

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:

$$\left(H_{el} + H_{el-ion}(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_N) \right) \Psi_{R_1, \dots, R_N, n}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = E_{el, n} \Psi_{R_1, \dots, R_N, n}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$$

↑
konstante Anzahl der Ionen

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

$$\Psi = \Psi_{R_1, \dots, R_N, n}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) \underbrace{\Psi_n(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_N)}_{\text{Kern Wellenfunkt.}}$$

Dies wird in das Gesamtproblem eingesetzt.

$$H \Psi = \underbrace{(H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion})}_{E \Psi} \Psi_n \Psi_n$$
$$= \Psi_n E_{el, n} \Psi_n + \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2\mu_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ion}(\underline{R}_i - \underline{R}_j) \right) \Psi_n \Psi_n$$

$$\rightarrow \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{R_i} \Psi_{R_1, \dots, R_N}(x_1, \dots, x_N) \Psi_n(R_1, \dots, R_N) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ion}(R_i - R_j) \Psi \Psi_n$$

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

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

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

Adiabatische
Näherung
oder Born-Oppenheimer Näherung

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

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

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

- a) Zunächst Position der Ionen vorgeben
- b) Elektronische Energie für das System
- c) Gesamtenergie berechnen, Gradient der Gesamtenergie berechnen, Veränderung der Ionenposition in Richtung niedriger Energie, oder stop falls Gradient ≈ 0

↪ d) Gleichgewichtsposition 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 aufklappen oder Molekül ändert seine Form.

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

(Phonon, Gitterschwingung s. IV
und Hel.i. \Rightarrow VI)

\Rightarrow Als nächstes 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:

$$T_n \psi(k) = \psi(k + R_n) = \underbrace{t_n}_{\text{Phasenfaktor!}} \psi(k)$$

↳ Phasenfaktor! ($e^{i\varphi}$)

Denn die Wellenfkt ist in der Regel keine Observable, daher müssen nur die Wahrscheinlichkeiten stat bleiben

$|\psi(k)|^2$ und $|\psi(k + R_n)|^2$ invariabel gegenüber Translationen

Der Hamilton Operator ist Translationsinvariant

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

$$\text{Daher ist } \llbracket H, T_n \rrbracket = 0 \llbracket$$

Wir wissen dass H und T_n ein gemeinsames Eigenfunktionensystem haben!

Also gibt es ein System von Eigenfkt mit:

$$\left. \begin{aligned} H \psi_{l,k}(k) &= E_{l,k} \psi_{l,k}(k) \\ T_n \psi_{l,k}(k) &= t_{n,k} \psi_{l,k}(k) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{mit den} \\ \text{Quantenzahlen} \\ l \text{ und } k \end{array}$$

Da t_n ein Phasenfaktor ist $\Rightarrow |t_{n,k}| = 1$

außerdem gilt: $t_n t_m = t_{n+m}$ da $T_{n+m} = T_n T_m$ (Gruppeneigenschaft)

$$\Rightarrow t_n = e^{i(k \cdot R_n + \xi \cdot R_n)} \quad \begin{array}{l} n \text{ beliebig} \\ \xi \text{ beliebig} \end{array}$$

Wir können k auf das Gebiet der Einfeldzahl des reziproken Gitters beschränken (meist Brillouinzone), durch geeignete Wahl von ξ ! (reduziertes Zonenstern).

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

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

← Blochwellenfunktion.

$V = L^3$ Volumen des Kristalls

Wegen:

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

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

Wie kann man die Blochfunktion bestimmen?

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

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

↳ wir haben dann:

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

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

Die Wellenfkt sollten orthonormal sein:

$$\int_V d^3r \underbrace{\psi_{\lambda k}^*(\mathbf{r})}_{\text{Bundstrahl}} \underbrace{\psi_{\lambda' k'}(\mathbf{r})}_{\text{Quasiimpuls}} = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{kk'}$$

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

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

periodische Randbedingung

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

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

Die ganzzahlige Anzahl der Elementarzellen des Kristalls
entlang einer Richtung.

$$\text{Wegen: } \underbrace{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i)}_e \stackrel{!}{=} \underbrace{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}_e$$

$$\text{folgt } \mathbf{k} \cdot N_i \mathbf{a}_i = 2\pi M \quad \uparrow \text{ganzzahl}$$

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

$$\Rightarrow \mathbf{k} = \frac{2\pi}{N} (n, k, l) \quad n, k, l \in \mathbb{Z}$$

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