu$  festzulegen:

$$\mu = \kappa(i). \quad (\text{B.37})$$

Die Funktion  $\kappa(i)$  gibt an, welche Tight-Binding-Funktionen  $i$  dem Ladungsfluktations-Formfaktor  $\mu$  zugeordnet werden. Für die Kopplungsmatrix  $\mathcal{V}$ , die die Kopplung der Tight-Binding-Funktionen untereinander beschreibt, wird angenommen, daß diese Wechselwirkung unabhängig von der magnetischen Quantenzahl  $m$  ist. Unter dieser Annahmen gilt:

$$\mathcal{V}_{ij} = \tilde{V}_{\kappa(i),\kappa(j)}, \quad (\text{B.38})$$

d. h. in der Matrix  $\mathcal{V}$  stimmen alle Elemente überein, bei denen die Tight-Binding-Funktionen  $i$  und  $i'$  demselben Ladungsfluktations-Formfaktor  $\mu$  zugeordnet werden:

$$\mathcal{V}_{ij} = \mathcal{V}_{i'j'} \Leftrightarrow \kappa(i) = \kappa(i') \text{ und } \kappa(j) = \kappa(j'). \quad (\text{B.39})$$

Die Matrix  $\tilde{V}$  beschreibt die Kopplung der Ladungsfluktations-Formfaktoren untereinander. Obige Beziehung läßt sich auch in der Form

$$\mathcal{V}_{ij} = \sum_{\mu\nu} \delta_{\kappa(i),\mu} \tilde{V}_{\mu\nu} \delta_{\nu,\kappa(j)} \quad (\text{B.40})$$

darstellen. Definiert man durch

$$E_{i,\mu} := \delta_{\kappa(i),\mu} \quad (\text{B.41})$$

eine Transformationsmatrix  $\mathbf{E}$ , so lautet Gl. (B.40):

$$\mathcal{V} = \mathbf{E} \tilde{V} \mathbf{E}^T. \quad (\text{B.42})$$

Nach diesen Vorüberlegungen läßt sich mit Hilfe der Identität

$$(\mathbf{1} + \mathbf{A} \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{1} - \mathbf{A} (\mathbf{1} + \mathbf{B} \mathbf{A})^{-1} \mathbf{B} \quad (\text{B.43})$$

die inverse dielektrische Funktion berechnen:

$$\begin{aligned} \epsilon^{-1} &= (\mathbf{1} + \mathcal{V} \Pi)^{-1} = \left( \mathbf{1} + \mathbf{E} \tilde{V} \mathbf{E}^T \Pi \right)^{-1} \\ &= \mathbf{1} - \mathbf{E} \left( \mathbf{1} + \tilde{V} \mathbf{E}^T \Pi \mathbf{E} \right)^{-1} \tilde{V} \mathbf{E}^T \Pi. \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$



Analog kann die Dichteresponsefunktion  $\mathbf{D} = \mathbf{\Pi} \boldsymbol{\varepsilon}^{-1}$  transformiert werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^T (\mathbf{\Pi} \boldsymbol{\varepsilon}^{-1}) \mathbf{E} &= \mathbf{E}^T \left( \mathbf{\Pi} - \mathbf{\Pi} \mathbf{E} \left( \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}} \mathbf{E}^T \mathbf{\Pi} \mathbf{E} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{V}} \mathbf{E}^T \mathbf{\Pi} \right) \mathbf{E} \\ &= \tilde{\mathbf{\Pi}} \left( \mathbf{1} - \left( \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}} \tilde{\mathbf{\Pi}} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{V}} \tilde{\mathbf{\Pi}} \right) \\ &= \tilde{\mathbf{\Pi}} \left( \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}} \tilde{\mathbf{\Pi}} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

Dabei wurde die effektive Polarisierbarkeit

$$\tilde{\mathbf{\Pi}} := \mathbf{E}^T \mathbf{\Pi} \mathbf{E} \quad (\text{B.46})$$

eingeführt. Die Dimension dieser Matrix entspricht wie die der Matrix  $\tilde{\mathbf{V}}$  der Anzahl der betrachteten Ladungsfluktationsfreiheitsgrade. Ausgeschrieben lautet obige Beziehung:

$$\tilde{\Pi}_{\mu\nu} = \sum_{ij} \delta_{\mu, \kappa(i)} \Pi_{ij} \delta_{\kappa(j), \nu} \quad (\text{B.47})$$

Um den elektronischen Beitrag  $\Phi^{\text{el}}$  zur dynamischen Matrix zu bestimmen, ist auch die Freiheitsgrad-Ion-Kopplung entsprechend zu transformieren:

$$B_{\kappa}^{i \alpha} := \tilde{B}_{\kappa}^{\kappa(i) \alpha} = \sum_{\mu} \delta_{\kappa(i), \mu} \tilde{B}_{\mu}^{\mu \alpha} \quad (\text{B.48})$$

bzw. in Matrixschreibweise:

$$\mathbf{B} = \mathbf{E} \tilde{\mathbf{B}}. \quad (\text{B.49})$$

Damit kann der Beitrag der adiabatischen Dichtefreiheitsgrade zur dynamischen Matrix berechnet werden:

$$\begin{aligned} \Phi^{\text{el}} &= -\mathbf{B}^\dagger (\mathbf{\Pi} \boldsymbol{\varepsilon}^{-1}) \mathbf{B} = -\tilde{\mathbf{B}}^\dagger \mathbf{E}^T (\mathbf{\Pi} \boldsymbol{\varepsilon}^{-1}) \mathbf{E} \tilde{\mathbf{B}} \\ &= -\tilde{\mathbf{B}}^\dagger \tilde{\mathbf{\Pi}} \left( \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}} \tilde{\mathbf{\Pi}} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{B}} = -\tilde{\mathbf{B}}^\dagger \tilde{\mathbf{\Pi}} \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}^{-1} \tilde{\mathbf{B}}. \end{aligned} \quad (\text{B.50})$$

Dabei wurde die effektive dielektrische Funktion

$$\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}} := \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}} \tilde{\mathbf{\Pi}} \quad (\text{B.51})$$

eingeführt. Damit ist gezeigt, wie sich der elektronische Anteil der dynamischen Matrix nach dem Einführen effektiver Orbitale berechnet. Abschließend soll Gl. (B.46) weiter ausgewertet werden. Dazu wird die Tight-Binding-Polarisierbarkeit aus Gl. (B.36) in einer etwas kompakteren Notation geschrieben:

$$\Pi_{ij}(\mathbf{q}) = -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k} n n'} \Gamma(n, \mathbf{k}; n' \mathbf{k} + \mathbf{q}) F_i(n, \mathbf{k}; n' \mathbf{k} + \mathbf{q}) F_j^*(n, \mathbf{k}; n' \mathbf{k} + \mathbf{q}) \quad (\text{B.52})$$

mit

$$\Gamma(n, \mathbf{k}; n' \mathbf{k} + \mathbf{q}) := \frac{f(\varepsilon_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))}{\varepsilon_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon_n(\mathbf{k})} \quad (\text{B.53})$$



Dabei wurden die Tight-Binding-Orbitale bzw. die effektiven Orbitale entsprechend obiger Reihenfolge sortiert. Für die Summen in Gl. (B.56) bedeutete dies z. B.:

$$\begin{aligned}\tilde{F}_{\mu=1}(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k} + \mathbf{q}) &:= \sum_{i=1}^5 F_i(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k} + \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^5 c_{ni}^*(\mathbf{k}) c_{n'i}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}), \\ \tilde{F}_{\mu=2}(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k} + \mathbf{q}) &:= \sum_{i=6}^8 F_i(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k} + \mathbf{q}) = \sum_{i=6}^8 c_{ni}^*(\mathbf{k}) c_{n'i}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}), \text{ etc.}\end{aligned}$$



# Anhang C

## Gruppentheoretische Überlegungen

Gruppentheoretische Betrachtungen ermöglichen eine Klassifikation der Phononzweige entlang ausgezeichneter Symmetrierichtungen bzw. der Phononmoden an Hochsymmetriepunkten nach ihren irreduziblen Darstellungen  $D^\alpha$ . Es kann eine Transformationsmatrix  $S$  bestimmt werden, die die dynamische Matrix auf eine symmetriengepaßte Basis transformiert. Die transformierte dynamische Matrix hat Blockdiagonalgestalt. Die Größen der einzelnen Blöcke sind durch die Multiplizitäten  $m_\alpha$  der irreduziblen Darstellungen gegeben. Die Dimensionen  $d_\alpha$  der irreduziblen Darstellungen geben an, wie oft ein Block in der symmetriengepaßten dynamischen Matrix vorkommt und damit den Entartungsgrad der Eigenwerte an.

Durch Ausnutzen von Kompatibilitätsrelationen kann berechnet werden, in welche irreduziblen Darstellungen die Phononzweige der irreduziblen Darstellungen einer Hochsymmetrierichtung an den Hochsymmetriepunkten zerfallen.

Für die Diskussion der adiabatischen Freiheitsgrade von besonderer Bedeutung ist, daß an hand von gruppentheoretischen Überlegungen bestimmt werden kann, welche Phononen sich von einem speziellen Freiheitsgrad beeinflussen lassen. Dazu sind die irreduziblen Darstellungen zu bestimmen, die in der von den Freiheitsgraden erzeugten reduzierten Darstellung enthalten sind.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse gruppentheoretischer Überlegungen zusammengestellt. Für die Hochsymmetriepunkte und -richtungen ist angegeben, nach welchen irreduziblen Darstellungen sich die Phononen klassifizieren lassen, wie groß die Vielfachheit und die Dimension der irreduziblen Darstellung (d. h. der Entartungsgrad der Phononen) ist. Die Angabe

$$\Gamma, Z = 2 A_{1g}(1) + 2 E_g(2) + 4 A_{2u}(1) + 1 B_{2u}(1) + 5 E_u(2)$$

bedeutet, daß die Phononen am  $\Gamma$ - und  $Z$ -Punkt in 2  $A_{1g}$ -, 4  $A_{2u}$ - und 1  $B_{2u}$ -Phononen zerfallen, die nicht entartet sind sowie in 2  $E_g$ - und 5  $E_u$ -Phononen die zweifach entartet sind. Weiterhin ist angegeben, in welche irreduziblen Darstellungen die Phononen der Hochsymmetriepunkte an den Hochsymmetriepunkten zerfallen.

$$A_{1g}^\Gamma, E_u^\Gamma \leftarrow \Sigma_1 \rightarrow A_g^X, B_{3u}^X$$

bedeutet, daß die  $\Sigma_1$ -Phononen am  $\Gamma$ -Punkt in die  $A_{1g}$ - und  $E_u$ -Moden zerfallen und am  $X$ -Punkt in die  $A_g$ - und  $B_{3u}$ -Moden

An diese Information schließen sich bei jeder der aufgeführten Substanzen die Auswahlregeln für die Ladungsfluktuationen (LF) (einschließlich Offsite-Ladungsfluktuationen) und die Dipolfreiheitsgrade an. Bei den Dipolfreiheitsgraden wird nach den Polarisationsrichtungen unterschieden. Es sind die

Lokalisierungsorte (Atomsorten) der koppelnden Freiheitsgrade angeben. Der Eintrag '—' bedeutet, daß die Phononen der entsprechenden Symmetrie nicht an aufgeführten Freiheitsgrad koppelt. Die Auswahlregeln der Dipolfuktationen geben gleichzeitig an, welche Atome in der betrachteten Mode schwingen.

Zur Berechnung der hier zusammengestellten Tabellen wurden die Charaktertafeln von Bradley und Cracknell verwendet [118].

### La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, tetragonal

$$\begin{aligned}\Gamma, Z &= 2 A_{1g}(1) + 2 E_g(2) + 4 A_{2u}(1) + 1 B_{2u}(1) + 5 E_u(2) \\ X &= 4 A_g(1) + 2 B_{1g}(1) + 3 B_{2g}(1) + 3 B_{3g}(1) + 3 B_{1u}(1) + 3 B_{2u}(1) + 3 B_{3u}(1) \\ \Delta &= 7 \Delta_1(1) + 2 \Delta_2(1) + 7 \Delta_3(1) + 5 \Delta_4(1) \\ \Sigma &= 7 \Sigma_1(1) + 3 \Sigma_2(1) + 6 \Sigma_3(1) + 5 \Sigma_4(1) \\ \Lambda &= 6 \Lambda_1(1) + 1 \Lambda_2(1) + 7 \Lambda_3(2) \\ \Lambda'' &= 14 \Lambda_1''(1) + 7 \Lambda_2''(1)\end{aligned}$$

Tabelle C.1: Klassifikation der Phononen in tetragonalem La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> und La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> an den Hochsymmetriepunkten und -richtungen nach irreduziblen Darstellungen.

$\Delta$ -Richtung		$\Sigma$ -Richtung	
$\Gamma$ -Punkt	$Z$ -Punkt	$\Gamma$ -Punkt	$X$ -Punkt
$A_{1g}^\Gamma, E_u^\Gamma(L)$	$\leftarrow \Delta_1 \rightarrow A_{1g}^Z, E_u^Z$	$A_{1g}^\Gamma, E_u^\Gamma(L)$	$\leftarrow \Sigma_1 \rightarrow A_g^X, B_{3u}^X$
$E_g^\Gamma$	$\leftarrow \Delta_2 \rightarrow E_g^Z$	$E_g^\Gamma, B_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Sigma_2 \rightarrow B_{3g}^X$
$E_g^\Gamma, A_{2u}^\Gamma, B_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Delta_3 \rightarrow E_g^Z, A_{2u}^Z, B_{2u}^Z$	$E_g^\Gamma, A_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Sigma_3 \rightarrow B_{2g}^X, B_{1u}^X$
$E_u^\Gamma(T)$	$\leftarrow \Delta_4 \rightarrow E_u^Z$	$E_u^\Gamma(T)$	$\leftarrow \Sigma_4 \rightarrow B_{1g}^X, B_{2u}^X$

$\Lambda$ -Richtung	
$\Gamma$ -Punkt	$Z$ -Punkt
$A_{1g}^\Gamma, A_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Lambda_1 \rightarrow A_{1g}^Z, A_{2u}^Z$
$B_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Lambda_2 \rightarrow B_{2u}^Z$
$E_g^\Gamma, E_u^\Gamma$	$\leftarrow \Lambda_3 \rightarrow E_g^Z, E_u^Z$

Tabelle C.2: Zuordnung der irreduziblen Darstellungen der Hochsymmetrierichtungen zu denen der Hochsymmetriepunkte in tetragonalem La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> und La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>.

$\Gamma, Z$	$A_{1g}$	$E_g$	$A_{2u}$	$B_{2u}$	$E_u$
LF	alle	—	O <sub>z</sub> , La	—	—
$xy$ -Dip	—	O <sub>z</sub> , La	—	—	alle
$z$ -Dip	O <sub>z</sub> , La	—	alle	O <sub>xy</sub>	—
$X$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}, B_{3g}$	$B_{1u}$	$B_{2u}, B_{3u}$
LF	Cu, O <sub>z</sub> , La, Off	—	—	O <sub>z</sub> , La	O <sub>xy</sub>
$xy$ -Dip	O <sub>xy</sub>	O <sub>xy</sub>	O <sub>z</sub> , La	—	Cu, O <sub>z</sub> , La
$z$ -Dip	O <sub>z</sub> , La	—	O <sub>xy</sub>	Cu, O <sub>z</sub> , La	—

Tabelle C.3: Auswahlregeln für Ladungs- und Dipolfuktationen für die Hochsymmetriepunkte in tetragonalem La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> und La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>.

$\Delta$	1	2	3	4
LF	alle	—	$O_z, La$	—
$xy$ -Dip	alle	$O_z, La$	$O_z, La$	alle
$z$ -Dip	$O_z, La$	—	alle	—
$\Sigma$	1	2	3	4
LF	alle	—	$O_z, La$	$O_{xy}$
$xy$ -Dip	alle	$O_z, La$	$O_z, La$	alle
$z$ -Dip	$O_z, La$	$O_{xy}$	alle	—
$\Lambda$	1	2	3	
LF	alle	$O_{xy}$	—	
$xy$ -Dip	—	—	alle	
$z$ -Dip	alle	$O_{xy}$	—	

Tabelle C.4: Auswahlregeln für Ladungs- und Dipolfuktuationen für die Hochsymmetrierichtungen in tetragonalem  $La_2CuO_4$  und  $La_2NiO_4$ .

### $La_2CuO_4$ , orthorhombisch

$$\begin{aligned} \Gamma, Z &= 5 A_g(1) + 3 B_{1g}(1) + 6 B_{2g}(1) + 4 B_{3g}(1) + 4 A_u(1) + 7 B_{1u}(1) + 5 B_{2u}(1) \\ &\quad + 8 B_{3u}(1) \\ \Delta &= 13 \Delta_1(1) + 8 \Delta_2(1) + 13 \Delta_3(1) + 8 \Delta_4(1) \\ \Sigma &= 10 \Sigma_1(1) + 10 \Sigma_2(1) + 11 \Sigma_3(1) + 11 \Sigma_4(1) \\ \Lambda &= 12 \Lambda_1(1) + 7 \Lambda_2(1) + 9 \Lambda_3(1) + 14 \Lambda_3(2) \\ \Xi &= 21 \Lambda_1(1) + 21 \Lambda_2(1) \end{aligned}$$

Tabelle C.5: Klassifikation der Phononen an den Hochsymmetriepunkten und -richtungen nach irreduziblen Darstellungen.

$\Delta$ -Richtung		$\Sigma$ -Richtung		$\Xi$ -Richtung		
	$\Gamma$ -Punkt	$\Gamma$ -Punkt		$Z$ -Punkt	$\Gamma$ -Punkt	
$\Delta_1 \rightarrow$	$A_g^\Gamma, B_{3u}^\Gamma$	$A_g^\Gamma, B_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Sigma_1 \rightarrow$	$B_{2g}^Z, A_u^Z$	$\Xi_1 \rightarrow$	$A_g^\Gamma, B_{1g}^\Gamma, B_{2u}^\Gamma, B_{3u}^\Gamma$
$\Delta_2 \rightarrow$	$B_{3g}^\Gamma, A_u^\Gamma$	$B_{2g}^\Gamma, A_u^\Gamma$	$\leftarrow \Sigma_2 \rightarrow$	$A_g^Z, B_{2u}^Z$	$\Xi_2 \rightarrow$	$B_{2g}^\Gamma, B_{3g}^\Gamma, A_u^\Gamma, B_{1u}^\Gamma$
$\Delta_3 \rightarrow$	$B_{2g}^\Gamma, B_{1u}^\Gamma$	$B_{1g}^\Gamma, B_{3u}^\Gamma$	$\leftarrow \Sigma_3 \rightarrow$	$B_{3g}^Z, B_{1u}^Z$		
$\Delta_4 \rightarrow$	$B_{1g}^\Gamma, B_{2u}^\Gamma$	$B_{3g}^\Gamma, B_{1u}^\Gamma$	$\leftarrow \Sigma_4 \rightarrow$	$B_{1g}^Z, B_{3u}^Z$		

$\Lambda$ -Richtung	
	$\Gamma$ -Punkt
$\leftarrow \Lambda_1 \rightarrow$	$A_g^\Gamma, B_{1u}^\Gamma$
$\leftarrow \Lambda_2 \rightarrow$	$B_{1g}^\Gamma, A_u^\Gamma$
$\leftarrow \Lambda_3 \rightarrow$	$B_{3g}^\Gamma, B_{2u}^\Gamma$
$\leftarrow \Lambda_4 \rightarrow$	$B_{2g}^\Gamma, B_{3u}^\Gamma$

Tabelle C.6: Zuordnung der irreduzibeln Darstellungen der Hochsymmetrierichtungen zu denen der Hochsymmetriepunkte.

$\Gamma, Z$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$
LF	alle	$O_{xy}$	Cu, $O_z$ , La, Off	—	$O_{xy}$	$O_{xy}$ , $O_z$ , La	—	$O_z$ , La
$x$ -Dip	$O_z$ , La	—	$O_{xy}$ , $O_z$ , La	$O_{xy}$	—	Cu, $O_z$ , La	$O_{xy}$	alle
$y$ -Dip	—	$O_z$ , La	$O_{xy}$	$O_{xy}$ , $O_z$ , La	Cu, $O_z$ , La	—	alle	$O_{xy}$
$z$ -Dip	$O_{xy}$	$O_{xy}$	$O_z$ , La	—	$O_{xy}$	alle	—	Cu, $O_z$ , La

Tabelle C.7: Auswahlregeln für Ladungs- und Dipolfuktuationen für die Hochsymmetriepunkte in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

$\Delta$	1	2	3	4
LF	alle	$O_{xy}$	alle	$O_{xy}$
$x$ -Dip	alle	$O_{xy}$	alle	$O_{xy}$
$y$ -Dip	$O_{xy}$	alle	$O_{xy}$	alle
$z$ -Dip	alle	$O_{xy}$	alle	$O_{xy}$
$\Sigma$	1	2	3	4
LF	alle	alle	$O_{xy}$ , $O_z$ , La, Off	$O_{xy}$ , $O_z$ , La
$x$ -Dip	$O_{xy}$ , $O_z$ , La	$O_{xy}$ , $O_z$ , La	alle	—
$y$ -Dip	alle	alle	$O_{xy}$ , $O_z$ , La	$O_{xy}$ , $O_z$ , La
$z$ -Dip	$O_{xy}$ , $O_z$ , La	$O_{xy}$ , $O_z$ , La	alle	alle
$\Lambda$	1	2	3	4
LF	alle	$O_{xy}$		Cu, $O_z$ , La, Off
$x$ -Dip	Cu, $O_z$ , La		$O_{xy}$	alle
$y$ -Dip		Cu, $O_z$ , La	alle	$O_{xy}$
$z$ -Dip	alle $O_{xy}$		Cu, $O_z$ , La	
$\Xi$	1	2		
LF	alle	alle		
$x$ -Dip	alle	alle		
$y$ -Dip	alle	alle		
$z$ -Dip	alle	alle		

Tabelle C.8: Auswahlregeln für Ladungs- und Dipolfuktuationen für die Hochsymmetrierichtungen in orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

### $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , tetragonal

$$\begin{aligned} \Gamma, Z &= 4 A_{1g}(1) + 4 E_g(2) + 6 A_{2u}(1) + 1 B_{2u}(1) + 7 E_u(2) \\ X &= 6 A_g(1) + 2 B_{1g}(1) + 5 B_{2g}(1) + 5 B_{3g}(1) + 5 B_{1u}(1) + 5 B_{2u}(1) + 5 B_{3u}(1) \\ \Delta &= 11 \Delta_1(1) + 4 \Delta_2(1) + 11 \Delta_3(1) + 7 \Delta_4(1) \\ \Sigma &= 11 \Sigma_1(1) + 5 \Sigma_2(1) + 10 \Sigma_3(1) + 7 \Sigma_4(1) \\ \Lambda &= 10 \Lambda_1(1) + 1 \Lambda_2(1) + 11 \Lambda_3(2) \end{aligned}$$

Tabelle C.9: Klassifikation der Phononen an den Hochsymmetriepunkten und -richtungen nach irreduziblen Darstellungen.



Δ-Richtung		Z-Punkt	Σ-Richtung	
Γ-Punkt			Γ-Punkt	X-Punkt
$A_{1g}^\Gamma, B_{1g}^\Gamma, E_u^\Gamma(L)$	$\leftarrow \Delta_1 \rightarrow$	$A_{1g}^Z, B_{1g}^Z, E_u^Z$	$A_{1g}^\Gamma, E_u^\Gamma(L)$	$\leftarrow \Sigma_1 \rightarrow A_g^X, B_{3u}^X$
$E_g^\Gamma$	$\leftarrow \Delta_2 \rightarrow$	$E_g^Z$	$E_g^\Gamma, B_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Sigma_2 \rightarrow B_{3g}^X, A_u^X$
$E_g^\Gamma, A_{2u}^\Gamma, B_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Delta_3 \rightarrow$	$E_g^Z, A_{2u}^Z, B_{2u}^Z$	$E_g^\Gamma, A_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Sigma_3 \rightarrow B_{2g}^X, B_{1u}^X$
$E_u^\Gamma(T)$	$\leftarrow \Delta_4 \rightarrow$	$E_u^Z$	$B_{1g}^\Gamma, E_u^\Gamma(T)$	$\leftarrow \Sigma_4 \rightarrow B_{1g}^X, B_{2u}^X$

Λ-Richtung	
Γ-Punkt	Z-Punkt
$A_{1g}^\Gamma, A_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Lambda_1 \rightarrow A_{1g}^Z, A_{2u}^Z$
$B_{1g}^\Gamma, B_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Lambda_2 \rightarrow B_{1g}^Z, B_{2u}^Z$
$E_g^\Gamma, E_u^\Gamma$	$\leftarrow \Lambda_3 \rightarrow E_g^Z, E_u^Z$

Tabelle C.10: Zuordnung der irreduzibeln Darstellungen der Hochsymmetrierichtungen zu denen der Hochsymmetriepunkte.

Γ, Z	$A_{1g}$	$E_g$	$A_{2u}$	$B_{2u}$	$E_u$
LF	alle	—	Bi, Sr, O2, O3	—	—
$xy$ -Dip	—	Bi, Sr, O2, O3	—	—	alle
$z$ -Dip	Bi, Sr, O2, O3	—	alle	O1	—
X	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}, B_{3g}$	$B_{1u}$	$B_{2u}, B_{3u}$
LF	Bi, Sr, O2, O3, Off	—	—	Bi, Sr, O2, O3	O1
$xy$ -Dip	O1	O1	Bi, Sr, O1, O3	—	Bi, Sr, Cu, O2, O3
$z$ -Dip	Bi, Sr, O2, O3	—	O1	alle	—

Tabelle C.11: Auswahlregeln für Ladungs- und Dipolfuktuationen für die Hochsymmetriepunkte in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ .

Δ	1	2	3	4
LF	alle	—	Bi, Sr, O2, O3	—
$xy$ -Dip	alle	Bi, Sr, O2, O3	Bi, Sr, O2, O3	alle
$z$ -Dip	Bi, Sr, O2, O3	—	alle	—
Σ	1	2	3	4
LF	alle	—	Bi, Sr, O2, O3	O1
$xy$ -Dip	alle	Bi, Sr, O2, O3	Bi, Sr, O2, O3	alle
$z$ -Dip	Bi, Sr, O2, O3	O1	alle	—
Λ	1	2	3	
LF	alle	O1	—	
$xy$ -Dip	—	—	alle	
$z$ -Dip	alle	O1	—	

Tabelle C.12: Auswahlregeln für Ladungs- und Dipolfuktuationen für die Hochsymmetrierichtungen in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ .

**Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, tetragonal**

$$\begin{aligned} \Gamma, Z &= 4 A_{1g}(1) + 4 E_g(2) + 6 A_{2u}(1) + 1 B_{2u}(1) + 7 E_u(2) \\ X &= 6 A_g(1) + 2 B_{1g}(1) + 5 B_{2g}(1) + 5 B_{3g}(1) + 5 B_{1u}(1) + 5 B_{2u}(1) + 5 B_{3u}(1) \\ \Delta &= 11 \Delta_1(1) + 4 \Delta_2(1) + 11 \Delta_3(1) + 7 \Delta_4(1) \\ \Sigma &= 11 \Sigma_1(1) + 5 \Sigma_2(1) + 10 \Sigma_3(1) + 7 \Sigma_4(1) \\ \Lambda &= 10 \Lambda_1(1) + 1 \Lambda_2(1) + 11 \Lambda_3(2) \end{aligned}$$

Tabelle C.13: Klassifikation der Phononen an den Hochsymmetriepunkten und -richtungen nach irreduziblen Darstellungen.

$\Delta$ -Richtung		$\Sigma$ -Richtung	
$\Gamma$ -Punkt	$Z$ -Punkt	$\Gamma$ -Punkt	$X$ -Punkt
$A_{1g}^\Gamma, E_u^\Gamma(L)$	$\leftarrow \Delta_1 \rightarrow A_{1g}^Z, E_u^Z$	$A_{1g}^\Gamma, E_u^\Gamma(L)$	$\leftarrow \Sigma_1 \rightarrow A_g^X, B_{3u}^X$
$E_g^\Gamma$	$\leftarrow \Delta_2 \rightarrow E_g^Z$	$E_g^\Gamma, B_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Sigma_2 \rightarrow B_{3g}^X$
$E_g^\Gamma, A_{2u}^\Gamma, B_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Delta_3 \rightarrow E_g^Z, A_{2u}^Z, B_{2u}^Z$	$E_g^\Gamma, A_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Sigma_3 \rightarrow B_{2g}^X, B_{1u}^X$
$E_u^\Gamma(T)$	$\leftarrow \Delta_4 \rightarrow E_u^Z$	$E_u^\Gamma(T)$	$\leftarrow \Sigma_4 \rightarrow B_{1g}^X, B_{2u}^X$

$\Lambda$ -Richtung	
$\Gamma$ -Punkt	$Z$ -Punkt
$A_{1g}^\Gamma, A_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Lambda_1 \rightarrow A_{1g}^Z, A_{2u}^Z$
$B_{2u}^\Gamma$	$\leftarrow \Lambda_2 \rightarrow B_{2u}^Z$
$E_g^\Gamma, E_u^\Gamma$	$\leftarrow \Lambda_3 \rightarrow E_g^Z, E_u^Z$

Tabelle C.14: Zuordnung der irreduziblen Darstellungen der Hochsymmetrierichtungen zu denen der Hochsymmetriepunkte.

$\Gamma, Z$	$A_{1g}$	$B_{1g}$	$E_g$	$A_{2u}$	$B_{2u}$	$E_u$
LF	alle	O1	—	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3, Off	O1	—
$xy$ -Dip	—	—	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3	—	—	alle
$z$ -Dip	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3	O1	—	alle	O1	—

$X$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}, B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}, B_{3u}$
LF	Bi, Sr, O2, O3, Off	—	—	—	Bi, Sr, O2, O3, Off	O1
$xy$ -Dip	Bi, Sr, Cu, O2, O3	O1	Bi, Sr, Cu, O2, O3	O1	O1	Bi, Sr, Ca, Cu, O2, O3
$z$ -Dip	Bi, Sr, Cu, O2, O3	—	O1	—	Bi, Sr, Ca, Cu, O2, O3	O1

Tabelle C.15: Auswahlregeln für Ladungs- und Dipolfuktuationen für die Hochsymmetriepunkte in tetragonalem Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

$\Delta$	1	2	3	4
LF	alle	—	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3, Off	—
<i>xy</i> -Dip	alle	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3	alle
<i>z</i> -Dip	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3	—	alle	—
$\Sigma$	1	2	3	4
LF	alle	O1	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3, Off	O1
<i>xy</i> -Dip	alle	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3	alle
<i>z</i> -Dip	Bi, Sr, Cu, O1, O2, O3	O1	alle	O1
$\Lambda$	1	2	3	
LF	alle	O1	—	
<i>xy</i> -Dip	—	—	alle	
<i>z</i> -Dip	alle	O1	—	

Tabelle C.16: Auswahlregeln für Ladungs- und Dipolfuktuationen für die Hochsymmetrierichtungen in tetragonalem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .



# Anhang D

## Übersicht über die Modelle

In diesem Anhang sind alle Modelle, die in dieser Arbeit betrachtet wurden, mit einer kurzen Beschreibung zusammengestellt. Die Skalierungsparameter für den kurzreichweitigen Paarpotentialanteil haben die Einheit  $a_B$ . Mit \* gekennzeichnete Werte wurden nicht über das in Kap. 4.1 beschriebene Skalierungsverfahren bestimmt, sondern von außen vorgegeben. Für die Angabe der betrachteten adiabatischen Freiheitsgrade wird eine Kurznotation verwendet. Es werden die Orbitale angegeben, auf denen Ladungsfluktuationen zugelassen sind, bzw. die Koordinaten für den Lokalisierungsort der Offsite-Ladungsfluktuationen. Die Parameter zur Modellierung werden in der Form  $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$  angegeben; dieser Ausdruck bezeichnet den Diagonalterm der Ladungsfluktuationenpolarisierbarkeit des Cu-3d-Orbitals. Bei Kopplungen zwischen zwei Orbitalen reicht es i. a. aus nur die Lokalisierungsorte der betrachteten Orbitale anzugeben. So bezeichnet z. B. in den Isolatormodellen für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  die Angabe  $\Pi(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.0225$  die Kopplung zwischen den Cu-3d- und den  $\text{O}_{xy}$ -2p-Orbitalen. Die Polarisierbarkeiten sind in Einheiten von  $\text{eV}^{-1}$  angegeben. Für die Dipolfreiheitsgrade wird folgende Notation verwendet:  $\text{Cu}||x, y, z(30\%)$  bedeutet Dipol auf den Cu-Ionen in den Polarisationsrichtungen  $x, y$  und  $z$ , die Polarisierbarkeit wurde auf 30% des *ab-initio*-Wertes gesetzt.

Modelle, die ausführlich in Arbeit besprochen wurden, sind fett hervorgehoben.

### **$\text{La}_2\text{CuO}_4$ , tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
RN	Starre-Ionen-Modell nominelle Ladungen $\text{La}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{O}_{xy}^{2-}$ , $\text{O}_z^{2-}$ , energieminierte Kristallstruktur
RE0	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen $\text{La}^{2.28+}$ , $\text{Cu}^{1.22+}$ , $\text{O}_{xy}^{1.42-}$ , $\text{O}_z^{1.47-}$ , energieminierte Kristallstruktur
<b>RE1</b>	<b>Starre-Ionen-Modell, Referenzmodell für die folgenden Rechnungen</b> effektive Ladungen $\text{La}^{2.28+}$ , $\text{Cu}^{1.22+}$ , $\text{O}_{xy}^{1.42-}$ , $\text{O}_z^{1.47-}$ , skalierte Paarpotentiale $R_0(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.4862$ , $R_0(\text{O}_z-\text{O}_z) = -0.0964$ , $R_0(\text{O}_z-\text{La}) = -0.0581$
M1	Metall LF: Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, $\text{O}_{xy}$ -2p, $\text{O}_z$ -2p, La-5d $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.2$ , $\Pi(\text{O}_z\text{-2p}) = 0.13$ , $\Pi(\text{La-5d}) = 0.06$
M2	Metall LF: Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, $\text{O}_{xy}$ -2p, $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.2$

**La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
<b>M3</b>	<b>Metall, Ausgangsmodell für die folgenden Dipolmodelle</b> LF: Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0), $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Off-Cu}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Off-O}_{xy}) = -0.0025$
<b>MD1</b>	<b>Metall</b> LF: Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Off-Cu}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Off-O}_{xy}) = -0.0025$ Dip.: Cu   x, y, z(100%), O <sub>xy</sub>   x, y, z(100%), O <sub>z</sub>   x, y, z(100%), La  x, y, z(100%)
<b>MD2</b>	<b>Metall</b> LF: Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Off-Cu}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Off-O}_{xy}) = -0.0025$ Dip.: Cu  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(100%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(100%)
<b>MD3</b>	<b>Metall</b> LF: Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O <sub>xy</sub> -2p Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Off-Cu}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Off-O}_{xy}) = -0.0025$ Dip.: Cu  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)
<b>MD4</b>	<b>Metall, dieses Modell entspricht dem Modell M2 in Ref. [79]</b> LF: Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Off-Cu}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Off-O}_{xy}) = -0.0025$ Dip.: Cu  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   x, y(40%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  x, y(40%), La  z(30%)
<b>I1</b>	<b>Isolator</b> LF: Cu-3d, O <sub>xy</sub> -2p $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1$ , $\Pi(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}) = 0.75$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-O}_{xy}) = -0.175$
<b>I2</b>	<b>Isolator, Ausgangsmodell für die folgenden Dipolmodelle</b> LF: Cu-3d, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1$ , $\Pi(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.0225$ , $\Pi(\text{O}_{xy}) = 0.75$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-O}_{xy}) =$ $-0.175$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025$
<b>ID1</b>	<b>Isolator</b> LF: Cu-3d, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1$ , $\Pi(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.0225$ , $\Pi(\text{O}_{xy}) = 0.75$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-O}_{xy}) =$ $-0.175$ $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025$ Dip.: Cu  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)
<b>NA1</b>	nichtadiabatische Rechnung auf der Basis des Tight-Binding-Modells TB1, Parameter auf Seite 200 LF: Cu-3d, O <sub>xy</sub> -2p Dip.: Cu  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)

**La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
AD1	adiabatische Rechnung (Metall) auf der Basis des Tight-Binding-Modells TB1, Parameter auf Seite 200 LF: Cu-3d, O <sub>xy</sub> -2p Dip.: Cu  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)
Iso1	adiabatische Rechnung (Isolator) auf der Basis des Tight-Binding-Modells TB1, Parameter auf Seite 200 LF: Cu-3d, O <sub>xy</sub> -2p Dip.: Cu  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)
NA2	nichtadiabatische Rechnung auf der Basis des Tight-Binding-Modells TB2, Parameter auf Seite 205 LF: Cu-3d, O <sub>xy</sub> -2p Dip.: Cu  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)
NA3	nichtadiabatische Rechnung auf der Basis des Tight-Binding-Modells TB3, Parameter auf Seite 205 LF: Cu-3d, O <sub>xy</sub> -2p Dip.: Cu  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)

**La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, orthorhombisch**

Modell	Kurzbeschreibung
RN	Starre-Ionen-Modell nominelle Ladungen La <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>2-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>2-</sup> , energieminierte Kristallstruktur
RE0	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen La <sup>2.28+</sup> , Cu <sup>1.22+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>1.42-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>1.47-</sup> , energieminierte Kristallstruktur
RE1	<b>Starre-Ionen-Modell, Referenzmodell für die folgenden Rechnungen:</b> effektive Ladungen La <sup>2.28+</sup> , Cu <sup>1.22+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>1.42-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>1.47-</sup> , skalierte Paarpotentiale $R_0(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.4862$ , $R_0(\text{O}_z\text{-O}_z) = -0.0964$ , $R_0(\text{O}_z\text{-La}) = -0.0581$
M3	<b>Metall, Ausgangsmodell für das folgende Dipolmodelle</b> LF: Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 0, 0) und (0, 1/2a, 0), $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Off-Cu}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Off-O}_{xy}) = -0.0025$
MD3	<b>Metall</b> LF: Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 0, 0) und (0, 1/2a, 0), $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Off-Cu}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Off-O}_{xy}) = -0.0025$
I2	Isolator, Ausgangsmodell für das folgende Dipolmodell LF: Cu-3d, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 0, 0) und (0, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1$ , $\Pi(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.0225$ , $\Pi(\text{O}_{xy}) = 0.75$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-O}_{xy}) = -0.175$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025$

**La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, orthorhombisch**

Modell	Kurzbeschreibung
ID1	Isolator
	LF: Cu-3d, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 0, 0) und (0, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1$ , $\Pi(\text{Cu-O}_{xy}) = -0.0225$ , $\Pi(\text{O}_{xy}) = 0.75$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-O}_{xy}) = -0.175$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025$
	Dip.: Cu  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)

**La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
RN	Starre-Ionen-Modell nominelle Ladungen La <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>2-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>2-</sup> , energieminierte Kristallstruktur
RL0	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen La <sup>2.28+</sup> , Ni <sup>1.22+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>1.42-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>1.47-</sup> , energieminierte Kristallstruktur
RL1	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen La <sup>2.28+</sup> , Ni <sup>1.22+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>1.42-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>1.47-</sup> , skalierte Paarpotentiale: $R_0(\text{Ni-O}_{xy}) = -0.3519$ , $R_0(\text{O}_{xy}\text{-La}) = 0.0062$ , $R_0(\text{O}_z\text{-La}) = 0.0136$
RL2	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen La <sup>2.28+</sup> , Ni <sup>1.22+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>1.42-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>1.47-</sup> , skalierte Paarpotentiale: $R_0(\text{Ni-O}_{xy}) = -0.4315$ , $R_0(\text{Ni-O}_z) = -0.9242$ , $R_0(\text{O}_{xy}\text{-La}) = 0.1262$ , $R_0(\text{O}_z\text{-La}) = -0.0157$
RE0	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen La <sup>2.28+</sup> , Ni <sup>1.36+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>1.47-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>1.49-</sup> , energieminierte Kristallstruktur
RE1	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen La <sup>2.28+</sup> , Ni <sup>1.36+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>1.47-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>1.49-</sup> , skalierte Paarpotentiale $R_0(\text{Ni-O}_{xy}) = -0.3596$ , $R_0(\text{Ni-O}_z) = -0.3981$
RE2	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen La <sup>2.28+</sup> , Ni <sup>1.36+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>1.47-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>1.49-</sup> , skalierte Paarpotentiale $R_0(\text{Ni-O}_{xy}) = -0.3825$ , $R_0(\text{Ni-O}_z) = -0.6059$ , $R_0(\text{O}_{xy}\text{-La}) = 0.0997$ , $R_0(\text{O}_z\text{-La}) = -0.0138$
<b>RE3</b>	<b>Starre-Ionen-Modell, Referenzmodell für die folgenden Rechnungen</b> effektive Ladungen La <sup>2.28+</sup> , Ni <sup>1.36+</sup> , O <sub>xy</sub> <sup>1.47-</sup> , O <sub>z</sub> <sup>1.49-</sup> , skalierte Paarpotentiale $R_0(\text{Ni-O}_{xy}) = -0.40^*$ , $R_0(\text{Ni-O}_z) = -0.35^*$ , $R_0(\text{O}_{xy}\text{-La}) = 0.0997$ , $R_0(\text{O}_z\text{-La}) = -0.0138$
IS1	Isolator LF Ni-3d, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Ni-3d}) = 0.1$ , $\Pi(\text{Ni-O}_{xy}) = -0.0225$ , $\Pi(\text{O}_{xy}) = 0.75$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-O}_{xy}) = -0.175$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025$



**La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
IN1	Isolator LF Ni-3d, Ni-4s, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Ni-3d}) = 1.0$ , $\Pi(\text{Ni-4s}) = 0.025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.75 \text{ eV}^{-1}$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Ni-3d-Ni-4s}) = -0.0125$ , $\Pi(\text{Ni-3d-O}_{xy}) = -0.244375$ , $\Pi(\text{Ni-4s-O}_{xy}) =$ $-0.003125$ , $\Pi(\text{Ni-3d-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Ni-4s-Off}) = 0.0$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-O}_{xy}) =$ $-0.0625$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0625$
ISD1	Isolator LF Ni-3d, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0) $\Pi(\text{Ni-3d}) = 0.1$ , $\Pi(\text{Ni-O}_{xy}) = -0.0225$ , $\Pi(\text{O}_{xy}) = 0.75$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-O}_{xy}) =$ $-0.175$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0625$ Dip.: Ni  z(100%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)
<b>ISD2</b>	<b>Isolator, Modell für stöchiometrisches La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub></b> LF Ni-3d, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0), $\Pi(\text{Ni-3d}) = 0.1$ , $\Pi(\text{Ni-O}_{xy}) = -0.0225$ , $\Pi(\text{O}_{xy}) = 0.75$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-O}_{xy}) =$ $-0.175$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0625$ Dip.: Ni  z(70%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)
<b>IND1</b>	<b>Isolator, Modell für nichtstöchiometrisches La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub></b> LF Ni-3d, Ni-4s, O <sub>xy</sub> -2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei (1/2a, 1/2a, 0), $\Pi(\text{Ni-3d}) = 1.0$ , $\Pi(\text{Ni-4s}) = 0.025$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-2p}) = 0.75$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{Ni-3d-Ni-4s}) = -0.0125$ , $\Pi(\text{Ni-3d-O}_{xy}) = -0.244375$ , $\Pi(\text{Ni-4s-O}_{xy}) =$ $-0.003125$ , $\Pi(\text{Ni-3d-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Ni-4s-Off}) = 0.0$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-O}_{xy}) =$ $-0.0625$ , $\Pi(\text{O}_{xy}\text{-Off}) = -0.0625$ Dip.: Ni  z(70%), O <sub>xy</sub>   z(30%), O <sub>z</sub>   z(100%), La  z(30%)

**Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub>, tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
RN	Starre-Ionen-Modell nominelle Ladungen Bi <sup>3+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , O1 <sup>2-</sup> , O2 <sup>2-</sup> , O3 <sup>2-</sup> , energieminierte Kristallstruktur
RL0	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen Bi <sup>2.28+</sup> , Sr <sup>2.0+</sup> , Cu <sup>1.22+</sup> , O1 <sup>1.42-</sup> , O2 <sup>1.47-</sup> , O3 <sup>2.0-</sup> , energieminierte Kristallstruktur
RL1	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen Bi <sup>2.28+</sup> , Sr <sup>2.0+</sup> , Cu <sup>1.22+</sup> , O1 <sup>1.42-</sup> , O2 <sup>1.47-</sup> , O3 <sup>2.0-</sup> , skalierte Paarpotentiale $R_0(\text{Sr-O1}) = 0.1031$ , $R_0(\text{Sr-O2}) = 0.0011$ , $R_0(\text{Cu-O1}) =$ $-0.1163$
RE0	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen Bi <sup>2.28+</sup> , Sr <sup>1.7+</sup> , Cu <sup>1.22+</sup> , O1 <sup>1.42-</sup> , O2 <sup>1.47-</sup> , O3 <sup>1.7-</sup> , energieminierte Kristallstruktur

**Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub>, tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
<b>RE1</b>	<b>Starre-Ionen-Modell, Referenzmodell für die folgenden Rechnungen:</b> effektive Ladungen, Bi <sup>2.28+</sup> , Sr <sup>1.7+</sup> , Cu <sup>1.22+</sup> , O1 <sup>1.42-</sup> , O2 <sup>1.47-</sup> , O3 <sup>1.7-</sup> , modifizier- te Paarpotentiale $R_0(\text{Bi-O2}) = -0.4031$ , $R_0(\text{Bi-O3}) = 0.2027$ , $R_0(\text{Sr-O2}) =$ $0.17^*$ , $R_0(\text{Sr-O3}) = -0.0414$ , $R_0(\text{Cu-O1}) = -0.4536$
MC1	Metall LF Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, 0)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O1}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) =$ $0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$
MCD1	Metall LF Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, 0)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O1}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) =$ $0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$ Dip.: Bi  z(100%), Sr  z(100%), Cu  z(100%), O1  z(100%), O2  z(100%), O3  z(100%).
MB1	Metall LF Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Bi-6p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, 0)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O1}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) =$ $0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Bi}) = 0.2$ , $\Pi(\text{O3}) = 0.2$
MBD1	Metall LF Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Bi-6p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, 0)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O1}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) =$ $0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Bi}) = 0.2$ , $\Pi(\text{O3}) = 0.2$ Dip.: Bi  z(100%), Sr  z(100%), Cu  z(100%), O1  z(100%), O2  z(100%), O3  z(100%).
<b>MBD2</b>	<b>Metall</b> LF Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Bi-6p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, 0)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8$ , $\Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05$ , $\Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01$ , $\Pi(\text{O1}) = 0.2$ , $\Pi(\text{Off}) =$ $0.02$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{Bi}) = 0.2$ , $\Pi(\text{O3}) = 0.2$ Dip.: Bi  z(30%), Sr  z(30%), Cu  z(100%), O1  z(30%), O2  z(100%), O3  z(100%).
IC1	Isolator LF Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, 0)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1$ , $\Pi(\text{Cu-O1}) = -0.0225$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O1-2p}) =$ $0.75$ , $\Pi(\text{O1-O1}) = -0.175$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$
<b>ICD1</b>	<b>Isolator</b> LF Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, 0)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1$ , $\Pi(\text{Cu-O1}) = -0.0225$ , $\Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025$ , $\Pi(\text{O1-2p}) =$ $0.75$ , $\Pi(\text{O1-O1}) = -0.175$ , $\Pi(\text{Off}) = 0.02$ , $\Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$ Dip.: Bi  z(30%), Sr  z(30%), Cu  z(100%), O1  z(30%), O2  z(100%), O3  z(100%).

**Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub>, tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
IB1	Isolator
	LF Bi-6p, Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, 0)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1, \Pi(\text{Cu-O1}) = -0.0225, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-2p}) = 0.75, \Pi(\text{O1-O1}) = -0.175, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{Bi-6p}) = 0.2, \Pi(\text{O3-2p}) = 0.2, \Pi(\text{Bi-O3}) = -0.05.$
<b>IBD1</b>	<b>Isolator</b>
	LF Bi-6p, Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, 0)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1, \Pi(\text{Cu-O1}) = -0.0225, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-2p}) = 0.75, \Pi(\text{O1-O1}) = -0.175, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{Bi-6p}) = 0.2, \Pi(\text{O3-2p}) = 0.2, \Pi(\text{Bi-O3}) = -0.05.$
	Dip.: Bi  z(30%), Sr  z(30%), Cu  z(100%), O1  z(30%), O2  z(100%), O3  z(100%).

**Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
RN	Starre-Ionen-Modell nominelle Ladungen Bi <sup>3+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , O1 <sup>2-</sup> , O2 <sup>2-</sup> , O3 <sup>2-</sup> , energiemini- mierte Kristallstruktur
RE0	Starre-Ionen-Modell effektive Ladungen Bi <sup>2.28+</sup> , Sr <sup>1.7+</sup> , Ca <sup>1.62+</sup> , Cu <sup>1.22+</sup> , O1 <sup>1.42-</sup> , O2 <sup>1.47-</sup> , O3 <sup>1.7-</sup> , energieminimierte Kristallstruktur
<b>RE1</b>	<b>Starre-Ionen-Modell, Referenzmodell für die folgenden Rechnungen:</b> effektive Ladungen, Bi <sup>2.28+</sup> , Sr <sup>1.7+</sup> , Ca <sup>1.62+</sup> , Cu <sup>1.22+</sup> , O1 <sup>1.42-</sup> , O2 <sup>1.47-</sup> , O3 <sup>1.7-</sup> , modifizierte Paarpotentiale $R_0(\text{Sr-O2}) = 0.17^*$ , $R_0(\text{Bi-O2}) = -0.4171$ , $R_0(\text{Bi-O3}) = 0.0787$ , $R_0(\text{Sr-O1}) = -0.0290$ , $R_0(\text{Cu-O1}) = -0.4137$ , $R_0(\text{Cu-O2}) = -0.0948.$
MC1	Metall
	LF Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, \pm 0.0542c)$ <sup>1</sup> $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8, \Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05, \Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01, \Pi(\text{O1}) = 0.2, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$
MCD1	Metall
	LF Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, \pm 0.0542c)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8, \Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05, \Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01, \Pi(\text{O1}) = 0.2, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$
	Dip.: Bi  z(100%), Sr  z(100%), Ca  z(30%), Cu  z(30%), O1  z(100%), O2  z(100%), O3  z(100%).

<sup>1</sup>Die z-Koordinate der Position der Offsite-Ladungsfluktuationen entspricht dem Mittelwert der Cu- und O1-Positionen in der experimentellen Kristallstruktur.

**Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
<b>MB1</b>	<b>Metall</b>
LF	Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Bi-6p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, \pm 0.0542c)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8, \Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05, \Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01, \Pi(\text{O1}) = 0.2, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{Bi}) = 0.2, \Pi(\text{O3}) = 0.2$
<b>MBD1</b>	<b>Metall</b>
LF	Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Bi-6p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, \pm 0.0542c)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8, \Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05, \Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01, \Pi(\text{O1}) = 0.2, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{Bi}) = 0.2, \Pi(\text{O3}) = 0.2$
Dip.:	Bi  z(100%), Sr  z(100%), Cu  z(30%), Cu  z(30%), O1  z(100%), O2  z(100%), O3  z(100%).
<b>MBD2</b>	<b>Metall</b>
LF	Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Bi-6p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, \pm 0.0542c)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8, \Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05, \Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01, \Pi(\text{O1}) = 0.2, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{Bi}) = 0.2, \Pi(\text{O3}) = 0.2$
Dip.:	Bi  z(30%), Sr  z(30%), Ca  z(30%), Cu  z(100%), O1  z(30%), O2  z(100%), O3  z(100%).
<b>MBD3</b>	<b>Metall</b>
LF	Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Bi-6p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, \pm 0.0542c)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 2.8, \Pi(\text{Cu-4s}) = 0.05, \Pi(\text{Cu-4p}) = 0.01, \Pi(\text{O1}) = 0.2, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{Bi}) = 0.2, \Pi(\text{O3}) = 0.2$
Dip.:	Bi  z(30%), Sr  z(30%), Ca  z(30%), Cu  z(30%), O1  z(30%), O2  z(100%), O3  z(100%).
<b>IC1</b>	<b>Isolator</b>
LF	Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, \pm 0.0542c)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1, \Pi(\text{Cu-O1}) = -0.0225, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-2p}) = 0.75, \Pi(\text{O1-O1}) = -0.175, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$
<b>ICD1</b>	<b>Isolator</b>
LF	Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, \pm 0.0542c)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1, \Pi(\text{Cu-O1}) = -0.0225, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-2p}) = 0.75, \Pi(\text{O1-O1}) = -0.175, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025$
Dip.:	Bi  z(30%), Sr  z(30%), Ca  z(30%), Cu  z(30%), O1  z(30%), O2  z(100%), O3  z(100%).
<b>IB1</b>	<b>Isolator</b>
LF	Bi-6p, Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, \pm 0.0542c)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1, \Pi(\text{Cu-O1}) = -0.0225, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-2p}) = 0.75, \Pi(\text{O1-O1}) = -0.175, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{Bi-6p}) = 0.2, \Pi(\text{O3-2p}) = 0.2, \Pi(\text{Bi-O3}) = -0.05.$

**Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, tetragonal**

Modell	Kurzbeschreibung
<b>IBD1</b>	<b>Isolator</b>
LF	Bi-6p, Cu-3d, Cu-4s, Cu-4p, O1-2p, O3-2p, Offsite-Ladungsfluktuationen bei $(1/2a, 1/2a, \pm 0.0542c)$ $\Pi(\text{Cu-3d}) = 0.1, \Pi(\text{Cu-O1}) = -0.0225, \Pi(\text{Cu-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{O1-2p}) = 0.75, \Pi(\text{O1-O1}) = -0.175, \Pi(\text{Off}) = 0.02, \Pi(\text{O1-Off}) = -0.0025, \Pi(\text{Bi-6p}) = 0.2, \Pi(\text{O3-2p}) = 0.2, \Pi(\text{Bi-O3}) = -0.05.$
Dip.:	Bi  z(30%), Sr  z(30%), Cu  z(100%), O1  z(30%), O2  z(100%), O3  z(100%).



# Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz und K. A. Müller. *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo und H. R. Ott. *Nature* **363**, 56 (1993).
- [3] H. J. Choi, D. Boudry, H. Sun, M. L. Cohen und S. G. Louie. *Natur* **418**, 758 (2002).
- [4] J. Nagamatsu, N. Nagakawa, T. Muranaka, Y. Zenitani und J. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [5] P. Monthoux und D. Pines. *Phys. Rev. B* **47**, 6069 (1993).
- [6] C. Thomsen und M. Cardona. In D. M. Ginzberg, editor, *Properties of High Temperature Superconductors IV*, page 409. World Scientific, Singapore, 1989.
- [7] L. Pintschovius und W. Reichardt. In D. M. Ginzberg, editor, *Properties of High Temperature Superconductors IV*, page 295. World Scientific, Singapore, 1994.
- [8] Litvinchuk, C. Thomsen und M. Cardona. In D. M. Ginzberg, editor, *Properties of High Temperature Superconductors IV*, page 375. World Scientific, Singapore, 1994.
- [9] R. Aoki und H. Murakami. *J. Low Temp. Phys.* **105m** 1231 (1996).
- [10] R. Aoki, H. Murakami, T. Kita, M. Shirai, Y. Nishio, V. M. Svistanov, A. I. Dyachenko und D. N. Afanassyev. *Physica B* **219–220**, 172 (1996).
- [11] R. Aoki, H. Murakami, M. Shirai, V. M. Svistanov und D. N. Afanassyev. *Physica C* **282–287**, 979 (1996).
- [12] A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Eisaki, A. Fujimori, K. Kishio, J.-I. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain und Z.-X. Shen. *Nature* **412**, 510 (2001).
- [13] L. J. Sham. *Phys. Rev.* **188**, 1431 (1969).
- [14] R. M. Pick, M. H. Cohen und R. M. Martin. *Phys. Rev. B* **1**, 910 (1970).
- [15] C. Falter, M. Klenner und W. Ludwig. *Phys. Rev. B* **47**, 5390 (1993).
- [16] C. Falter. *Phys. Rep.* **164** Nos. 1 & 2, (1988).
- [17] R. G. Gordon und Y. S. Kim. *J. Chem. Phys.* **56**, 3122 (1972).
- [18] M. Born und R. Oppenheimer. *Ann. Phys.* **84**, 30 (1927).

- [19] M. Born and K. Huang. Oxford University Press, 1954.
- [20] A. B. Migdal. Sov. Phys. JETP **34**, 996 (1958).
- [21] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer. Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [22] L. N. Cooper. Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
- [23] W. Ludwig. *Festkörperphysik I*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M., 1970.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [25] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [26] C. Falter, H. Rakel, M. Klenner und W. Ludwig. Phys. Rev. B **40**, 7727 (1989).
- [27] O. Gunnarson and B. I. Lundqvist. Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [28] J. P. Perdew and A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [29] M. Klenner. Phononen und Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Quasi-Ionen-Modell. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, 1991.
- [30] P. P. Ewald. Ann. Physik **64**, 253 (1921).
- [31] C. Falter, W. Ludwig, A. A. Maradudin, M. Selmke und W. Zierau. Phys. Rev. B **32**, 6510 (1985).
- [32] L. J. Sham. Phys. Rev. **150**, 720 (1966).
- [33] L. J. Sham. In G. K. Horton and A. A. Maradudin, editors, *Dynamical Properties of Solids*, volume 1, chapter 5. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974.
- [34] C. Falter and M. Klenner. Phys. Rev. B **50**, 9426 (1994).
- [35] C. Falter, G. A. Hoffmann und F. Schnetgöke. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 2985 (2000).
- [36] R. M. Sternheimer. Phys. Rev. **96**, 951 (1954).
- [37] G. D. Mahan. Phys. Rev. A **22**, 1780 (1980).
- [38] C. Falter, M. Klenner und G. A. Hoffmann. Phys. Rev. B **52**, 3702 (1995).
- [39] R. E. Watson. Phys. Rev. **111**, 1108 (1958).
- [40] G. D. Mahan and K. R. Subbaswamy. *Local Density Theory of Polarizability*. Plenum Press, 1990.
- [41] W. Nolting. *Grundkurs theoretische Physik, Bd. 3 Elektrodynamik*, page 130. Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1990.
- [42] C. Falter and G. A. Hoffmann. Phys. Rev. B **61**, 14537 (2000).



- [43] P. B. Allen, Z. Fisk und A. Migliori. In D. M. Ginsberg, editor, *Physical properties of high temperature superconductors I*. World Scientific, Singapore, New York, London, Hong Kong, 1991.
- [44] L. F. Mattheiss. Phys. Rev. Lett. **58**, 1028 (1987).
- [45] W. E. Pickett. Rev. Mod. Phys. **61**, 433 (1989).
- [46] R. M. Hazen. In D. M. Ginsberg, editor, *Properties of High Temperature Superconductors II*. World Scientific, Singapore, 1990.
- [47] P. G. Radaelle, D.G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan und J. G. Jorgensen. Phys. Rev. B **49**, 4136 (1994).
- [48] J. M. Longo and P. M. Raccach. J. Solid State Chem. **6**, 526 (1973).
- [49] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum und M. Schweizer. Z. anorg. allg. Chem. **428**, 120 (1977).
- [50] N. Yamada and M. Ido. Physica C **203**, 240 (1992).
- [51] J. D. Axe, A. H. Moudden, D. Hohlwein, D. E. Cox, K. M. Mohanty, A. R. Moodenbaugh und Y. Xu. Phys. Rev. Lett. **62**, 2751 (1989).
- [52] E. S. Božin, S. J. L. Billinge und G. H. Kwei. Physica B **241 - 243**, 795 (1998).
- [53] B. Büchener, A. Lang, O. Baberski, M. Hücker und A. Freimuth. J. Low Temp. Phys. **105**, 921 (1996).
- [54] R. J. Cava, B. Batlogg, T. T. Palstra, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., A. P. Ramirez und L. W. Rupp jr. Phys. Rev. B **43**, 1229 (1991).
- [55] B. Grande and Hk. Müller-Buschbaum. Z. anorg. allgem. Chem. **433**, 152 (1977).
- [56] J. Rodríguez-Carvajal, M. T. Fernández-Díaz und J. L. Martínez. J. Phys.: Condens. Mat. **3**, 3215 (1991).
- [57] J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards und D. G. Hinks. Phys. Rev. B **40**, 2187 (1989).
- [58] M. Medarde and J. Rodríguez-Carvajal. Z. Phys. B **102**, 307 (1997).
- [59] L. Pintschovius, W. Reichardt, M. Braden, G. Dhalenne und A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **64**, 094510 (2001).
- [60] C. C. Toradi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry und A. W. Sleight. Phys. Rev. B **38**, 225 (1988).
- [61] H. Eschrig, J. Fink und L. Schultz. Physik Journal **1** Nr. 1, 45 (2002).
- [62] Ch. Helm, Ch. Preis, F. Forsthofer, J. Keller, K. Schlenga, R. Kleiner und P. Müller. Phys. Rev. Lett. **79**, 737 (1997).

- [63] Ch. Helm, Ch. Preis, F. Forsthofer, J. Keller, K. Schlenga, R. Kleiner und P. Müller. *Physica C* **293**, 60 (1997).
- [64] J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud und D. M. Hwang. *Phys. Rev. B* **37**, 9382 (1988).
- [65] N. F. M. Henry and K. Lonsdale. *International tables for X-ray crystallography*, vol. 1: symmetry groups (1965).
- [66] C. Falter, M. Klenner, Q. Chen und W. Ludwig. *Solid State Comm.* **88**, 87 (1993).
- [67] M. Klenner, C. Falter und Q. Chen. *Ann. Phys. (Leipzig)* **3**, 242 (1994).
- [68] N. L. Allan and W. C. Mackrodt. *Phil. Mag. B* **69**, 871 (1994).
- [69] G. A. Hoffmann. Phononanomalien und Phonon-Plasmon-Mixing in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, 2000.
- [70] M. J. De Weert, D. A. Papaconstantopoulos und W. E. Pickett. *Phys. Rev. B* **39**, 4235 (1989).
- [71] C. Falter, M. Klenner und Q. Chen. *Phys. Rev. B* **48**, 16690 (1993).
- [72] T. R. Thurston, R. J. Birgenau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, P. J. Picone, N. W. Preyer, J. D. Axe, P. Böni, G. Shirane, M. Sato, K. Fukuda und S. Shamoto. *Phys. Rev. B* **39**, 4327 (1989).
- [73] A. V. Bazhenov, C. B. Rezhikov und I. S. Smirnova. *Physica C* **297**, 9 (1996).
- [74] P. P. Parshin, M. G. Zemlyanov, A. V. Irodova, P. I. Soldatov und S. Kh. Suleïmanov. *Phys. Solid State* **38**, 919 (1996).
- [75] B. Renker, F. Gompf, E. Gering und D. Ewert. *Physica C* **162 - 164**, 462 (1989).
- [76] C. Falter and G. A. Hoffmann. *Phys. Rev. B* **64**, 054516 (2001).
- [77] S. L. Chaplot, W. Reichardt, L. Pintschovius und N. Pyka. *Phys. Rev. B* **52**, 7230 (1995).
- [78] L. Pintschovius and M. Braden. *Phys. Rev. B* **60**, R15039 (1999).
- [79] C. Falter and F. Schnetgöke. *Phys. Rev. B* **65**, 054510 (2002).
- [80] C. Falter, G. A. Hoffmann und F. Schnetgöke. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 3239 (2002).
- [81] A. Svane. *Phys. Rev. Lett* **68**, 1900 (1992).
- [82] B. Renker, F. Gompf, D. Ewert, P. Adelman, H. Schmidt, E. Gerint und M. Mutka. *Z. Phys. B* **77**, 65 (1989).
- [83] M. Kovaleva. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 2002, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [84] A. A. Bush, Yu. E. Kitaev, M. F. Limonov, Yu. F. Markov, A. A. Novikov und R. A. Evarestov. *Physica C* **190**, 477 (1992).

- [85] D. L. Feng, N. P. Armitage, D. H. Lu, A. Damascelli, J. P. Hu, P. Bogdanov, A. Laranza, F. Ronning, K. M. Shen, H. Eisaki, C. Kim, Z.-X. Shen, J. i. Shimoyama und K. Kishio. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5550 (2001).
- [86] M. Braden, M. Meven, W. Reichardt, L. Pintschovius, M. T. Fernandez-Diaz, G. Heger und F. Nakamura. *Phys. Rev. B* **63**, 140510 (2001).
- [87] J. M. Tranquada, K. Nakajima, M. Braden, L. Pintschovius und R. J. McQueeney. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 075505 (2002).
- [88] L. Pintschovius and W. Reichardt. In A. Furrer, editor, *Neutron Scattering in Layerd Copper-Oxide Superconductors*. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [89] R. J. McQueeney, J. L. Sarrao und R. Osborn. *Phys. Rev. B* **60**, 80 (1999).
- [90] W. Ludwig and C. Falter. *Symmetries in Physics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2 edition, 1996.
- [91] C. Falter, M. Klenner und W. Ludwig. *Phys. Lett. A* **165**, 260 (1992).
- [92] M. G. Zemlyanov, I. V. Krylov, P. P. Parshin und P. I. Soldatov. *JETP* **77**, 148 (1993).
- [93] R. J. McQueeney, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, P. W. Stephens und R. Osborn. *Phys. Rev. Lett* **87**, 077001 (2001).
- [94] B. Renker, F. Gompf, P. Adelmann, T. Wolf, H. Mutka und A. Danoux. *Physica B* **180 & 181**, 450 (1992).
- [95] R. Henn, J. Kircher, M. Cardona, A. W. Wittlin, V. H. M Duijn und A. A. Menovsky. *Phys. Rev B* **53**, 9353 (1996).
- [96] J. Kircher, R. Henn, M. Cardona, P. L. Richards und G. P. Williams. *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 705 (1997).
- [97] R. T. Collins, Z. Schlesinger, G. V. Chandrashekar und M. V. Shafer. *Phys. Rev. B* **39**, 2251 (1989).
- [98] S. L. Chaplot, W. Reichardt und L. Pintschovius. *Physica B* **219 & 220**, 219 (1996).
- [99] J. H. Kim, H. S. Domal, M. T. Czyzyk, D. van der Marel, A. Wittlin, A. M. Gerrits, V. H. M. Dujin, N. T. Hien und A. A. Menovsky. *Physica C* **247**, 297 (1995).
- [100] S. Uchida, K. Tamasaku und S. Tajima. *Phys. Rev. B* **53**, 14558 (1996).
- [101] J. Humlíček, R. Henn und M. Cardona. *Phys. Rev. B* **61**, 14554 (2000).
- [102] C. Falter, M. Klenner, G. A. Hoffmann und F. Schnetgöke. *Phys. Rev. B* **60**, 12051 (1999), Erratum: *Phys. Rev. B* **61**, 14844 (2000).
- [103] L. Pintschovius, J. M. Bassat, P. Odier, F. Gervais, G. Chevrier, W. Reichardt, and F. Gompf. *Phys. Rev. B* **40**, 2229 (1989).

- [104] B. Lederle. Theoretische und experimentelle Bestimmung der phononischen Ramanstreuungswirkungsgrade von Hochtemperatursupraleitern. Dissertation, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 1997.
- [105] S. Sugai. Phys. Rev. B **39**, 4306 (1989).
- [106] G. Burns, F. H. Dacol, D. E. Rice, D. J. Buttrey und M. K. Crawford.
- [107] G. Vielsack and R. von Baltz. phys. stat. sol. (b) **158**, 249 (1990).
- [108] G. Dopf, J. Wagner, P. Dieterich, A. Muramatsu und W. Hanke. Phys. Rev. Lett. **68**, 2082 (1992).
- [109] T. Yoshida, X. J. Zhou, M. Makamura, S. A. Kellar, P. V. Bogdanov, E.D. Lu, A. Lanzara, Z. Hussain, A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Eisaki, C. Kim, Z.-X. Shen, T. Kakeshita und S. Uchida. Phys. Rev. B **63**, 220501 (2001).
- [110] M. Klenner, C. Falter und Q. Chen. Ann. Physik **3**, 225 (1994).
- [111] C. Falter. Vorlesungsskript: Theoretische Festkörperphysik, SS 2000. unveröffentlicht.
- [112] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss und I. P. Ipatova. *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*. Academic Press, New York and London, 2. edition, 1971.
- [113] M. Born and M. Göppert-Mayer. Handbuch der Physik, Band 24/2. S. 623, Springer-Verlag, 1933.
- [114] H. B. Callen. Phys. Rev. **76**, 1394 (1949).
- [115] B. Szigeti. Trans, Faraday Soc. **45**, 155 (1949).
- [116] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*, page 422. Oldenbourg-Verlag, München; Wien, 9 edition, 1991.
- [117] J. C. Slater and G. F. Koster. Phys. Rev **94**, 1498 (1954).
- [118] C. J. Bradley and A. P. Cracknell. *The mathematical theory of symmetry in solids*. Clarendon Press, Oxford, 1972.

# Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. C. Falter für die interessante Themenstellung und sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Seine wertvollen Hinweise und Anmerkungen haben in zahlreichen Gesprächen sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die klärenden Diskussionen und die wertvollen Hinweise gerade in der Anfangsphase dieser Arbeit bedanke ich mich bei Herrn Dr. M. Klenner und Herrn Dr. G. A. Hoffmann. Mein Dank für die angenehme Zusammenarbeit gilt Herrn K. Kohorst und Herr T. Trautmann und allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Festkörpertheorie.

Bei Herrn Dr. W. Zierau und Herrn H.-H. Adam bedanke ich mich besonders für ihren Einsatz bei den verschiedenen Rechnerproblemen. Ohne ihre Unterstützung wäre manche Rechnung nicht durchgeführt worden.

Zu danken habe ich auch Frau N. Kovaleva vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, die bisher unveröffentlichte Ergebnisse zur Gitterdynamik der Bi-Kuprate zur Verfügung gestellt hat.

Die vorliegende Arbeit wurde zum größten Teil finanziell durch die Deutsche-Forschungs-Gemeinschaft gefördert.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern herzlich bedanken, die mich während meines gesamten Studiums unterstützt haben.

