

II Born Oppenheimer Näherung (Fortsetzung)

Idee: Trennung Ionproblem und Elektronenproblem bei Hamilton

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion} + H_{ext}$$

Konkrete Anwendung der BO-Näherung:

1. Lösung des elektronischen Problems bei fixierter Position der Ionen:

$$(H_{el} + H_{el-ion}(R_{11}, \dots, R_{p,n})) \Psi_{R_{11}, \dots, R_{p,n}}(r_{11}, \dots, r_{p,n}) = E_{el,n} \Psi_{R_{11}, \dots, R_{p,n}}(r_{11}, \dots, r_{p,n})$$

↑
konstante Anzahl der Ionen

Nach der Lösung des elektronischen Problems, wird die Gesamtwellenfunktion angesetzt:

$$\Psi = \Psi_{R_{11}, \dots, R_{p,n}}(r_{11}, \dots, r_{p,n}) \underbrace{\Psi_n(R_{11}, \dots, R_{p,n})}_{\text{Kern Wellenfunkt.}}$$

Dies wird in das Gesamtproblem eingesetzt.

$$H \Psi = (H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion}) \Psi_n \Psi_n = \Psi_n E_{el,n} \Psi_n + \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ion}(R_i - R_j) \right) \Psi_n \Psi_n$$

$$\rightarrow \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{R_i} \Psi_{R_1, \dots, R_M}(x_1, \dots, x_M) \Psi_n(R_1, \dots, R_M)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ion}(R_i - R_j) \Psi \Psi_n$$

$\nabla_{R_i} \cdot \nabla_{R_i}$ Produktregel

$$\sum_i \Psi_n \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{R_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ion}(R_i - R_j) \right) \Psi_n(R_1, \dots, R_M)$$

$$+ \sum_i -\frac{\hbar^2}{M_i} (\nabla_{R_i} \Psi) \cdot (\nabla_{R_i} \Psi_n) + \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_i} \Psi_n \Delta_{R_i} \Psi_n$$

$$H \Psi = \Psi_n (E_{el,n} + H_{ion}) \Psi_n - \underbrace{\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} (\Psi_n \nabla_{R_i}^2 \Psi + 2(\nabla_{R_i} \Psi_n) \cdot \nabla_{R_i} \Psi)}_{\text{diabatischer Term}}$$

Es wird zunächst angenommen, dass nur ein kleiner Beitrag durch diesen Term entsteht und daher wird er vernachlässigt

Adiabatische Näherung
oder Born-Oppenheimer Näherung

$$\| \Rightarrow (H_{ion} + E_{el,n}(R_1, \dots, R_M)) \Psi_n = E \Psi_n$$

entkoppelte Gleichung für die Beschreibung der
der Bewegung der Ionen des Festkörpers

Bemerkung zur Born-Oppenheimer Näherung!

1) BO-Näherung ist Grundlage vieler Berechnungsverfahren
Typische Vorgehensweise

- Zunächst Position der Ionen vorgeben
- Elektronische Energie für das System
- Gesamt Energie berechnen, Gradient der Gesamtenergie
berechnen, Veränderung der Ionenpositionen in Richtung
niedrigerer Energie, oder stop falls Gradient ≈ 0

d) Gleichgewichtspositionen berechnen R_1^0, \dots, R_N^0

2) Born-Oppenheimer, ist z.B. ungeeignet um
Konfigurationsänderungen in Molekülen zu beschreiben.
Also z.B. dass Molekül bindungen in Abhängigkeit
vom Elektronenzustand sich auflösen oder
Molekül ändert seine Form.

3) Um doch eine Kombination von Elektrodynamik
und Ionen dynamik zu beschreiben, wird um die
Gleichgewichts-, (oder mittlere Position) entwickelt.

(Phonon, Gitterschwingung s. II
und Helv. \Rightarrow VI)

\Rightarrow Als nächste Lösung des elektronischen Problem!

III. Elektronische Zustände

III.1 Bloch'sche Theorem

Zur Translation R_n wird der
Translationsoperator T_n eingeführt.

$$T_n f(x) = f(x + R_n)$$

Das gleiche kann mit der Wellenfkt gemacht werden:

$$T_n \psi(x) = \psi(x + R_n) = \underbrace{e^{i\varphi}}_{\text{Phasenfaktor!}} \psi(x)$$

↪ Phasenfaktor! ($e^{i\varphi}$)

Denn die Wellenfkt ist in der Regel keine Abstrakte, daher müssen nur die Wahrscheinlichkeiten gleich bleiben

$|\psi(x)|^2$ und $|\psi(x + R_n)|^2$ invariant gegenüber Translation!

Der Hamilton Operator ist translationsinvariant

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

$$\text{Dabei ist } [H, T_n] = 0$$

Wir wissen dass H und T_n ein gemeinsames Eigenfunktionensystem haben!

Also gibt es ein System von Eigenfkt mit:

$$\left. \begin{aligned} H \psi_{l,k}(x) &= E_{l,k} \psi_{l,k}(x) \\ T_n \psi_{l,k}(x) &= e^{i\varphi} \psi_{l,k}(x) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{mit den} \\ \text{Quantenzahlen} \\ l \text{ und } k \end{array}$$

Da $e^{i\varphi}$ ein Phasenfaktor ist $\Rightarrow |e^{i\varphi}| = 1$

außerdem gilt: $e^{i\varphi} e^{i\psi} = e^{i(\varphi + \psi)}$ da $T_{n+m} = T_n T_m$ (Gruppenstruktur)

$$\Rightarrow e^{i\varphi} = e^{i(k \cdot R_n + \varphi)}$$

n beliebig

$$= e^{i(k \cdot R_n + \varphi)}$$

φ beliebig.

Wir können k auf das Gebiet der Brillouinzone des reziproken Gitters beschränken (meist Brillouinzone), durch geeignet Wahl von φ ! (reduziertes Zoneinstrom n).

Da k und $k + G$ äquivalent!

Daraus folgt

$$\| e^{ik \cdot R_n} \psi_{\lambda, k}(k) = \psi_{\lambda, k}(k + R_n) \|$$

Bloch-Theorem

$$\| \psi_{\lambda, k}(k) = \frac{e^{ik \cdot x}}{\sqrt{V}} u_{\lambda, k}(k) \|$$

Blochwellenfunk.

$V = L^3$ Volumen des Kristalls

Wege:

$$\psi_{\lambda, k}(k) = \psi_{\lambda, k}(k + R) = e^{ik \cdot R} \frac{e^{ik \cdot (x+R)}}{\sqrt{V}} u_{\lambda, k}(k+R) = \frac{e^{ik \cdot R}}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot x} u_{\lambda, k}(k)$$

$$\Rightarrow \| u_{\lambda, k}(k) = u_{\lambda, k}(k + R) \| \text{ gilt}$$

Wie kann man die Blochfunktion bestimmen?

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V_0(k)$$

$$H \psi_{\lambda, k}(k) = \left(\frac{p^2}{2m} + V_0(k) \right) \psi_{\lambda, k}(k) = E_{\lambda}(k) \psi_{\lambda, k}(k)$$

↳ mit dem:

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \psi_{\lambda, k}(k) &= \sum_j \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \frac{e^{ik \cdot x}}{\sqrt{V}} u_{\lambda, k}(k) \\ &= -k^2 \psi_{\lambda, k}(k) + 2i \sum_j k_j \frac{e^{ik \cdot x}}{\sqrt{V}} \frac{\partial u_{\lambda, k}}{\partial x_j} + \frac{e^{ik \cdot x}}{\sqrt{V}} \sum_j \frac{\partial^2 u_{\lambda, k}}{\partial x_j^2} \\ &= \frac{e^{ik \cdot x}}{\sqrt{V}} (\nabla + ik)^2 u_{\lambda, k}(k) \end{aligned}$$

$$\| \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla + ik)^2 + V_0(k) \right] u_{\lambda, k}(k) = E_{\lambda}(k) u_{\lambda, k}(k) \|$$

Die Wellenfkt sollten orthogonal sein:

$$\int_V d^3r \psi_{\lambda, k}^*(\mathbf{r}) \psi_{\lambda', k'}(\mathbf{r}) = \delta_{\lambda \lambda'} \delta_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}$$

\nearrow Bandindex \nwarrow Quasiimpuls

$$\|1\| = \frac{1}{V} \int_V d^3r |\psi_{\lambda, k}(\mathbf{r})|^2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{V} \int_V d^3r |\psi_{\lambda, k}(\mathbf{r})|^2 = 1$$

periodische Randbedingung

Trick um beliebige Form von Kristallen zu beschreiben,
falls Oberflächeneffekte keine Rolle spielen.

$$\psi_{\lambda, k}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi_{\lambda, k}(\mathbf{r})$$

\nearrow Forderung

Die ganzzahlige Anzahl der Elementarzellen des Kristalls
entlang einer Richtung.

Wegen: $\mathbf{k} \cdot (N_i \mathbf{a}_i) \stackrel{!}{=} 2\pi n$

folgt $\mathbf{k} \cdot N_i \mathbf{a}_i = 2\pi n$

\nearrow ganzzahl

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{a}_1 + k_2 \mathbf{a}_2 + k_3 \mathbf{a}_3$$

$$\Rightarrow \mathbf{k} = \frac{2\pi}{N} (n_1, n_2, n_3) \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

↳ List die Anzahl der möglichen \mathbf{k} Vektoren fest!