

Über eine adiabatische Theorie*

B. Schapiro

Universität Tübingen, Institut für Theoretische Physik, Tübingen

Z. Naturforsch. **36a**, 516–518 (1981); eingegangen am 12. März 1981

An interacting electron-ion system is considered in the general non-adiabatic case. For the ions a set of exact coupled Schrödinger equations with an effective potential is obtained. The potential is expressed through the non-adiabatic terms of the traditional theory of adiabatic approximation.

Die Theorie der adiabatischen Näherung ergibt in vielen Fällen eine unbefriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. So ergibt z. B. die Berechnung des Gleichgewichtsabstandes zwischen den Wasserstoffkernen im Wasserstoffmolekül einen Fehler von $\sim 8\%$; für manche Aufgaben der Supraleitungstheorie ist die Theorie der adiabatischen Näherung überhaupt nicht anwendbar, da der Ordnungspараметer von dem Wechselwirkungspotential zwischen Elektronen nicht analytisch abhängig ist. Bei der Beschreibung der Dynamik des Elektronensextetts in aromatischen Kohlenwasserstoffen ist die Theorie der adiabatischen Näherung auch wenig nützlich, weil der „kleine“ Parameter $k = (1/6)^{1/4} \sim 0.64$ ist. Die Unzulänglichkeiten zeigen sich auch, wenn man die hochangeregten Ionenzustände berechnen will.

Da wir gerade auf die Untersuchung der Möglichkeit einer Elektronenpaarkorrelation der supraleitenden Art bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen zielen, benötigen wir eine Art der adiabatischen Theorie, die nicht als Störungstheorie aufgebaut ist. Im folgenden bringen wir den Abriss einer solchen Theorie, wobei für die Ionen ein System der gekoppelten exakten Schrödinger-Gleichungen abgeleitet wird, mit einem effektiven Potential, das durch nichtadiabatische Glieder der alten Theorie ausgedrückt wird (siehe (16)). Wir beschreiben das System von Elektronen und Ionen wie in der Theorie der adiabatischen Näherung [1, 2] üblich.

Sei $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ die Gesamtheit der Elektronenkoordinaten im Schwerpunkt-Bezugssystem, N die Zahl der Elektronen; $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ die Gesamtheit der Ionenkoordinaten, M die Zahl der Ionen.

* Finanziert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Reprint requests to Dr. B. Schapiro, Universität Regensburg, Institut für Festkörperphysik, 8400 Regensburg, West Germany.

0340-4811 / 81 / 0500-0516 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.

Der Hamilton-Operator des vollen Systems ist

$$\hat{H} = \hat{H}_I + \hat{H}_e + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1)$$

mit

$$\hat{H}_I = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2 M_k} \nabla_{R_k}^2 + \sum_{k \neq l} G(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l), \quad (2)$$

$$\hat{H}_e = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2 \mu_k} \nabla_{r_k}^2 + \sum_{k \neq l} U(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l), \quad (3)$$

wo M_k und μ_k die Massen der Ionen bzw. der Elektronen, G und U die potentiellen Energien der direkten Wechselwirkung von Ionen und Elektronen und V die Elektronionenwechselwirkung bedeuten. Die Schrödinger-Gleichung des gesamten Vielteilchenproblems ist

$$(\hat{H} - E_i) \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 0. \quad (4)$$

Die Schrödinger-Gleichung des Elektronenuntersystems bei fixierten, aber beliebigen Ionenkoordinaten \mathbf{R} lautet:

$$[\hat{H}_e + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - \varepsilon_m(\mathbf{R})] \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 0. \quad (5)$$

Es wird zunächst angenommen, daß wir das vollständige und orthonormierte Funktionssystem $\{\psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r})\}$ als Lösung der Gleichung (5) bei beliebigen fixierten \mathbf{R} finden können,

$$\sum_m \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}') \psi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}');$$
$$\int \psi_n^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{mn}. \quad (6)$$

Da die Eigenfunktionen $\Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ des Gesamtproblems (4) denselben Definitionsbereich wie die Eigenfunktionen $\psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ des Elektronenproblems (5) haben, entwickeln wir Ψ_i nach ψ_m ,

$$\Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_m \Phi_{im}(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (7)$$

Die Summe wird hier als Summe nach diskreten und als Integral nach kontinuierlichen Teilen des Spektrums ε_m verstanden.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Wenn man (7) in (4) einsetzt und (5) berücksichtigt, hat man wie üblich:

$$\sum_m \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) [\hat{H}_I + \varepsilon_m(\mathbf{R}) - E_i] \Phi_{im}(\mathbf{R}) - \sum_m \left\{ \sum_k \frac{\hbar^2}{2 M_k} [\nabla_{R_k}^2 \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r})] \Phi_{im}(\mathbf{R}) + \sum_k \frac{\hbar^2}{M_k} [\nabla_{R_k} \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r})] \nabla_{R_k} \Phi_{im}(\mathbf{R}) \right\} = 0. \quad (8)$$

Mit gleichem Recht wie in (7) können wir entwickeln:

$$\nabla_{R_k}^2 \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n a_{mn}^{(k)}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}); \quad (9)$$

$$\nabla_{R_k} \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n b_{mn}^{(k)}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}); \quad (10)$$

$$a_{mn}^{(k)}(\mathbf{R}) = \int \psi_n^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \nabla_{R_k}^2 \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad (11)$$

$$b_{mn}^{(k)}(\mathbf{R}) = \int \psi_n^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \nabla_{R_k} \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad (12)$$

$$a_{mn}^{(k)}(\mathbf{R}) = a_{nm}^{(k)*}(\mathbf{R}) - 2 \nabla_{R_k} b_{nm}^{(k)*}(\mathbf{R}); \quad (13)$$

$$b_{mn}^{(k)}(\mathbf{R}) = -b_{nm}^{(k)*}(\mathbf{R}). \quad (14)$$

Setzen wir (9) und (10) in (8) ein und tauschen die stummen Indizes $m \leftrightarrow n$ in den zwei letzten Summen von (8), so haben wir

$$\sum_m \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left\{ [\hat{H}_I + \varepsilon_m(\mathbf{R}) - E_i] \Phi_{im}(\mathbf{R}) - \sum_{k,n} \frac{\hbar^2}{2 M_k} [a_{nm}^{(k)}(\mathbf{R}) \Phi_{in}(\mathbf{R}) + 2 b_{nm}^{(k)}(\mathbf{R}) \nabla_{R_k} \Phi_{in}(\mathbf{R})] \right\} = 0. \quad (15)$$

Im linken Teil von (15) steht eine lineare Kombination des vollständigen Satzes von Vektoren $\psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, die linear unabhängig sind. Deswegen sind alle Koeffizienten $\{ \}$ gleich Null.

$$[\hat{H}_I + \varepsilon_m(\mathbf{R}) - E_i] \Phi_{im}(\mathbf{R}) - \sum_{k,n} \frac{\hbar^2}{2 M_k} [a_{nm}^{(k)}(\mathbf{R}) \Phi_{in}(\mathbf{R}) + 2 b_{nm}^{(k)}(\mathbf{R}) \nabla_{R_k} \Phi_{in}(\mathbf{R})] = 0. \quad (16)$$

Da wir noch keine Näherungen eingeführt haben, ist das Gleichungssystem (16) exakt. Um den Sinn der Funktionen $\Phi_{in}(\mathbf{R})$ zu deuten, führen wir die Matrixelemente ϱ_{ij} des Gesamtsystems ein

$$\varrho_{ij} = \int \Psi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (17)$$

Setzen wir (7) unter Berücksichtigung von (6) in (17) ein, so ergibt sich

$$\varrho_{ij} = \sum_n \varrho_{ij}^{(n)} \quad (18)$$

mit

$$\varrho_{ij}^{(n)} = \int \Phi_{jn}(\mathbf{R}) \Phi_{in}(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (19)$$

wo $\varrho_{ij}^{(n)}$ die Matrixelemente des Untersystems sind, die zu einem Elektronenterm n gehören. Die Norm der Funktionen $\Phi_{im}(\mathbf{R})$ soll aus der Bedingung

$$\sum_n \varrho_{ij}^{(n)} = \delta_{ij} \quad (20)$$

bestimmt werden. Die Funktionen $\Phi_{im}(\mathbf{R})$, die von allen Ionenkoordinaten abhängig sind, beschreiben stationäre gemischte Ionenzustände des Elektronenterms m .

Üblicherweise setzt man in der Theorie der adiabatischen Näherung $a_{nm}^{(k)}(\mathbf{R})$ und $b_{nm}^{(k)}(\mathbf{R})$ aus (11) und (12) zuerst gleich Null und untersucht den Rest der Gl. (8)

$$[\hat{H}_I + \varepsilon_m(\mathbf{R}) - E_i^0] \Phi_{im}^0(\mathbf{R}) = 0. \quad (21)$$

Hier bedeutet die Elektronenenergie ε_m eine potentielle Energie für die nullte Näherung der Ionenzustände. Nach Multiplikation mit $\psi_n^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ und Herausintegration von \mathbf{r} berücksichtigt man die übrigen Glieder von (8) mit Hilfe der Störungstheorie. Dieses Vorgehen ist aber nicht immer möglich, aber auch nicht nötig.

Wenn sich z. B. aus der Lösung der Gl. (5) ergibt, daß

$$\varepsilon_m(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \varepsilon(m), \quad (22)$$

dann verlieren die Funktionen $\Phi_{im}(\mathbf{R})$ aus (16) ihre Abhängigkeit vom Index des Elektronenterms m :

$$\Phi_{im}(\mathbf{R}) = \Phi_i(\mathbf{R}). \quad (23)$$

$$\left\{ \hat{H}_I + \varepsilon(\mathbf{R}) - \sum_{k,n} \frac{\hbar^2}{2 M_k} a_{nm}^{(k)}(\mathbf{R}) - [E_i - \varepsilon(m)] \right\} \Phi_i(\mathbf{R}) - \sum_{k,n} \frac{\hbar^2}{M_k} b_{nm}^{(k)}(\mathbf{R}) \nabla_{R_k} \Phi_i(\mathbf{R}) = 0. \quad (24)$$

Um das letzte Glied der Gl. (24) wegzutransformieren, suchen wir eine Lösung $\Phi_i(\mathbf{R})$ in der Form

$$\Phi_i(\mathbf{R}) = f(\mathbf{R}) \varphi_i(\mathbf{R}), \quad (25)$$

mit $\varphi_i(\mathbf{R})$ als einer neuen unbekannten Funktion

und setzen (25) in (24) ein mit der Forderung, daß die Summe der Koeffizienten bei $\nabla_{R_k} \varphi_i$ gleich Null sein soll. Das ergibt die folgende Gleichung für $f(\mathbf{R})$:

$$\nabla_{R_k} f(\mathbf{R}) + f(\mathbf{R}) \sum_n \mathbf{b}_{nm}^{(k)}(\mathbf{R}) = 0 \quad (26)$$

und eine Schrödinger-Gleichung für $\varphi_i(\mathbf{R})$:

$$\left\{ \hat{H}_I + \varepsilon(\mathbf{R}) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,n} \frac{1}{M_k} \int \nabla_{R_k} \psi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right. \\ \cdot \nabla_{R_k} \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{n,p} \frac{1}{M_k} \mathbf{b}_{nm}^{(k)}(\mathbf{R}) \mathbf{b}_{pm}^{(k)}(\mathbf{R}) \\ \left. - [E_i - \varepsilon(m)] \right\} \varphi_i(\mathbf{R}) = 0. \quad (27)$$

Eine Lösung der Gl. (26) ist

$$f(\mathbf{R}) = \prod_k \exp \left\{ - \sum_{n \text{ const}}^{\mathbf{R}_k} \int \mathbf{b}_{nm}^{(k)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{k-1}, \right. \\ \left. \xi, \mathbf{R}_{k+1}, \dots) d\xi \right\}. \quad (28)$$

Wenn die Koordinaten der Gleichgewichtspositionen der Ionen \mathbf{R}^0 als Konstante in (28) gewählt werden, dann ist der Exponent proportional der Veränderung der adiabatischen Invariante der Ionen bei der Abweichung von ihren Gleichgewichtspositionen

$$\int_{\mathbf{R}_k^0}^{\mathbf{R}_k} \mathbf{b}_{nm}^{(k)}(\mathbf{R}_1, \dots, \xi, \dots) d\xi \\ = - \frac{2\pi i}{\hbar} \langle \psi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \Delta I^k | \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}}. \quad (29)$$

Wenn die Entkopplung (22) möglich ist, ist die Gl. (27) exakt. Man kann sie auch für hochangeregte Ionenzustände des Elektron-Ionensystems lösen.

Eine Berechnung des Wasserstoffmoleküls auf der Basis der vorgeschlagenen Theorie wird in einer späteren Arbeit durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. G. Krasko und Herrn Prof. F. Wahl für interessante Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. L. Levitin.

[1] M. Born u. J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).

[2] J. M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford, Clarendon Press, London 1960.