2 Entkopplung von Gitter- und Elektrondynamik

Für die allgemeine exakte Lösung des Festkörperproblems (im nichtrelativistischen Grenzfall) müssten wir die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r},\vec{R},t) = \hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R},t) = (\hat{H}_0 + \hat{H}_1)\Psi(\vec{r},\vec{R},t)$$

mit $\vec{r} \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_{N_E})$ und $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots, \vec{R}_N)$ lösen.

Hierbei hat der Hamilton-Operator (in SI-Einheiten) die Form:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^{\,2}}$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\sum_{i<j}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k<\ell}\frac{Z_k Z_\ell}{|\vec{R}_k - \vec{R}_\ell|} + \sum_{i=1}^{N_E}\sum_{k=1}^{N}\frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}\right]$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{k=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2M_k}\frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_k^{\,2}} \qquad \text{(Ionen-Bewegung)}$$

Notation: $\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \equiv \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} = \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,1}}, \frac{\partial}{\partial r_{i,2}}, \frac{\partial}{\partial r_{i,3}}\right)$ etc.

Beachte: selbst im Fall $Z_k = 1 \; \forall k$ wird die Symmetrie zwischen Elektronen und Ionen durch $\frac{m}{M_k} \lesssim \frac{1}{2000}$ gebrochen.

2.1 Born-Oppenheimer-Entwicklung

Um die Terme in H vergleichen zu können, gehen wir zu dimensionslosen Koordinaten über:

$$\vec{r}_i \equiv a_B \, \vec{\xi}_i \, ; \quad \vec{R}_k \equiv a_B \, \vec{\eta}_k \, ; \quad a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$$

Als Längenskala wird also der Bohr-Radius a_B verwendet.

Einsetzen liefert:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m a_B^2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \vec{\xi}^2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_B} \left[\sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{\xi}_i - \vec{\xi}_j|} + \dots \right]$$

Damit ergibt sich als Energieskala das Rydberg:

$$1 \, Ry = \frac{\hbar^2}{2 m_0 a_B^2} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B} \quad \left(= \frac{1}{2}\alpha^2 m_0 c^2 \right.$$

mit Feinstrukturkonstante $\left. \alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \right)$

Wir erhalten dimensionslose Hamilton-Operatoren:

$$\hat{h}_0 = -\sum_{i=1}^{N_E} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\xi}^2} + 2\left(\sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{\xi}_i - \vec{\xi}_j|} + \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\vec{\xi}_i - \vec{\eta}_k|} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{\eta}_k - \vec{\eta}_l|} \right)$$

$$\hat{h}_1 = -\sum_{k=1}^{N} \frac{m_0}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\eta}_k^2}$$

1) Wir untersuchen nun zunächst den Grenzfall $\frac{m_0}{M_k} \to 0$

$\rightsquigarrow$ zeitunabhängige SG $\quad \hat{H}_0 \phi_\beta(\vec{r}; \vec{R}) = E_\beta \, \phi_\beta(\vec{r}; \vec{R})$

Eigenfunktion; Variable; Parameter; Eigenwert, abgezählt d. β

bzw. skaliert $\boxed{\hat{h}_0 \phi_\beta(\vec{\xi}; \vec{\eta}) = \varepsilon_\beta \phi_\beta(\vec{\xi}; \vec{\eta}) \, ;}$ $\quad \varepsilon_\beta = E_\beta / 1Ry$

Wichtig: Die so definierten Eigenlösungen ϕ_β hängen zwar von den Ionenpositionen $\vec{\eta}$ ab, sind jedoch (ebenso wie die Eigenenergien ε_β unabhängig von m!)

2) Aufgrund von Vollständigkeit und Orthonormalität der Wellenfunktionen ϕ_β:

$$\sum_\beta \phi_\beta(\vec{\xi};\vec{\eta})\,\phi_\beta^*(\vec{\xi}';\vec{\eta}) = \delta(\vec{\xi}-\vec{\xi}'); \quad \int d\vec{\xi}\,\phi_\gamma^*(\vec{\xi};\vec{\eta})\phi_\beta(\vec{\xi};\vec{\eta}) = \delta_{\gamma\beta}$$

lässt sich die Lösung $\psi(\vec{\xi},\vec{\eta})$ des vollen Problems h_0+h_1 entwickeln:

$$\boxed{\psi(\vec{\xi},\vec{\eta}) = \sum_\beta \chi_\beta(\vec{\eta})\,\phi_\beta(\vec{\xi};\vec{\eta})}$$

Damit lautet die SG

$$0 = (\hat{h}-\varepsilon)\psi = (\hat{h}_0+\hat{h}_1-\varepsilon)\psi = \sum_\beta(\varepsilon_\beta+\hat{h}_1-\varepsilon)\chi_\beta\phi_\beta$$

Wir müssen jetzt also die Wirkung des Operators $\hat{h}_1$ auf das Produkt $\chi_\beta(\vec{\eta})\phi_\beta(\vec{\xi};\vec{\eta})$ berechnen

Wichtig: die Ableitungen in $\hat{h}_1$ wirken auch auf die parametrische Abhängigkeit in ϕ_β!

$$h_1\chi_\beta\phi_\beta = -\sum_a \frac{m}{M_a}\left(\frac{\partial^2\chi_\beta}{\partial\vec{\eta}_a^{\,2}} + 2\frac{\partial\chi_\beta}{\partial\vec{\eta}_a}\cdot\frac{\partial\phi_\beta}{\partial\vec{\eta}_a} + \frac{\partial^2\phi_\beta}{\partial\vec{\eta}_a^{\,2}}\right)$$

Einsetzen in die SG $\rightarrow$

$$0 = \sum_\beta\left[\phi_\beta(\varepsilon_\beta+\hat{h}_1-\varepsilon)\chi_\beta - \sum_a\frac{m_0}{M_a}\left(\frac{\partial^2\phi_\beta}{\partial\vec{\eta}_a^{\,2}}+2\frac{\partial\phi_\beta}{\partial\vec{\eta}_a}\right)\chi_\beta\right]$$

Multiplikation von links mit ϕ_γ^*, Integration über $\vec{\varphi}$ (d.h. Projektion auf ϕ_γ):

diagonal in elektr. Zuständen

$$\boxed{0 = (\varepsilon_\gamma + \hat{h}_1 - \varepsilon)\,\chi_\gamma + \sum_\beta \hat{A}_{\gamma\beta}\,\chi_\beta}$$

mit der Übergangsmatrix

$$\hat{A}_{\gamma\beta} = -\sum_{k=1}^{N} \frac{m_0}{M_k} \int d\vec{\varphi}\;\phi_\gamma^* \left(\frac{\partial^2 \phi_\beta}{\partial \vec{\eta}_k^2} + 2\,\frac{\partial \phi_\beta}{\partial \vec{\eta}_k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{\eta}_k} \right)$$

3) Vernachlässigung von $\hat{A}_{\gamma\beta} \rightsquigarrow$ Ionen-SG

$$\boxed{[\hat{h}_1 + \varepsilon_\gamma(\vec{\eta})]\,\chi_\gamma(\vec{\eta}) = \varepsilon\,\chi_\gamma(\vec{\eta})}$$

(Korrekturen später)

$\ast$

Die Eigenenergien ε_γ des elektronischen Problems treten also als effektive Potentialterme in den ionischen Problemen (eines pro elektr. Niveau) auf.

4) Quadratische Entwicklung um (i.A. indifferente) ion. Gleichgewichtslagen:

$$\varepsilon_\gamma(\vec{\eta}) = \varepsilon_\gamma(\vec{\eta}_0) + \frac{1}{2}(\vec{\eta}-\vec{\eta}_0)\,\frac{\partial^2 \varepsilon_\gamma}{\partial \vec{\eta}^2}(\vec{\eta}_0)\cdot(\vec{\eta}-\vec{\eta}_0) + \ldots$$

$\rightsquigarrow$ $\ast$ reduziert sich auf Nd-dimensionalen harm. Osz.:

$$\left[-\frac{m_0}{M}\sum_k \frac{M}{M_k}\frac{\partial^2}{\partial \vec{\eta}_k^2} + \frac{1}{2}(\vec{\eta}-\vec{\eta}_0)\,\frac{\partial^2 \varepsilon_\gamma}{\partial \vec{\eta}^2}(\vec{\eta}_0)\cdot(\vec{\eta}-\vec{\eta}_0)\right]\chi_\gamma$$

21

M = mittlere Ionenmasse

$= [\varepsilon - \varepsilon_\gamma(\vec{\eta}_0)]\, \chi_\gamma$

Nochmalige Reskalierung: $\chi_\gamma(\vec{\eta}) = \bar{\chi}_\gamma(\bar{\vec{\eta}})$; $\bar{\vec{\eta}} = \left(\frac{M}{m}\right)^{1/4} (\vec{\eta} - \vec{\eta}_0)$

Dabei ist $\bar{\chi}$ Lösung der SG

$$\left[-\sum_a \frac{M}{M_a} \frac{\partial^2}{\partial \bar{\vec{\eta}}_a^2} + \frac{1}{2} \bar{\vec{\eta}}\, \frac{\partial^2 \varepsilon_\gamma}{\partial \vec{\eta}^2}(\vec{\eta}_0) \cdot \bar{\vec{\eta}} \right] \bar{\chi}_\gamma = \bar{\varepsilon}\, \bar{\chi}_\gamma \quad **$$

$$\text{mit} \quad \varepsilon - \varepsilon_\gamma(\vec{\eta}_0) = \sqrt{\frac{m}{M}}\, \bar{\varepsilon}$$

Beachte: ** ist unabhängig von der el. Masse m!

$\rightarrow$ gleiches gilt für EV $\bar{\chi}_\gamma$ und EW $\bar{\varepsilon}$

$\Rightarrow$ ionische Energie

$$\boxed{\begin{aligned} \varepsilon - \varepsilon_\gamma(\vec{\eta}_0) &= \mathcal{O}\left(\left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}\right) \\ E - E_\gamma(\vec{R}_0) &\sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} Ry \end{aligned}}$$

Auslenkungen typisch $\vec{R} - \vec{R}_0 \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} a_B$

5) Abschätzung der Terme in $A_{\gamma\beta}$

$$\hat{A}_{\gamma\beta}\, \chi_\beta = -\frac{m_0}{M} \left(\sum_a \frac{M}{M_a} \int d\vec{\xi}\; \phi_\gamma^* \frac{\partial^2 \phi_\beta}{\partial \bar{\vec{\eta}}_a^2} \right) \bar{\chi}_\beta$$

$$-2 \left(\frac{m_0}{M}\right)^{3/4} \left(\sum_a \frac{M}{M_a} \int d\vec{\xi}\; \phi_\gamma^* \frac{\partial \phi}{\partial \bar{\eta}_a} \right) \frac{\partial \bar{\chi}_\beta}{\partial \bar{\vec{\eta}}_a}$$

Der 2. Term ist also $\mathcal{O}\left(\left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}\right)$ kleiner als ionische Energien, d.h. um einen Faktor 10; der 1. Term ist einen weiteren Faktor $\mathcal{O}\left(\left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}\right)$ kleiner.