

Адиабатическое приближение

Гамильтониан ТТ

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_i + V_{ee}(r, R) + V_{ii}(r, R) + V_{ei}(r, R)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad \text{- оператор кинетической энергии электронов}$$

$$\hat{T}_i = -\sum_J \frac{\hbar^2}{2M_J} \Delta_J \quad \text{- оператор кинетической энергии атомных остовов}$$

$$V_{ee}(r, R) = \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} \quad \text{- потенциальная энергия электрон-электронного взаимодействия}$$

$$V_{ii}(R) = \sum_{J < K} v(R_{JK}) \quad \text{- потенциальная энергия взаимодействия атомных остовов}$$

$$V_{ei}(r, R) = \sum_{i, J} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J) \quad \text{- потенциальная энергия взаимодействия электронов с атомными остовами}$$

Много частиц (много переменных в УШ) – необходимы приближения

$m/M \ll 1 \Rightarrow$ Воспользовавшись адиабатической теорией возмущения, ТТ можно разделить на тяжелую (атомные остовы) и легкую (электроны) подсистемы.

В нулевом приближении можно считать, что электронная подсистема успевает подстраиваться под мгновенное положение атомных остовов: решаем СУШ для электронов, считая ионы неподвижными.

Положения остовов R - параметры

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + V_{ee}(r) + V_{ei}(r, R) \right\} \varphi(r; R) = \varepsilon(R) \varphi(r, R)$$

1) Для каждой конфигурации подсистемы остовов определяем электронный спектр (терм) $\{\varepsilon_n(R)\}$ и базис $\{\varphi_n(r; R)\}$

2) Раскладываем волновую функцию стационарного состояния ТТ по базису

$$\Psi(r, R) = \sum_n \Phi_n(R) \varphi_n(r, R)$$

3) Подставляем разложение в СУШ для ТТ, умножаем на $\varphi_m^*(r, R)$ и интегрируем по r

$$\begin{aligned}
& \left\{ \hat{T}_i + V_{ii}(R) + \varepsilon_n(R) \right\} \Phi_n(R) + \\
& + \sum_m \left(-\frac{\hbar^2}{M_J} \right) \nabla_J \Phi_m(R) \cdot \int d\mathbf{r} \varphi_n^*(r, R) \nabla_J \varphi_m(R) + \\
& + \sum_m \left(-\frac{\hbar^2}{2M_J} \right) \Phi_m(R) \cdot \int d\mathbf{r} \varphi_n^*(r, R) \Delta_J \varphi_m(R) = E \Phi_n(R)
\end{aligned}$$

Нет макроскопических токов $\rightarrow \varphi$ можно выбрать вещественной

$$\int d\mathbf{r} \varphi^2 = 1 \Rightarrow \nabla_J \int d\mathbf{r} \varphi^2 = 2 \nabla_J \int d\mathbf{r} \varphi \nabla_J \varphi = 0$$

$$\sum_m \left(-\frac{\hbar^2}{2M_J} \right) \Phi_m(R) \cdot \int d\mathbf{r} \varphi_n^*(r, R) \Delta_J \varphi_m(R) = E \Phi_n(R)$$

- член неадиабатичности. Приводит к поправкам $\sim (m/M)1/4$. В нулевом порядке можно пренебречь.

$$\left\{ \hat{T}_i + V_{ii}(R) + \varepsilon_n(R) \right\} \Phi_n(R) = E \Phi_n(R)$$

СУШ => из решений можно сформировать базис => базис из стационарных состояний кристалла можно сформировать из произведений

$$\Psi(r, R) = \Phi(R) \varphi(r, R)$$

$\Phi(R)$ Можно рассматривать как волновую функцию системы остовов

Точная квантовомеханическая задача о поведении системы электронов и атомных остовов в адиабатическом приближении распадается на две более простые:

- 1) задачу о движении электронов в поле неподвижных ядер;
- 2) задачу о движении ядер в усредненном поле, создаваемом электронами.