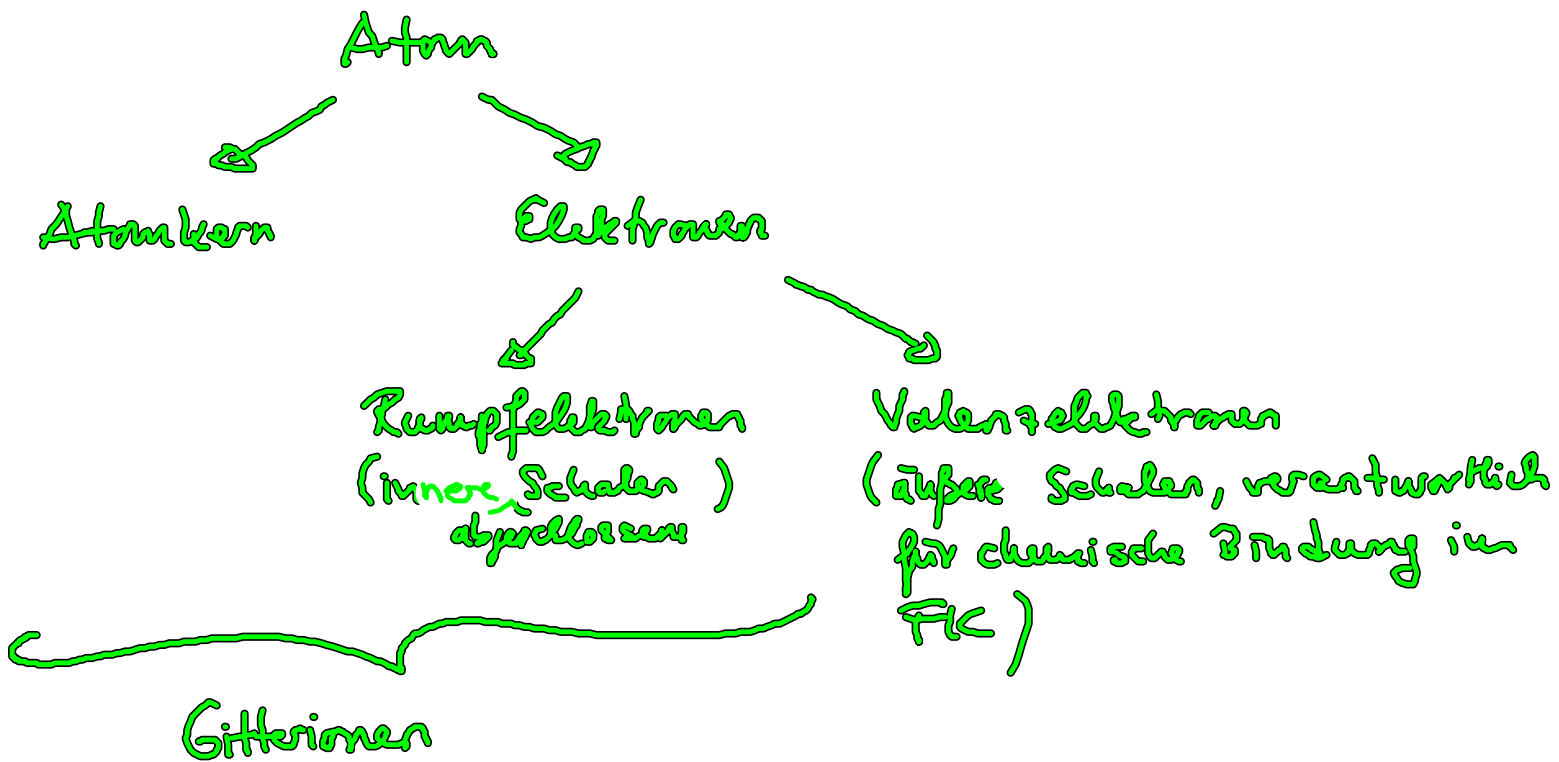


II. Born-Oppenheimer Näherung (Adiabatische Näherung)

Entkopplung der Elektronen und Gitterdynamik

Festkörper $\hat{=}$ Vielteilchensysteme, die miteinander wechselwirken



Aufteilung des Gesamtsystems in Teilsysteme:

Gitterionen und (Valenz-) Elektronen

$$H = H_e + H_i + H_{e-i}$$

Elektronen beweglich
im Potential der
Gitterionen

Quasi-Elektronen
mit effektiver Masse

Ionen lokalisiert,
Schwingen um
Gleichgewichts-Positionen

starke Ion-Ion-ww
Übertragung \rightarrow Schwingung
auf das gesamte Gitter

kollektive Ionenschwingungen
Phononen
(in erster Näherung
ww-freie Bosonen)

Elektron-Phonon ww
 \rightarrow neues Quasiteilchen
Polaron

"nacktes"
Polaron $\hat{=}$ Elektron + Polarisationswolke

Wenn sich ein Elektron im Kristall bewegt, erzeugt
es aufgrund von seiner Ladung eine Polarisation in seiner
Umgebung \Rightarrow Verzerrung (Deformation) des Gitters

Teilsystem der Elektronen:

$$H_e = H_{e,kin} + H_{e-e} = \sum_i^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{i \neq j} \frac{e_i^2}{|r_i - r_j|}$$

$N_e \hat{=}$ Zahl der Valenzelektronen

\Rightarrow Kapitel III

Teilsystem der Ionen:

$$H_i = \sum_{\alpha=1}^{N_i} \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{ii} (R_{\alpha} - R_{\beta})$$

$$H_{i,kin} + H_{i-pot}$$

Falls nur Atkernkerne (ohne Rumpfelektronen)

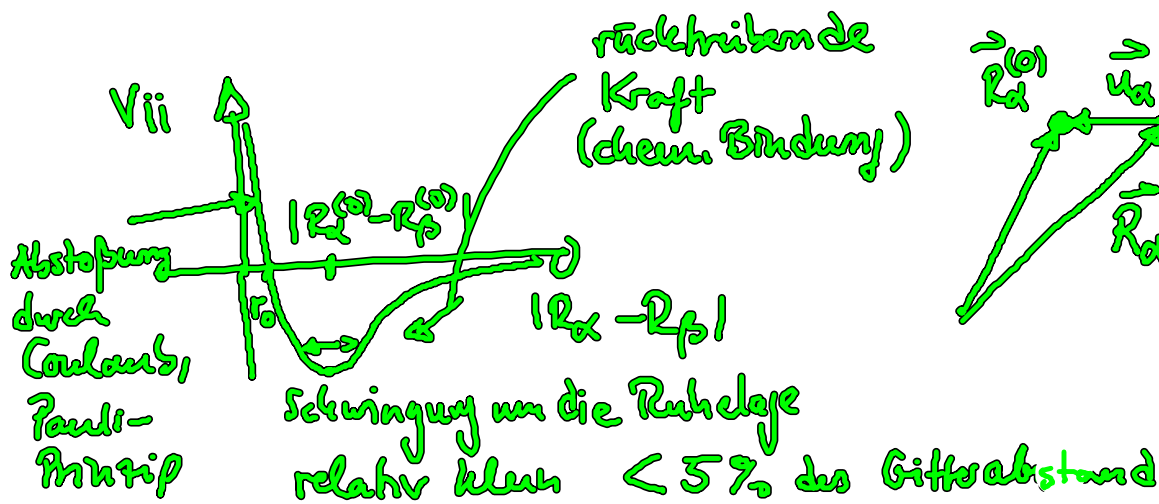
vorhanden:

$$V_{ii} (R_{\alpha} - R_{\beta}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad \text{mit Kernladungszahlen } Z_{\alpha}, Z_{\beta}$$

Das freie Coulomb-Potential wird noch durch die Rumpfelektronen abgeschirmt.

Um einen stabilen FK zu beschreiben, muß

V_{ii} ein stabiles Minimum als Funktion des Abstandes



$$\vec{R}_{\alpha}(t) = \vec{R}_{\alpha}(0) + \vec{u}_{\alpha}(t)$$

z.B. Lennard-Jones Potential $V \sim \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6$
 abstoßend anziehend

Vorgehensweise, um V_{ii} zu bestimmen

Taylor-Entwicklung um die Ruhelage $|R_{\alpha}^{(0)} - R_{\beta}^{(0)}|$.

Erste Ableitung muß aus Stabilitätsgründen verschwinden

$$H_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^{\alpha \neq \beta} V_{ii}(R_{\alpha\beta}^{(0)}) + \frac{1}{2} \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta}^{\alpha \neq \beta} \sum_{n, m} u_{\alpha\beta}^n u_{\alpha\beta}^m \frac{\partial^2 V_{ii}(R_{\alpha\beta}^{(0)})}{\partial R_{\alpha\beta}^n \partial R_{\alpha\beta}^m}$$

$R_{\alpha\beta}^{(0)} = R_{\alpha}^{(0)} - R_{\beta}^{(0)}$ \uparrow \uparrow \uparrow
 Coulomb-WW kernische kernische
 zwischen ruhenden Koordinaten Koordinaten
 Ionenpaaren \cong Bindungspartner $n, m \cong x, y, z$ $\underbrace{\quad}_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}$
 $\Phi_{\alpha\beta}^{nm}$

Analogie zum harmonischen Oszillator $H = \frac{1}{2} D q^2$
 mit der Kraftkonstante D

H_i läßt sich als quadratische Form der Auslenkungen der Ionen darstellen \rightarrow Beitrag der potentiellen Energie gekoppelter harmonischer Oszillatoren mit $\Phi_{\alpha\beta}^{nm}$ als Kraftkonstante

Da quadratische Formen diagonalisiert werden können, kann H_i als Summe kollektiver, ungekoppelter Oszillatoren umgeschrieben werden \rightarrow Quasiteilchen
 Phononen (quantisierte Gitterschwingungen)
 \Rightarrow Kapitel IV

WW der beiden Teilsysteme

$$H_{e-i} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_i} V_{ei} (r_i - R_{\alpha})$$

Im Fall von "nackten" Atomkernen: $V_{ei} (r_i - R_{\alpha}) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|}$

Genauer: Taylor-Entwicklung

$$H_{e-i} \approx \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_i} V_{ei} (|r_i - R_{\alpha}^{(0)}|) + \sum_i \sum_{\alpha} \vec{u}_{\alpha} \cdot \vec{\nabla}_{R_{\alpha}} V (|r_i - R_{\alpha}|) \Big|_{R_{\alpha}^{(0)}}$$

0. Term
Elektronenbewegung im
statischen Potential der
Ionen $He^{(0)}$
 $He-i$

WW der Elektronen
mit dem zeitabhängigen
Potential der Ionen
→ Gitterstörungen

Exakte Lösung des Gesamtsystems $H = H_{e-i} + H_i + H_{e-p}$

nicht möglich. Born-Oppenheimer Näherung: Entkopplung
der Elektronen- und Ionen-Bewegungen

Idee: Infolge der viel größeren Masse der Atomkerne (Faktor 10^4)
kann sich das viel schnellere Elektronensystem nahezu instantan
an die neuen Kernpositionen anpassen \Rightarrow adiabatische Näherung

Näherung exakt für $m_e \rightarrow \infty$

Herangehensweise:

1) Beschreibung der Elektronenbewegung im starren Ionengitter

$$H = H_e + H_{e-i}^{(0)}$$

2) Beschreibung der Atomkernbewegung im homogenen "Elektronensee"

$$H = H_i$$

3) Störungstheoretische Behandlung der Elektron-Phonon-WW

$$H = H_{e-p}$$

- Mathematische Begründung der Born-Oppenheimer Näherung
Infolge der schweren Masse wird die kinetische Energie der
Atomkerne als Störung betrachtet

$$H = H_0 + H_{1,unw} \\ \parallel \\ H_{e,unw} + H_{e-z} + H_{e-t} + H_{ii}$$

Annahme: Die zu H_0 zugehörige Schrödinger-Gleichung kann
gelöst werden

$$H_0 \phi_\alpha^R(r) = \epsilon_\alpha^R \phi_\alpha^R(r)$$

H_0 beschreibt das Problem von N_e v_w Elektronen im
statischen Potential, das von N_i Atomkernen an fixierten Positionen \underline{R}
erzeugt wird

In die elektronische Wellenfunktion $\phi_\alpha^R(r)$ gehen die Kernpositionen
nur als Parameter ein. $\{\alpha\}$ beschreibt einen vollständigen Satz an
elektronischen Quantenzahlen.

Die allgemeine Wellenfunktion des vollen FK-Hamiltonians läßt
sich für jedes \underline{R} nach den $\phi_\alpha^R(r)$ entwickeln

$$\psi(r, \underline{R}) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\underline{R}) \phi_{\alpha}^R(r)$$

Ziel: Lösung des Gesamteigenwert-Problems

$$H \psi(r, \underline{R}) = E \psi(r, \underline{R})$$

Dazu soll $\chi_{\alpha}(\underline{R})$ bestimmt werden.

$$(H - E) \psi(r, \underline{R}) = \sum_{\alpha} (H_0 + \overset{\text{„}H_{1,unw}\text{“}}{H_{1,unw}} - E) \chi_{\alpha}(\underline{R}) \phi_{\alpha}^R(r)$$

$$= \sum_{\alpha} (\epsilon_{\alpha}^R + H_S - E) \chi_{\alpha}(R) \phi_{\alpha}^R(r) = 0$$

$$\sum_{\alpha} \int dr \phi_{\beta}^{R*}(r) \left[\epsilon_{\alpha}^R - E + \sum_{i=1}^{N_i} \frac{-\hbar^2}{2m_i} \underbrace{(\nabla_{R_i}^2)}_{*} \chi_{\alpha}(R) \phi_{\alpha}^R(r) \right] = 0$$

$\left. \begin{array}{l} \phi_{\beta}^{R*}(r) \\ \int dr \end{array} \right\}$

$$H_S = H_{i,un} = \sum_i \frac{1}{2m_i} p_i^2$$

$$p_i = -i\hbar \nabla_{R_i}$$

$$(\epsilon_{\beta}^R - E + H_S) \chi_{\beta}(R) - \sum_{\alpha} A_{\alpha\beta}(R) \chi_{\alpha}(R) = 0$$

\uparrow Orthogonalität
 $\int \phi_{\beta}^{R*} \phi_{\alpha}^R dr = \delta_{\alpha\beta}$

$$* \underbrace{\phi_{\alpha}^R(r) \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \chi_{\alpha}(R)} + \chi_{\alpha}(R) \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \phi_{\alpha}^R(r) + 2 \frac{\partial}{\partial R_i} (\phi_{\alpha}^R(r) \frac{\partial}{\partial R_i} \chi_{\alpha}(R))$$

$$A_{\alpha\beta}(R) = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \int dr \left[\underline{\phi_{\beta}^{R*}(r)} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \underline{\phi_{\alpha}^R(r)} + 2 \underline{\phi_{\beta}^{R*}(r)} \left(\frac{\partial}{\partial R_i} \phi_{\alpha}^R(r) \right) \frac{\partial}{\partial R_i} \right]$$

Vernachlässigt man $A_{\alpha\beta}(R)$ [Übergangsmatrixelement zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen α, β aufgrund der Ionenbewegung]

erhält man eine Schrödinger-Gleichung nur für die Atankern, die sich im effektiven Potential ϵ_{β}^R befinden [bestimmt durch die elektronischen Eigenenergien]

$$(H_S + \epsilon_{\beta}^R) \chi_{\beta}(R) = E \chi_{\beta}(R)$$

$$\uparrow$$

Gitterenergie $E \sim \sqrt{\frac{m_e}{m_i}} E_e \approx 10^{-2}$

\Rightarrow vollständige Entkopplung der Elektronen- und Gitterdynamik

Fehlerabschätzung:

1. Term von $A_{\alpha\beta}(R)$

$$- \int dr \phi_{\beta}^{R\alpha} \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \phi_{\alpha}^R(r) = \sum_i \underbrace{\left(\frac{m_e}{m_i} \right)}_{\sim 10^{-4}} \langle \phi_{\beta} | H_{kin,e} | \phi_{\alpha} \rangle$$

da $H_{kin} \sim f(r_e - R_i)$

\uparrow
 $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}$

2. Term aus $A_{\alpha\beta}(R)$

$$\sim \left(\frac{m_e}{M_1} \right)^{3/4} \sim 10^{-3} E_e$$

d.h. Kopplung der Elektronen- und Gitterdynamik ist in
in erster Näherung vernachlässigbar

die abschätzten kleinen Werte rechtfertigen störungstheoretische
Behandlung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung