

### Adiabatinis artėjimas

Hamiltono (Hamilton) funkcija klasikinėje mechanikoje užrašoma taip:

$H = \text{kinetinė energija} + \text{potencinė energija}$

Elektronų ir branduolių sistemai tai galima užrašyti šitaip:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{R}) + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (3.1)$$

$\mathbf{r}$  ir  $\mathbf{p}$  tai visų elektronų koordinatės ir impulsai,  $\mathbf{R}$  ir  $\mathbf{P}$  atitinkami dydžiai branduoliams,  $V(\mathbf{r})$  – elektronų sąveikos energija,  $U(\mathbf{R})$  – branduolių tarpusavio sąveikos energija,  $U(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  – branduolių sąveikos su elektronais energija. Iš tikro reikėtų rašyti

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \rightarrow \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2, \quad (3.2)$$

$$V(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1,2 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.3)$$

čia  $N$  – elektronų skaičius bandinyje. Atitinkamus dydžius analogiškai reikėtų užrašyti ir branduoliams, turint galvoje, kad skirtingų branduolių masės gali būti skirtingos (t.y. jos priklausys nuo sumavimo indekso ir stovės po sumos ženklų). Bet mes naudosimės supaprastintu (1) pavidalo hamiltonianu, nes jis pilnai perteikia problemos esmę neužgriozdindamas formulių indeksais ir sumomis. Be to galima laikyti, kad (1) formulėje  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ , t.y.  $\mathbf{r}$  ir analogiškai kiti kintamieji prabėga reikšmių aibę.

Jei įskaitytume elektronų sąveiką su išoriniu lauku, tai reikėtų pridėti prie hamiltoniano dar tokį narį (mes to bent šiame skyrelyje nedarysime)

$$H_{\text{int}} = -e\mathbf{E}\mathbf{r} = -e\mathbf{E} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \quad (3.4)$$

Kvantinėje mechanikoje Hamiltono operatorius  $H$  gaunamas klasikinėje Hamiltono funkcijoje visus impulsus pakeičiant operatoriais pagal šią schemą

$$\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \quad (3.5)$$

Taigi mikroskopinis kieto kūno hamiltonianas bus toks

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U(\mathbf{R}) \quad (3.6)$$

Norėdami gauti stacionarias būsenas, sprendžiame Šredingerio (E. Schrödinger) lygtį

$$(H - E_{\mu})\psi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (3.7)$$

Uždavinys yra labai sudėtingas ir neišsprendžiamas, bet jame yra mažas parametras  $\frac{m}{M}$  leidžiantis supaprastinti analizę. Laisvo elektrono ir protono masių santykis  $\frac{m_e}{M_p} = \frac{1}{1836} \approx 5 \cdot 10^{-4}$ , o silicio atomui (14 protonų ir 14 neutronų) vieno elektrono ir branduolio  $\frac{m}{M} \approx 10^{-5}$ . Ir iš tikro jei  $M \rightarrow \infty$ , tai galima galvoti, kad nieko nepakenksime išmesdami narį  $-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2$  iš lygties (7) su hamiltonianu (6). Imkime taip ir padarykime. Tada gausime kitą hamiltonianą

$$H_a = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U(\mathbf{R}) \quad (3.8)$$

Ir turėsime kitą lygtį stacionarioms būsenoms skaičiuoti

$$(H_a - \varepsilon_n) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (3.9)$$

Šioje lygtyje tikras kintamasis yra  $\mathbf{r}$  – elektronų koordinatės. Kitas kintamasis  $\mathbf{R}$  – branduolių koordinatės – čia įeina tik kaip parametras. Šį parametą reikia parinkti ir nuo jo priklausys sprendinys. Vienas iš būdų yra naudoti eksperimentines vertes. Vėliau pakalbėsime kaip jis parenkamas.

Jei pažymėsime

$$\varepsilon_n^e(\mathbf{R}) = \varepsilon_n - U(\mathbf{R}), \quad (3.10)$$

tai gausime tokią lygtį

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \varepsilon_n^e(\mathbf{R}) \right] \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (3.11)$$

Tai lygtis elektronams, kurių tiek banginė funkcija  $\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , tiek spektras  $\varepsilon_n^e(\mathbf{R})$  priklauso nuo  $\mathbf{R}$ . Galima sakyti, kad tai Šredingerio lygtis elektronams branduolių lauke, kai branduoliai nejuda stovėdami padėtyse  $\mathbf{R}$ . Jei šį uždavinį išsprestume, tai kieto kūno energija šiame artutinyje būtų

$$\varepsilon_n = \varepsilon_n^e(\mathbf{R}) + U(\mathbf{R}) \quad (3.12)$$

Taigi kieto kūno energija susideda iš branduolių kuloninės sąveikos energijos ir elektronų posistemės energijos, kuri stabilizuoja branduolių stūmos jėgas. Funkcija (12) yra labai sudėtinga, bet ją jau imanoma analizuoti. Ji priklauso nuo  $\mathbf{R}$ , t.y.  $\varepsilon_n = \varepsilon_n(\mathbf{R})$  ir turi turėti bent vieną minimumą, nes sistema pusiausvyroje būsenoje turi mažiausią energiją. Minimumas bus tokiaime taške  $\mathbf{R}=\mathbf{R}_0$ , kur traukos ir stūmos jėgos tarp atomų ar molekulių išsibalansuoja.

Grįžkime prie pradinio uždavinio. Pačioje pradžioje mes išmetėme narį  $-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2$  – branduolių kinetinę energiją ir gavome lygtį elektronams nejudančių branduolių lauke. Iš tikro, kristalą sužadinus arba esant nenulinei temperatūrai, branduoliai svyruoja apie pusiausvyros padėtis.

Galų gale net ir kristalo nesužadinius yra nuliniai branduolių svyravimai. Taigi bandysime išmestąjį narį įskaityti.

Pradėkime nuo to, kad pastebėsime, jog sunkūs branduoliai juda daug lėčiau negu elektronai ir jaučia tik vidutinį elektronų sukurtą lauką. Tai reiškia, kad branduolių banginė funkcija turėtų silpnai priklausyti nuo elektronų koordinacių. Vis dėlto kažkokia priklausomybė yra. Tad užrašykime pilno uždavinio banginės funkcijos išraišką, kaip skleidinį pilna elektroninių funkcijų  $\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  baze, t.y.

$$\psi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \Phi_{\mu n}(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.13)$$

kur sumavimas pagal  $n$  suprantamas apibendrinta prasme, t.y. kaip sumavimas diskretiniame spektre ir integravimas tolydiniame. Skleidimo koeficientai  $\Phi_{\mu n}(\mathbf{R})$  tai mūsų jieškos branduolių banginės funkcijos.

Statykime (13) išraišką į pradinę Šredingerio lygtį

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + U(\mathbf{R}) - E_\mu \right] \sum_n \Phi_{\mu n}(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (3.14)$$

Toliau pasinaudokime tuo, kad dalį uždavinio jau “išsprendėme”, t.y. turime lygybę (11). Tada gausime tokią lygtį

$$\sum_n \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \varepsilon_n(\mathbf{R}) - E_\mu \right] \Phi_{\mu n}(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (3.15)$$

Dabar prisiminkime, kad  $\nabla_{\mathbf{R}}^2$  yra antros eilės diferencialinis operatorius, t.y.  $\nabla_{\mathbf{R}}^2 = \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}}$ , taigi teks naudotis funkcijų sandaugos diferenciovimo taisykle. Užrašykime praleisdami indeksus ir argumentus

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi \varphi &= \nabla_{\mathbf{R}} \left[ \Phi \nabla_{\mathbf{R}} \varphi + \varphi \nabla_{\mathbf{R}} \Phi \right] = \\ &= \Phi \nabla_{\mathbf{R}}^2 \varphi + 2 \left[ \nabla_{\mathbf{R}} \varphi \right] \cdot \left[ \nabla_{\mathbf{R}} \Phi \right] + \varphi \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi \end{aligned} \quad (3.16)$$

Mūsų lygtis tampa tokia

$$\begin{aligned} \sum_n \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \varepsilon_n(\mathbf{R}) - E_\mu \right] \Phi_{\mu n}(\mathbf{R}) = \\ = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_n \left[ \Phi_{\mu n}(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + 2 \left( \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \cdot \left( \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_{\mu n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \right] \end{aligned} \quad (3.17)$$

Tegul mūsų elektroninės funkcijos yra ortonormuotos (taip bus jei neturėsime spektro išsigimimo, bet ir esant išsigimimui funkcijas galima ortogonalizuoti), t.y.  $\int \varphi_m^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \delta_{n,m}$ , tada

lygtį (17) dauginame iš kompleksiškaai sujungtinės funkcijos  $\varphi_m^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  ir integruokime elektroninių kintamųjų atžvilgiu. Gausime lygtį

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \varepsilon_m(\mathbf{R}) - E_\mu \right] \Phi_{\mu m}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{n}} \Lambda_{m,n}(\mathbf{R}) \Phi_{\mu n}(\mathbf{R}), \quad (3.18)$$

kur operatorius  $\Lambda_{m,n}$  (pusiau diferencialinis, pusiau daugybos) užrašomas taip

$$\Lambda_{m,n}(\mathbf{R}) = \frac{\hbar^2}{2M} \left[ \int \varphi_m^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} + 2 \int \varphi_m^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \right] \quad (3.19)$$

Lygtys (18) ir (11) yra ekvivalentiškas pradinės lygties užrašymas ir jei mokėtume jas spresti, gautume tikslų sprendinį. Operatorius (19) vadinamas neadiabatiškumo operatoriumi. Galima parodyti, kad jis proporcingas  $(m/M)^{1/2}$  (kiti rašo  $(m/M)^{1/4}$ ), tad dažnai būna mažas. Paprastai jis prilyginamas nuliui ir toks artūnimas vadinamas adiabatinium arba Borno (M. Born) ir Openheimerio (R. Oppenheimer) metodu. Tada gausime Šredingerio lygtį dėl adiabatinio artūnimo funkcijos  $\bar{\Phi}_{\mu m}(\mathbf{R})$  (tai galima laikyti nuliniu artėjimu tiksliai funkcijai  $\Phi_{\mu m}(\mathbf{R})$ )

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \varepsilon_m(\mathbf{R}) - \bar{E}_\mu \right] \bar{\Phi}_{\mu m}(\mathbf{R}) = 0 \quad (3.20)$$

čia branduolių potencinę energiją sudaro elektronų posistemės energija ir branduolių kuloninė sąveika  $\varepsilon_n(\mathbf{R}) = \varepsilon_n^e(\mathbf{R}) + U(\mathbf{R})$ . Vėliau kituose skyriuose nagrinėdami branduolių svyravimus ją žymėsime viena raide  $U(\mathbf{R})$  neįvesdami elektroninių lygmenų numeracijos.

Matome, kad turime lygtį, aprašančią branduolių svyravimus potenciale  $\varepsilon_m(\mathbf{R})$ . Ir turėsime tiek potencialų, kiek bus galimų elektroninių konfigūracijų, t.y. kiekvienai konfigūracijai turėsime spresti naują lygtį. Iš to seka, kad mūsų indeksas  $\mu$  iš tikro skyla į du – elektroninio lygmens indeksą  $\mathbf{n}$  ir svyravimų indeksą  $\nu$ . Taigi mūsų funkciją pakeitus  $\Phi_{\mu m} \rightarrow \Phi_{\mathbf{n}m}^\nu$  (indeksą keičiame ir energijai  $E_\mu \rightarrow E_n^\nu$ ) nuliniame artėjime ji taps tokia

$$\bar{\Phi}_{\mathbf{n}m}^\nu(\mathbf{R}) = \bar{\Phi}_{\mathbf{n}}^\nu \delta_{\mathbf{n},m} \quad (3.21)$$

O viso kristalo banginė funkcija (13) adiabatiniam artėjime taps tokia (pakeitus  $\mu \rightarrow \mathbf{n}\nu$ )

$$\psi_{\mathbf{n}\nu}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \bar{\Phi}_{\mathbf{n}}^\nu(\mathbf{R}) \varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.22)$$

t.y. elektronų ir branduolių posistemės tampa lyg ir nepriklausomos, nes sistemos sudėtos iš nepriklausomų posistemių banginė funkcija bus lygi posistemių banginių funkcijų sandaugai.

Mūsų pradinis uždavinys suskilo į du: pradžioje sprendžiame Šredingerio lygtį elektronams, kai branduoliai nejuda ir gautus energijos lygmenis naudojame kaip potencialą branduolių svyravimams nagrinėti.

Toliau reikėtų įvertinti adiabatino artutinumo tinkamumą. Perrašykime (18) naudodamiesi funkcijomis  $\Phi_{nm}^v$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \varepsilon_m(\mathbf{R}) - E_n^v \right] \Phi_{nm}^v(\mathbf{R}) = \sum_{m'} \Lambda_{m,m'}(\mathbf{R}) \Phi_{nm'}^v(\mathbf{R}) \quad (3.23)$$

Pradžioje įvertinsime operatoriaus  $\Lambda$  dydį grubiai. Tam dauginkime (23) iš branduolių kompleksiskai sujungtinių banginių funkcijų  $\Phi_n^{*v}$ . Dar daugiau, vietoje jų naudokime nulinio artutinumo (adiabatines) funkcijas  $\overline{\Phi}_n^v$ . Integruokime pagal branduolių koordinates. Gausime kristalo vidutinės energijos įvertinimą

$$\begin{aligned} E_n^v &= \int \overline{\Phi}_n^{*v} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \right] \overline{\Phi}_n^v d\mathbf{R} + \int \overline{\Phi}_n^{*v} \varepsilon_n(\mathbf{R}) \overline{\Phi}_n^v d\mathbf{R} - \int \overline{\Phi}_n^{*v} \Lambda_{n,n} \overline{\Phi}_n^v d\mathbf{R} = \\ &= \langle T_B \rangle + \langle V_B \rangle - \Lambda \end{aligned} \quad (3.24)$$

Neadiabatškumo narys  $\Lambda$  susideda iš dviejų dalių  $\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2$ ,  $\langle T_B \rangle$  ir  $\langle V_B \rangle$  – branduolių posistemės vidutinės kinetinė ir potencinė energijos. Pastarosios pagal virialo teoremą yra lygios. Norint suskaičiuoti  $\Lambda$ , reikia žinoti kaip elektroninės funkcijos  $\varphi$  priklauso nuo elektronų ir branduolių koordinačių  $\mathbf{r}$  ir  $\mathbf{R}$ . Jei elektronai kristale būtų laisvi, tai jų banginės funkcijos nepriklausytų nuo branduolių koordinačių ir tada  $\Lambda = \Lambda_1 = \Lambda_2 = 0$ . Taigi adiabatinis artėjimas būtų visiškai tikslus.

Dabar tarkime, kad elektronai stipriai surišti su branduoliais. Tada elektronų bangines funkcijas galima išreikšti atominių banginių funkcijų kombinacija. Jei nesiskaitysime su elektronų tarpusavio sąveika, tai  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  bus tiesiog atominių funkcijų  $\varphi_A$  sandauga. Atominės banginės funkcijos priklauso tik nuo koordinačių skirtumo  $\rho_{i\alpha} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha$  ( $i$  čia žymi elektronus,  $\alpha$  – branduolius). Taigi  $\nabla_{\mathbf{R}} \varphi_A = -\nabla_{\mathbf{r}} \varphi_A$  (gaunama iš  $\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{R}} = \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{R}} = -\frac{\partial \varphi}{\partial \rho}$  ir  $\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial \varphi}{\partial \rho}$ ).

Taigi

$$\Lambda_1 = \frac{\hbar^2}{2M} \int \varphi_A^* \nabla_{\mathbf{R}}^2 \varphi_A d\mathbf{r} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{m}{M} \int \varphi_A^* \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_A d\mathbf{r} = -\frac{m}{M} \langle T_{el} \rangle \quad (3.25)$$

Statistinė fizika sako, kad sistemai esant termodinaminėje pusiausvyroje energija per jos laisvės laipsnius pasiskirsto vienodai ir nepriklauso nuo masės (bet priklauso nuo temperatūros). Taigi galime užrašyti keletą sąryšių

$$\langle T_{el} \rangle \approx \langle T_B \rangle \text{ arba } \frac{p_{el}^2}{2m} \approx \frac{P_B^2}{2M} \text{ arba } p_{el} \approx P_B \sqrt{\frac{m}{M}} \quad (3.26)$$

Tada (25) formulė tampa tokia

$$\Lambda_1 \approx -\frac{m}{M} \langle T_B \rangle \quad (3.27)$$

Antro neadiabatiškumo nario įvertinimas būtų toks

$$\begin{aligned} \Lambda_2 &= 2 \frac{\hbar^2}{2M} \int \varphi_A^* \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_A d\mathbf{r} \cdot \int \Phi^* \nabla_{\mathbf{R}} \Phi d\mathbf{R} = -\frac{\hbar^2}{M} \int \varphi_A^* \nabla_{\mathbf{r}} \varphi_A d\mathbf{r} \cdot \int \Phi^* \nabla_{\mathbf{R}} \Phi d\mathbf{R} = \\ &= \frac{1}{M} \langle \mathbf{p}_{el} \rangle \langle \mathbf{P}_B \rangle \approx \frac{2}{2M} \cdot P_B^2 \cdot \sqrt{\frac{m}{M}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{m}{M}} \cdot \langle T_B \rangle \end{aligned} \quad (3.28)$$

Taigi adiabatines pataisos yra maždaug eilės  $\left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ . Bet tai tik įvertinimas, kuris gali konkrečiu atveju ir negaloti. Norint tiksliau įvertinti pataisų dydį, reikia užrašyti jas trikdžių (pertubacijų) teorijos pavidale.

Trikdžių teoriją geriausia vystyti algebrinių, o ne diferencialinių lygčių pavidale. Tam (23) lygtį iš kairės pusės dauginkime iš nulinio (adiabatinio) artutinumo branduolių funkcijos ir integruokime pagal branduolių koordinates

$$\int \overline{\Phi}_m^{*v'} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \varepsilon_m(\mathbf{R}) - E_n^v \right] \Phi_{nm}^v(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \sum_{m'} \int \overline{\Phi}_m^{*v'}(\mathbf{R}) \Lambda_{m,m'} \Phi_{nm'}^v(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (3.29)$$

Toliau pasinaudokime šios išraiškos kairės pusės operatoriaus ermitiškumu

$$\left( \overline{E}_m^{v'} - E_n^v \right) \int \overline{\Phi}_m^{*v'}(\mathbf{R}) \Phi_{nm}^v(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \sum_{m'} \int \overline{\Phi}_m^{*v'}(\mathbf{R}) \Lambda_{mm'} \Phi_{nm'}^v(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (3.30)$$

Atrodytų, kad šioje formulėje integralas integruojant branduolių adiabatines  $\overline{\Phi}_m^{*v}$  ir neadiabatinės  $\Phi_{nm}^v$  bangines funkcijas iš tikro yra neadiabatinė funkcijų skleidimo koeficientas adiabatiniams funkcijomis su atitinkamais indeksais. Per šį koeficientą gali būti užrašytas ir dešinėje formulės pusėje stovintis integralas, t.y. tai bus neadiabatiškumo operatoriaus matricinis elementas adiabatinių funkcijų bazėje padaugintas iš skleidimo koeficiento. Iš tikro viskas yra šiek tiek sudėtingiau, nes adiabatinio artėjimo branduolių funkcijos, priklausančios skirtingoms elektroninėms būsenoms yra neortogonalios. Jų persiklojimo integralas vadinamas Franko ir Kondono (Franck – Condon) integralu. Tad mes skleidimo koeficiento nerašysime.

Toliau rašysime jieškomas bangines funkcijas ir energijas trikdžių teorijos eilutės pavidale

$$\begin{aligned} \Phi_{nm}^v(\mathbf{R}) &= \overline{\Phi}_n^v(\mathbf{R}) \delta_{n,m} + \Phi_{nm}^{(1)v}(\mathbf{R}) + \Phi_{nm}^{(2)v}(\mathbf{R}) + \dots \\ E_n^v &= \overline{E}_n^v + E_n^{(1)v} + E_n^{(2)v} + \dots \end{aligned} \quad (3.31)$$

ir šias išraiškas statykime į (30) formulę, bei nepamirškime, kad operatorius  $\Lambda$  yra pirmos eilės pataisa. Nulinio artėjimo nariams gausime trivialų rezultatą

$$(\bar{E}_m^{v'} - \bar{E}_n^v) \delta_{n,m} \int \bar{\Phi}_m^{*v'}(\mathbf{R}) \bar{\Phi}_m^v(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = (\bar{E}_m^{v'} - \bar{E}_n^v) \delta_{n,m} \delta_{v,v'} = 0 \quad (3.32)$$

Toliau rašykime pirmos eilės narius

$$(\bar{E}_m^{v'} - \bar{E}_n^v - E_n^{(1)v}) \left[ \delta_{n,m} \delta_{v,v'} + \int \bar{\Phi}_m^{*v'}(\mathbf{R}) \Phi_{nm}^{(1)v}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \right] = \Lambda_{mn}^{v'v} \quad (3.33)$$

kur

$$\Lambda_{mn}^{v'v} = \int \bar{\Phi}_m^{*v'}(\mathbf{R}) \Lambda_{mn} \bar{\Phi}_n^v(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (3.34)$$

neadiabatiškumo operatorius apstatytas adiabatiniemis branduolių funkcijomis. Surinkime atitinkamus narius prie pirmos eilės pataisų

$$-E_n^{(1)v} \delta_{n,m} \delta_{v,v'} - (\bar{E}_m^{v'} - \bar{E}_n^v) \int \bar{\Phi}_m^{*v'}(\mathbf{R}) \Phi_{nm}^{(1)v}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \Lambda_{mn}^{v'v} \quad (3.35)$$

Kai  $n = m$  ir  $v = v'$  gausime pataisą energijai

$$E_n^{(1)v} = -\Lambda_{nn}^{vv} \quad (3.36)$$

Priešingu atveju bus pataisa banginei funkcijai

$$\int \bar{\Phi}_m^{*v'}(\mathbf{R}) \Phi_m^{(1)v}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \frac{\Lambda_{mn}^{v'v}}{\bar{E}_m^{v'} - \bar{E}_n^v} \quad (3.37)$$

Iš karto matyti, kad adiabatinis artėjimas gerai tinka, kai

$$|\bar{E}_m^{v'} - \bar{E}_n^v| \gg \Lambda_{mn}^{v'v} \quad (3.38)$$

Naudojantis harmoniniu artėjimu (kurį nagrinėsime kitame skyrelyje) ir osciliatoriaus banginėmis funkcijomis, galima parodyti, kad taip bus, kai

$$|\bar{E}_m^{v'} - \bar{E}_n^v| \gg \hbar \omega \quad (3.39)$$

kur  $\omega$  vienas iš didžiausių branduolių svyravimų dažnių. Ši nelygybė netenkinama metalams, nes atstumai tarp energijos lygmenų yra maži. Dielektrikų pagrindinei būsenai ji kaip tik tenkinama neblogai, nes aukštesnių būsenų energijos lygmenys dažniausiai yra pakankamai nutolę nuo pagrindinės būsenos lygmenų.

Tęsiant pertubacinę eilutę analogišku būdu toliau galima gauti ir aukštesnes pataisas, pvz.:

$$E_n^{(2)v} = \sum_{\substack{m(\neq n) \\ v'(\neq v)}} \frac{\Lambda_{nm}^{v'v} \Lambda_{mn}^{v'v}}{\bar{E}_m^{v'} - \bar{E}_n^v} \quad (3.40)$$

Neadiabatiškumo pataisos paprastai yra mažos, bet kartais jos gali būti reikšmingos. Toliau savo kurse mes naudosimės tik adiabatiniu artėjimu. Šie mūsų išvedžiojimai turi ir kitą prasmę. Jie rodo kaip sąveikauja elektroninė posistemė su branduolių svyravimais, t.y. parodo koku būdu siejasi du

skirtingų tipų kristalo sužaditimai. Adiabatinė teorija taip pat svarbi jieškant branduolių pusiausvyros padėčių (pvz. kvantinės chemijos metodais), nagrinėjant elektroninius šuolius, kūvio pernašą ir t.t. Ji taip pat taikoma ir molekulių kvantinėje mechanikoje (kvantinėje chemijoje).