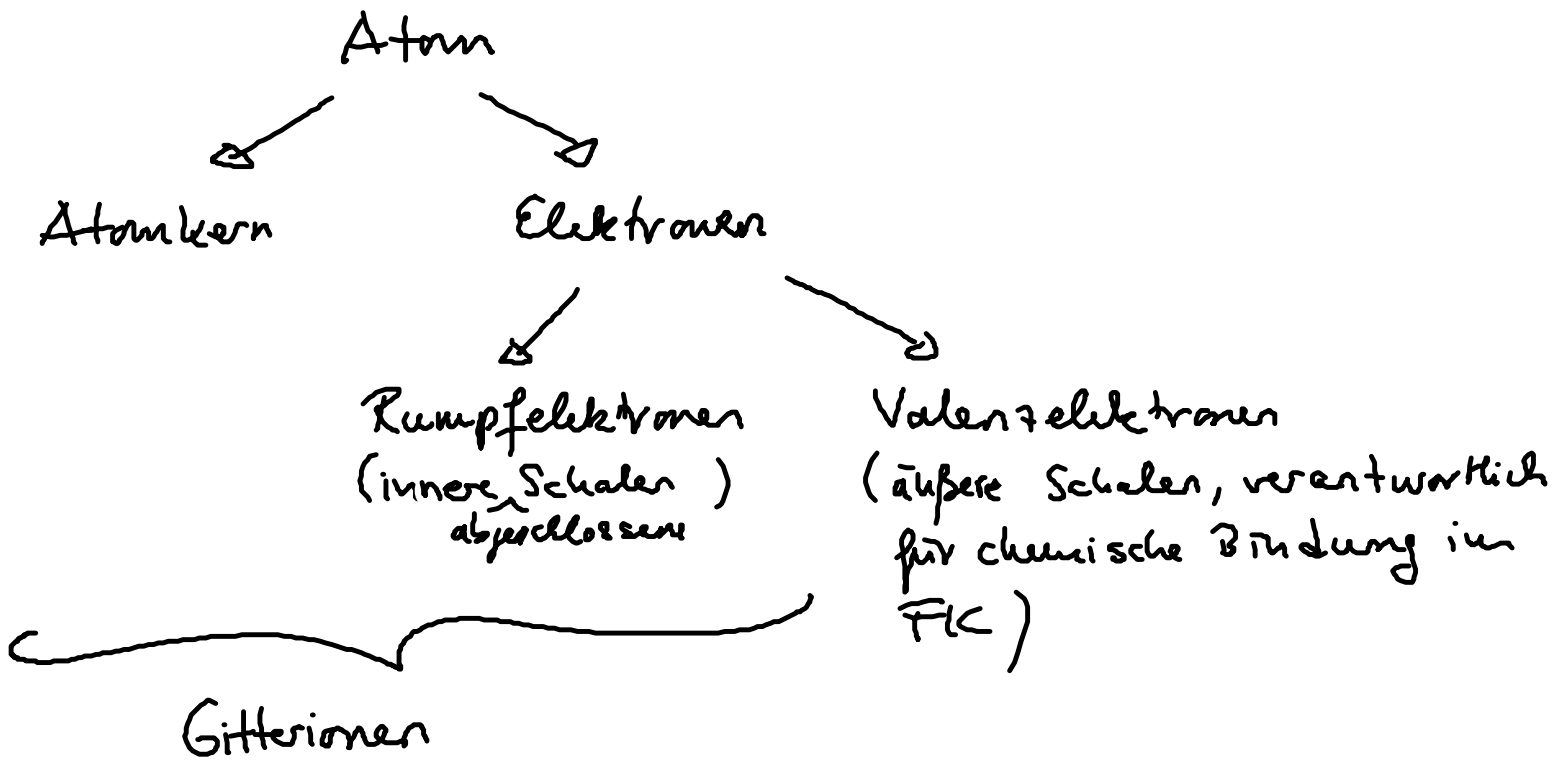


## II. Born-Oppenheimer Näherung (Adiabatische Näherung)

Entkopplung der Elektronen und Gitterdynamik

Festkörper  $\in$  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 der Schwingung  
auf das gesamte Gitter  
↓  
kollektive Ionenschwingungen  
Phononen  
(in erster Näherung  
WW-freie Bosonen)

Elektron-Phonon WW  
→ 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:

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

$N_e \hat{=}$  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 Atomkerne (ohne Rumpfelektronen)

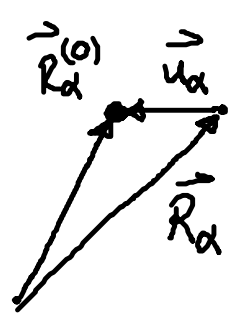
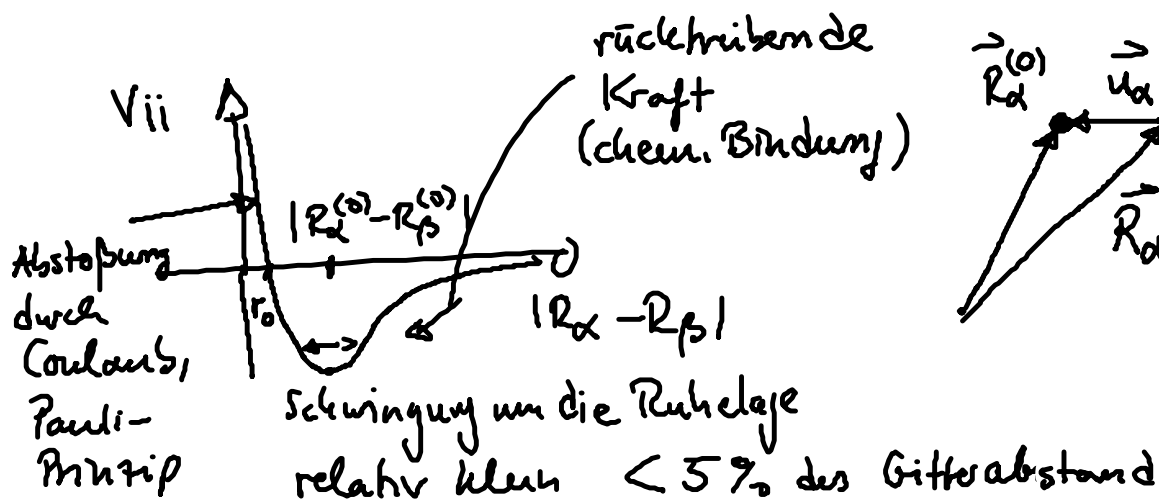
vorhanden:

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

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

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

$R_{\alpha\beta}^{(0)} = R_\alpha^{(0)} - R_\beta^{(0)}$   
 ↑  
 Coulomb-WW  
 zwischen ruhenden Ionenpaaren  $\hat{=}$  Bindungsenergie

↑  
 kartesische  
 Koordinaten  
 $n, m \hat{=} x, y, z$

$R_{\alpha\beta}^{(0)}$   
 }  
 $\phi_{\alpha\beta}^{nm}$

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  
→ Gitterverzerrungen

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

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 Iongitter

$$H = H_e + He^{(0)}$$

2) Beschreibung der Atomkernbewegung im homogenen "Elektronensee"

$$H = H_i$$

3) Störungstheoretische Behandlung der Elektron-Phonon-WW

$$H = He-p$$

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

$$H = H_0 + H_{i,kin} \\
 \text{''} \\
 H_{e,kin} + H_{e-e} + H_{e-i} + H_{i-i}$$

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  $N_e$   $vw$  Elektronen im  
 statischen Potential, das von  $N_i$  Atomkernen an fixierten Positionen  $R$   
 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  $R$  nach den  $\phi_\alpha^R(r)$  entwickeln

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

Ziel: Lösung des Gesamteigenwert-Problems

$$H \psi(r, R) = E \psi(r, R)$$

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

$$(H - E) \psi(r, R) = \sum_\alpha (H_0 + H_{i,kin} - E) \chi_\alpha(R) \phi_\alpha^R(r)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

erhält man eine Schrödinger-Gleichung nur für die Atomkerne, die sich im effektiven Potential  $\epsilon_{\beta}^R$  befinden [bestimmt durch die elektronischen Eigenenergien]

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

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

⇒ 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  $H_{e-r} \sim \frac{1}{|r-R_i|}$   
||  
 $\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}$

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 abgeschätzten kleinen Werte rechtfertigen störungstheoretische  
Behandlung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung