

2.3. Born-Oppenheimer Näherung

Hamilton mit Coulomb-WW stellt guten Startpunkt für Entwicklung eines Eigenfunktionsystems dar

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

T : kinetisch V : potentielle (Coulomb) - Energie

Idee: Freiheitsgrade v. Ionen und Elektronen zu trennen,

weil: $m_{ion} \gg m_{el}$, Ionen sind träge i.V. Elektronen

(Hoffung: kleiner Parameter $1/m_{ion}$)

$$\text{Separationsansatz in: } H \psi(i, u) = E \psi(i, u)$$

$$i: \text{Elektronen, } u: \text{Ionen } \psi(i, u) = \varphi(i, u) \chi(u)$$

elektron. WF \leftarrow \rightarrow Ionen WF

Elektronen bewegen sich im langsamen Feld des Kerns:
in $\varphi(i, u)$ wird das Verhalten des Kerns eingelesen
"Born-Oppenheimer" Näherung

Ansatz einsetzen, Suche nach kleinen Parameter

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

Problem, denn wirkt auf beide φ, χ .

NR: $T_{kin} [\varphi \chi] = - \sum_k \frac{\hbar^2 \Delta_k^2}{2m_k} \varphi(i,u) \chi(u)$

$\nearrow k$ \uparrow
 Ionen \uparrow Ionenmasse

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

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

einsetzen in H ψ = E ψ

$$E\psi = \underbrace{[H_{el} \varphi]}_{\dots\dots\dots} \chi + \underbrace{T_{ion} [\varphi \chi]}_{\dots\dots\dots} + \underbrace{V_{ion} \varphi \chi}_{\dots\dots\dots} + \underbrace{W_{d-ion} \varphi \chi}_{\dots\dots\dots}$$

$$E\psi = \underbrace{[H_{el} \varphi(i,u)]}_{\dots\dots\dots} \chi(u) - \underbrace{\left[\sum_k \frac{\hbar^2 \Delta_k^2}{2m_k} \varphi(i,u) \right]}_{\dots\dots\dots} \chi(u) - 2 \underbrace{\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \vec{\nabla}_k \varphi(i,u) \cdot \vec{\nabla}_k \chi(u)}_{\dots\dots\dots}$$

$$- \underbrace{\left[\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k \chi(u) \right]}_{\dots\dots\dots} \varphi(i,u) + \sum_{k,j} \underbrace{W_{d-ion}(k_{ij})}_{\dots\dots\dots} \varphi(i,u) \chi(u)$$

$$\sum_{k,u} \underbrace{V_{ion}(k,u)}_{\dots\dots\dots} \varphi(i,u) \chi(u) = E \varphi(i,u) \chi(u)$$

Beweis :

a) bisher exakt, weiter verkomplizierte Bewegung
 Ziel aber gleich. f. χ, φ zu trennen

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

b) Näherg.: vernachlässige Term mit $\frac{1}{m_k} \hat{=} \dots +$ nur als kleine Terme, Später „Störperturbation“

$$\Downarrow [H_{el} \varphi] \chi + W_{el-ion} \varphi \chi + [H_{ion} \chi] \varphi = E \varphi \chi$$

mit χ teilen

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

$\hat{=}$ Gleichg. f. φ wenn $E_{el}(u)$ bekannt

es ergeben sich 2 Gleichungen:

$$(i) \underline{(T_{el} + V_{core} + W_{el-ion})} \varphi_e(i, u) = \underline{E_{el}^e(u)} \varphi_e(i, u)$$

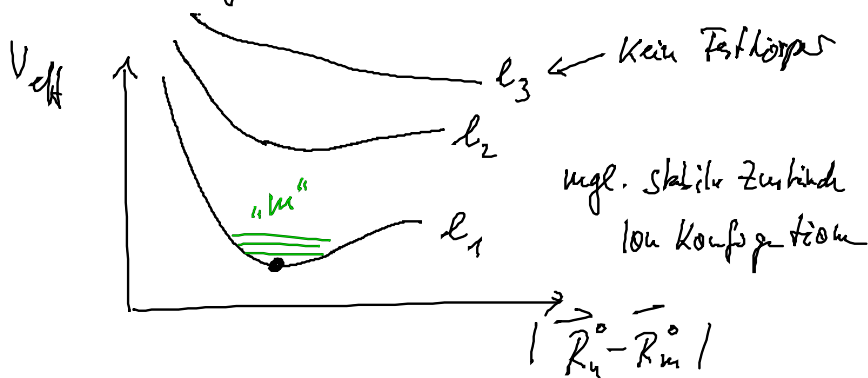
Eigenwertproblem f. Elektron (i) bei festgelegten Ionenkoordinaten (u)
 Quantenzahl d. elektronisch Problems $\{l\}$

$$(ii) [H_{ion} + E_{el}^e(u)] \chi_m^e(u) = E_m^e \chi_m^e(u)$$

Eigenwertproblem f. Ionenwellenfunktion $\chi(u)$ bei vorgegebener Elektronenergie $E_{el}^e(u)$ (modifiziert $V_{ion-ion}$)
 für festes l sind die Quantenzahlen der Ionen „ m “.

d) Lösung der Gleichungen

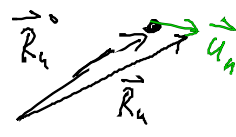
- 1) bei (i) : zunächst je. (i) auf Vorrat für alle mögl. Ionkonfiguration lösen $\rightarrow F_{el}^e(u), \varphi_e(i, u)$
die Ionkonfiguration bestimmt als Parameter $\{u\}$ die Lag.
- 2.) für alle $F_{el}^e(u)$ kann man jetzt (ii) lösen.
- 3) Sortieren nach interessanten Lösungen,
d.h. nach $V_{eff}^{ion} = V_{ion-ion} + F_{el}^e$ und
diese gefunden Zustände : Minima der Potentiallandschaft



- für hinreichend gute Minima können Permittivitätsfluktuationen der Fk nicht destabilisieren
- kleine Oszillation d. Ion um Ruhelage sind mögl.

e) Entwickl. von V_{eff}

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{\text{eff}}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \approx \left| \text{Taylorreihe bis 2. Ordnung, nach klein Auslenkung } \vec{u}_n \right|$$

$$\approx \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{\text{eff}}(\vec{R}_i^0 - \vec{R}_j^0) \quad \text{Zustandsenergie}$$


$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_i - \vec{R}_j} V_{\text{eff}}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \Big|_{\vec{R}_i^0 - \vec{R}_j^0}$$

verschwindet wg. Minimum

$$+ \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} (u_i^\alpha - u_j^\alpha) (u_i^\beta - u_j^\beta) \frac{\partial^\alpha}{\partial R_i - R_j} \frac{\partial^\beta}{\partial R_i - R_j} V_{\text{eff}}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \Big|_{\vec{R}_i^0 - \vec{R}_j^0}$$

↑
koordinat
 x, y, z

$$\frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} V_{ij}^{\alpha\beta} (u_i^\alpha - u_j^\alpha) (u_i^\beta - u_j^\beta)$$

↑

Wahl: $\phi_{ij}^{\alpha\beta} \equiv \delta_{ij} \sum_{\alpha,\beta} V_{ij}^{\alpha\beta} - V_{ij}$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta$$

↑ ↑

Auslenk. d. m-te Ions
in Richtg. β (x,y,z)

Feder-Kraftkonstante
(später)

$$H_{\text{ion}} = T_{\text{ion}} + V_{\text{eff}} = \underbrace{\sum_n \frac{\vec{p}_n^2}{2m_n}}_{\text{kinetisch}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} V(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}_{\text{Coulomb abh.}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta}_{\text{Beweg. in Minimum}}$$

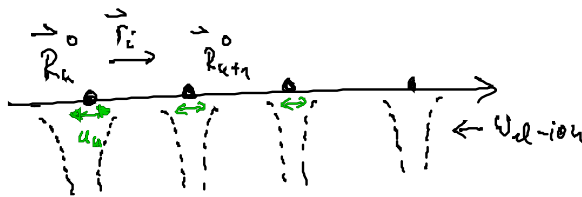
f) Entwicklung v. W_{el-ion} (i)

$$W_{el-ion} = \sum_{i,u} W_{el-ion} (\vec{R}_u - \vec{r}_i) \approx \left[\text{kleine Ausdehnung } \vec{u}_u \right]$$

$$= \underbrace{\sum_{i,u} W_{el-ion} (\vec{R}_u^0 - \vec{r}_i)}_{\substack{\text{Bewegung der Elektronen } \vec{r}_i \\ \text{im starren Gitter des Ions } \vec{R}_u^0}} + \underbrace{\sum_{i,u} \vec{u}_u \cdot \vec{P}_{R_u} W_{el-ion} (\vec{R}_u - \vec{r}_i)}_{\substack{\text{Bewegung der Ionen unter} \\ \text{Einfluß der Gitterschwingungen}}}$$

$$W_{gitter} = \sum_i V_G(\vec{r}_i) \quad \text{Hilf-ph}$$

$$V_G(\vec{r}) = \sum_u W_{el-ion} (\vec{R}_u - \vec{r})$$



(i) $H_{el} = T_{el} + V_{coul} + W_{gitter} + H_{el-ph}$

| | | | |
|-----------------------|-------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| kinet. E. Elektron | El-El WW | Bewegg. im starren Gitter | Elektron- ionoschwingung WW |
|-----------------------|-------------|---------------------------------|-----------------------------------|

2.4. Hamiltonfunktion d. Festkörpers und 2. Quantisierung

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

a) Ionenproblem: (ii)

$$H_{ion} = \sum_n \frac{\vec{p}_n^2}{2m_n} + \frac{1}{2} \sum_{i, n} V_{ion-ion}(\vec{r}_i - \vec{r}_n) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \mu\nu}} \phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta} u_n^\alpha u_m^\beta$$

2. Quantifizierung

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

quadratische Form kann diagonalisiert werden

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 Frequenz ω_{α} und Boseoperatoren $b_{\alpha}^{\dagger}, b_{\alpha}$
 $u_n^{\alpha} = u_n^{\alpha} (b_{\alpha}, b_{\alpha}^{\dagger})$

b) Elektronenproblem (i):

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

Elektron in 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. Quantifizierung:

$$\sum_{i,j} \langle i | H_0^g(\vec{r}_i, \vec{p}) | j \rangle a_i^{\dagger} a_j$$

$$H_0^g = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_G(\vec{r}) \quad \{ |i\rangle \}$$

$\{ |i\rangle \}$ vollständiges System von Einteil-Wellenfunktionen
 a_i, a_j sind fermionisch Erzeug-/Vernichtungsoperatoren mit $\{a_i, a_j\} = 0$

Coulomb-WW

$$V_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{el}^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \xrightarrow{\text{2. Ordng.}} \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle i| \langle j| H_c(\vec{r}_i, \vec{r}_j) |k\rangle |l\rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k$$

↖ Ladg. d. Elektron

$$\text{mit } H_c = \frac{q_{el}^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Elektron-Phonon-WW

$$H_{el-ph} = \sum_{ij} \vec{u}_i \cdot \vec{\nabla}_{R_i} (\vec{R}_i - \vec{r}_i) \xrightarrow{\text{2. Ordng.}} \sum_{ij} \langle i| W_{el-ph}(\vec{r}_i, \vec{b}_\alpha) |j\rangle a_i^\dagger a_j$$

↑
 $\vec{u}_i (b_{\alpha 1}, b_{\alpha}^\dagger)$

$$\text{mit } W_{el-ph}(\vec{r}_i, \vec{b}_\alpha) = \sum_{\alpha} \vec{u}_i \cdot \vec{\nabla}_{R_i} W_{el-ion}(\vec{R}_i - \vec{r}_i) \Big|_{\vec{R}_i = \vec{R}_i^0}$$

gesamt Hamiltonian:

$$H = H_0^{\text{el}} + H_{ion} + V_{\text{Coul}} + H_{el-ph} + H_{ion-ph} \quad \textcircled{5}$$

(extern. Felder + A_{int})

↓ ↓ ↓ ↓
 Bewegg. des El Phonon- El-El El-Phonon WW
 im starren Gitter Hamiltonian WW

o/ kurze Wiederholung zu Zuständen in 2. Ordng. Optiken

(1+2) Elektron gas im starren Gitter: Bloch-Elektronen, Plasmonen, Exzitonen

(3) kollektive Anregg. d. Ionsystems: Phononen

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

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