2.3. Born-Oppenheimer Näherung

Hamilton mit Coulomb-WW stellt guten Startpunkt für Gewinnung eines Eigenfunktionssystems dar

$$H = H_{el} + H_{ion} + W_{el-ion} = H_{el} + T_{ion} + V_{ion} + W_{el-ion}$$

T: kinetische V: potentielle (Coulomb) – Energie

Idee: Freiheitsgrade v. Ion und Elektron zu trennen,
mgl: $m_{ion} \gg m_{el}$, Ionen sind träge i.V. Elektronen
(Hoffng: kleiner Parameter $1/m_{ion}$)

Separationsansatz in: $H\,\Psi(i,n) = E\,\Psi(i,n)$
i: Elektronen, n: Ionen $\Psi(i,n) = \varphi(i,n)\,\chi(n)$
elektron. WF ↲ ↳ ionische WF

Elektronen bewegen sich im langsamen Feld der Kerne:
in $\varphi(i,n)$ wird das Verhalten der Kerne eingelesen
„Born Oppenheimer" Näherung

Ansatz einsetzen, Suche nach kleinem Parameter

$$H\,\Psi(i,n) = [H_{el}\,\varphi]\,\chi + \underbrace{T_{ion}[\varphi\chi]}_{} + V_{ion}\,\varphi\chi + W_{el-ion}\,\varphi\chi$$

Problem, denn wirkt auf beide φ, χ.

NR: $T_{kin}[\varphi \chi] = -\sum_{\substack{k \\ \text{Ionen}}} \frac{\hbar^2 \Delta_k}{\underset{\text{Ionenmasse}}{2 m_k}} \varphi(i,n)\, \chi(n)$

$$\Delta_k(\varphi \chi) = \vec{\nabla}_k \cdot \vec{\nabla}_k (\varphi \chi) = \vec{\nabla}_k \cdot \left[(\vec{\nabla}_k \varphi) \chi + [\nabla_k \chi] \varphi \right]$$

$$= [\Delta_k \varphi] \chi + \vec{\nabla}_k \varphi \cdot \vec{\nabla}_k \chi + \vec{\nabla}_k \chi \cdot \vec{\nabla} \varphi + \varphi [\Delta_k \chi]$$

einsetzen in Gl. $H \Psi = E \Psi$

$$E \Psi = \underline{[H_{el} \varphi] \chi} + T_{ion}[\varphi \chi] + \underline{\underline{V_{ion} \varphi \chi}} + W_{el-ion} \varphi \chi$$

$$E \Psi = \underline{[H_{el} \varphi(i,n)] \chi(n)} - \left[\sum_k \frac{\hbar^2 \Delta_k}{2 m_k} \varphi(i,n) \right] \chi(n) - 2 \sum_k \frac{\hbar^2}{2 m_k} \vec{\nabla}_k \varphi(i,n) \cdot \vec{\nabla} \chi(n)$$

$$- \left[\sum_k \frac{\hbar^2}{2 m_k} \Delta_k \chi(n) \right] \varphi(i,n) + \sum_{k,j} W_{el-ion}(k,j)\, \varphi(i,n)\, \chi(n)$$

$$\sum_{k,m} \underline{\underline{V_{ion}(k,m)\, \varphi(i,n)\, \chi(n)}} = E\, \varphi(i,n)\, \chi(n)$$

Bemerkungen:

a) bisher exakt, weiter verkoppelte Bewegung
Ziel aber Gleichg. f. χ, φ zu trennen

def. $H_{ion} = T_{ion} + V_{ion}$

b) Näherung: vernachlässige Term mit $\frac{1}{m_k} \hat{=}$ ---- + nun als kleine Terme, später „Störungstheorie"

$$\curvearrowright \left[H_{el}\,\varphi\right]\chi + W_{el-ion}\,\varphi\chi + \left[H_{ion}\chi\right]\varphi = E\varphi\chi$$

mit χ teilen

$$\left(\underline{\underline{H_{el}}} + W_{el-ion}\right)\varphi(i,n) = \underbrace{\left(E - \frac{H_{ion}\,\chi(n)}{\chi(n)}\right)}\varphi(i,n)$$

$\hat{=}$ Gleichung f. φ wenn $E_{el}(n)$ bekannt

es ergeben sich 2 Gleichungen:

$$\boxed{(i)\ \left(\underline{\underline{T_{el} + V_{Coul}}} + W_{el-ion}\right)\underline{\underline{\varphi_e}}(i,n) = E^{e}_{el}(n)\,\underline{\underline{\varphi_e}}(i,n)}$$

Eigenwertproblem f. Elektronen (i) bei festgehaltenen Ionenkoordinaten (n),
Quantenzahl d. elektronischen Problems $\underline{\underline{\{e\}}}$

$$(ii)\quad \left[H_{ion} + E^{e}_{el}(n)\right]\chi^{e}_{m}(n) = E^{e}_{m}\chi^{e}_{m}(n)$$

Eigenwertproblem f. Ionenwellenfunktion $\chi(n)$ bei vorgegebener Elektronenenergie $E^{e}_{el}(n)$ (modifiziert $V_{ion-ion}$)

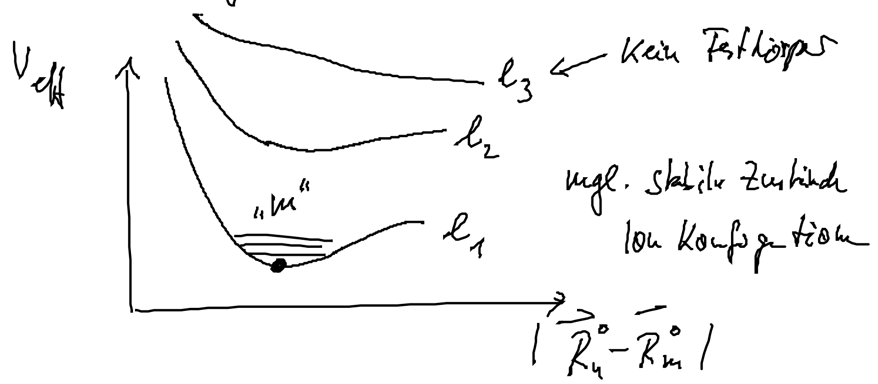
für festes e sind die Quantenzahlen der Ionen „m".

d) Lösung der Gleichungen

1.) bei (i): zunächst fe. (i) auf Vorrat für alle mgl.
Ionkonfiguration lösen $\longrightarrow E_{el}^{e}(n)\,,\ \varphi_e(i,n)$
die Ionenkonfiguration bestimmt als Parameter $\{n\}$ die Lsg.

2.) für alle $E_{el}^{e}(n)$ kann man jetzt (ii) lösen.

3) sortieren nach interessanten Lösungen,
d.h. nach $V_{eff}^{ion} = V_{ion-ion} + E_{el}^{e}$ und
deren gebundenen Zuständen: Minima der Potentiallandschaft



- für hinreichend gute Minima können thermische Fluktionen den FK nicht destabilisieren
- kleine Oszillation d. Ionen um Ruhelage sind mgl.

e) <u>Entwicklg. von V_{eff}</u>

$$\frac{1}{2}\sum_{n,m} V_{eff}\left(\vec R_n - \vec R_m\right) \approx$$ / Taylorreihe bis 2. Ordnung nach kleinen Auslenkungen $\vec u_n$ /

$$\approx \frac{1}{2}\sum_{n,m} V_{eff}\left(\vec R_n^{\,0} - \vec R_m^{\,0}\right)$$ Ruhelage-energie

$$+ \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{n,m}\left(\vec u_n - \vec u_m\right)\cdot \vec\nabla_{R_n - R_m} V_{eff}\left(R_n - R_m\right)\Big|_{R_n^0 - R_m^0}}_{\text{verschwindet wg. Minimum}}$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{4}\sum_{n,m}\sum_{\alpha,\beta}\left(u_n^\alpha - u_m^\alpha\right)\left(u_n^\beta - u_m^\beta\right)\partial^\alpha_{R_n - R_m}\partial^\beta_{R_n - R_m} V_{eff}\left(\vec R_n - \vec R_m\right)\Big|_{\vec R_n^0 - \vec R_m^0}}_{\frac{1}{4}\sum_{n,m,\alpha,\beta} V^{\alpha\beta}_{nm}\left(u_n^\alpha - u_m^\alpha\right)\left(u_n^\beta - u_m^\beta\right)}$$

Koordinaten x, y, z

Wahl: $\phi^{\alpha\beta}_{nm} \equiv \delta_{nm}\sum_{m'} V^{\alpha\beta}_{nm'} - V^{\alpha\beta}_{nm}$

$$= \frac{1}{2}\sum_{n,m,\alpha,\beta} \phi^{\alpha\beta}_{nm}\, u_n^\alpha\, u_m^\beta$$

Auslenkung d. m-ten Ions in Richtung β (x, y, z)

Feder-Kraftkonstante (später)

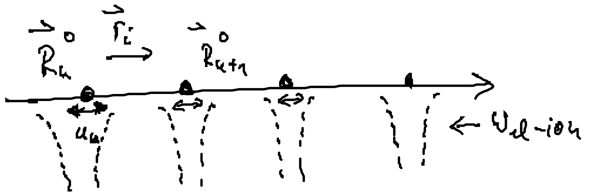
$$\boxed{H_{ion} = T_{ion} + V_{eff} = \underbrace{\sum_n \frac{\vec p_n^{\,2}}{2M_n}}_{\text{kinetisch}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{n,m} V\left(\vec R_n^{\,0} - \vec R_m^{\,0}\right)}_{\text{Coulombabstoßg.}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{n,m,\alpha,\beta}\phi^{\alpha\beta}_{nm}u_n^\alpha u_m^\beta}_{\text{Bewegg. in Minima}}}$$

f) Entwicklung v. $W_{el\text{-}ion}$ (i)

$$W_{el\text{-}ion} = \sum_{i,n} W_{el\text{-}ion}(\vec R_n - \vec r_i) \approx \left|\text{kleine Auslenkung } \vec u_n\right|$$

$$= \underbrace{\underbrace{\sum_{i,n} W_{el\text{-}ion}(\vec R_n^0 - \vec r_i)}_{\text{Bewegung der Elektronen } \vec r_i \text{ im starren Gitter der Ionen } \vec R_n^0}}_{W_{gitter} = \sum_i V_G(\vec r_i)} + \underbrace{\underbrace{\sum_{i,n} \vec u_n \cdot \nabla_{R_n} W_{el\text{-}ion}(\vec R_n - \vec r_i)\Big|_{\vec R_n^0}}_{\text{Bewegung der Elektronen unter Einfluß der Gitteroszillation}}}_{H_{el\text{-}ph}}$$

$$V_G(r) = \sum_n W_{el\text{-}ion}(\vec R_n^0 - \vec r)$$



(i) $$\underset{\substack{\text{kinet. E.}\\ \text{Elektron}}}{H_{el} = T_{el}} + \underset{\substack{\text{El-El}\\ \text{WW}}}{V_{Coul}} + \underset{\substack{\text{Bewegg.}\\ \text{im starren}\\ \text{Gitter}}}{W_{gitter}} + \underset{\substack{\text{Elektron-}\\ \text{Ionoszillations}\\ \text{WW}}}{H_{el\text{-}ph}}$$

2.4. Hamiltonfunktion d. Festkörpers und 2. Quantisierung

zerlegt in 2 Probleme: (i) Elektronen (ii) Ionen

a) Ionenproblem: (ii)

$$H_{ion} = \sum_n \frac{\vec{P}_n^2}{2m_n} + \frac{1}{2}\sum_{n,m} V_{ion-ion}(\vec{R}_n^0 - \vec{R}_m^0) + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{\substack{\alpha\beta\\ nm}} \phi_{nm}^{\alpha\beta}\, u_n^\alpha u_m^\beta}$$

quadratische Form kann diagonalisiert werden

2. Quantisierung $\longrightarrow$ $$\boxed{H_{ion} = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha \left(b_\alpha^+ b_\alpha + \frac{1}{2}\right)}$$

H_{ion} kann durch Diagonalisierung der quadratischen Form in ein nicht WW Bosonproblem umgeschrieben werden (später):
$\{\alpha\}$ Satz v. nicht-WW kollektiven Anregungen / Moden mit Frequenzen ω_α und Boseoperatoren b_α^+, b_α

$$u_n^\alpha = u_n^\alpha(b_\alpha, b_\alpha^+)$$

b) Elektronproblem (i):

$$H_{el} = T_{el} + V_{coul} + W_{el-ion}, \quad W_{el-ion} = W_{gitter} + H_{el-ph}$$

Elektron im Gitter:

$$H_0^g = T_{el} + W_{gitter} = \sum_i \left\{\frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V_G(\vec{r}_i)\right\}$$

2. Quantisierung $\longrightarrow$ $$\sum_{i,j} \langle i|\, \underbrace{H_0^g(\vec{r},\vec{p})}\, |j\rangle\, a_i^+ a_j$$

$$H_0^g = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_G(\vec{r}) \qquad \{|i\rangle\}$$ vollständiges System von Einteilchen-Wellenfunktionen

a_i, a_j sind fermionische Erzeuger / Vernichter mit QZ i

Coulomb-WW

Ladg. d. Elktr.

$$V_{Coul} = \frac{1}{2}\sum_{ij} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_{el}^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} \xrightarrow[\text{2. Quantisierg.}]{} \frac{1}{2}\sum_{ijkl} \langle i|\langle j|\, H_c(\vec{r},\vec{r}\,')\,|k\rangle|l\rangle \; a_i^+ a_j^+ a_l a_k$$

$$\text{mit } H_c = \frac{q_{el}^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}-\vec{r}\,'|}$$

Elktr-Phon-WW

$$H_{el-ph} = \sum_{i,n} \vec{u}_n \cdot \vec{\nabla}_{R_n}(\vec{R}_n-\vec{r}_i) \xrightarrow{2.Q} \sum_{i,j} \langle i|\, W_{el-ph}(\vec{r}, b_\alpha^{(+)})\,|j\rangle\, a_i^+ a_j$$

$$\vec{u}_n(b_\alpha, b_\alpha^+)$$

$$\text{mit } W_{el-ph}(\vec{r}, b_\alpha) = \sum_n \vec{u}_n \cdot \vec{\nabla}_{R_n} W_{el-ion}(\vec{R}_n-\vec{r})\Big|_{\vec{R}_n=\vec{R}_n^0}$$

Gesamthamiltonian:

$$H = \underset{①}{H_0^g} + \underset{③}{H_{ion}} + \underset{②}{V_{Coul}} + \underset{④}{H_{el-ph}} + \underset{⑤}{H_{WW}}\begin{pmatrix}\text{extern Felder} \\ +\vec{A}_{int}\end{pmatrix}$$

- H_0^g: Bewegg. der El im starren Gitter
- H_{ion}: Phonon-Hamilton
- V_{Coul}: El-El WW
- H_{el-ph}: El-Phonon WW

0) kurze Wiederholung zu Zuständen in 2. Quantisierg. Operatoren

(1+2) Elektrongas im starren Gitter: Blochelektronen, Plasmonen, Exzitonen

(3) kollektive Anregg. d. Ionsystems: Phononen

(1+3+4 +5) Elektron-Phonon-WW: Boltzmanngl.
Polaronen
Leitfähigkeit, Widerstand

(1+2+5) Elektron-Photon-WW: optische Eigenschaften: Exzitonen