1.5 Observable

Ziel ist die Berechnung von experimentell zugänglichen Größen (Observable),

typische Beispiele sind:

Elektronendichte: $\rho(r,t) = \sum_i q\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_i(t))$

$$\longrightarrow \Psi^+(\vec{r},t)\, q\, \Psi(\vec{r},t)$$

Dipoldichte: $\vec{D}(r,t) = \sum_i q\vec{r}_i\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_i(t))$

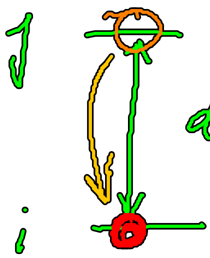
$$\longrightarrow \Psi^+(r,t)\, q\vec{r}\, \Psi(r,t)$$

In Elektrodynamik wird Dipolverteilung über Raum gemittelt:

$$\langle \vec{D} \rangle_{ED} = \frac{1}{V}\int d^3r \ldots$$

$$= \sum_{ij} \frac{1}{V} \underbrace{\int d^3r\, \varphi_i^*(\vec{r})\, q\vec{r}\, \varphi_j(\vec{r})}\; a_i^+(t)\, a_j(t)$$

$\vec{d}_{ij}$ Dipolmoment



$d_{ij} \neq 0$

sonst keine Dipoloptik

$\longrightarrow$ Übergänge zw. Niveaus

Interpretation: Beschreibung der optischen Übergänge durch die Wahrscheinlichkeitsamplitude

$$p_{ij} = a_i^+ a_j$$, später: gem. Erwartungswert:

$$\langle p_{ij} \rangle_{QM} = \mathrm{sp}\left(a_i^+(t)\, a_j(t)\, \rho \right)$$

z.B. im Heisenbergbild

ρ ist der statistische Operator, konstant im Heisenbergbild

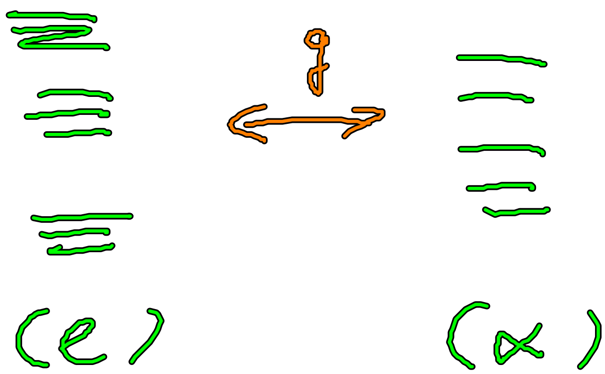
benötige Gleichungen für $a_i^+ a_j$!

$$-i\hbar\, \partial_t\, p_{ij} = [H, p_{ij}]$$

Dynamik von $p_{ij}(t)$ ist durch Kommutator gegeben.

2. Elektron – Phonon – Kopplung

Satz von elektronischen Zuständen (e) in Wechselwirkg. mit Phonon-Zuständen (α)



2.1. Hamiltonian

$$H = H_0 + V$$

H_0: freien Oszillatoren der Elektron / Phononen

V: WW zwischen den Oszillatoren

$$H_0 = \underbrace{\sum_e \varepsilon_e a_e^+ a_e}_{\text{Elektronen}} + \underbrace{\sum_\alpha \varepsilon_\alpha b_\alpha^+ b_\alpha}_{\text{Phonon}}$$

$$\omega_e = \frac{\varepsilon_e}{\hbar}, \quad \omega_\alpha = \frac{\varepsilon_\alpha}{\hbar}$$

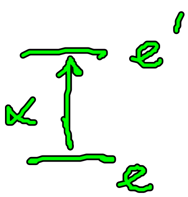
$$V = \sum_{e,e',\alpha} \underbrace{\hbar\, g_\alpha^{ee'}}_{\substack{\text{WW-Stärke}\\ \text{f. verschieden}\\ \text{mögl. Prozesse}}} \underbrace{a_{e'}^+ a_e \left(b_\alpha + b_\alpha^+ \right)}_{\substack{\text{beschreibt Übergänge im}\\ \text{elektronischen System}\\ \text{unter Emission / Absorption}\\ \text{von Phononen}}}$$

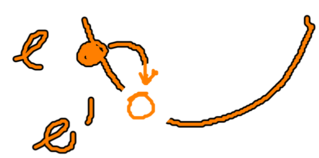
speziell f. FK: α : $q, -q$

e, e' : $k+q,\ k$

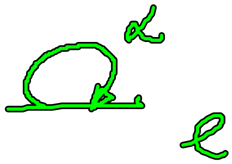
<u>Unterscheidung der Kopplungen : $g_\alpha^{ee'}$</u>

- nicht diagonale Kopplg: $g_\alpha^{ee'} \neq 0 \quad e \neq e'$

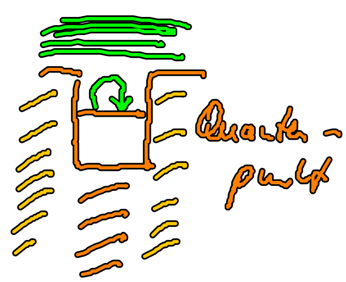




- diagonale Kopplg: $g_\alpha^{ee'} \sim \delta_{ee'}$



„virtuelle Prozesse"



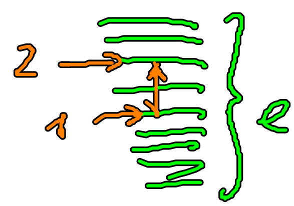
2 verschied. Bandkanten

2.2. Heisenberg-Bewegungsgleichung

Hausaufgabe f. System mit 2 Niveau und diagonaler Kopplg!

für diagonale / nicht diagonale Kopplg lautet das Ergebnis:

p_{12} :



$$-i\hbar\,\partial_t\left(a_1^+ a_2\right) = \underbrace{\left(\varepsilon_1 - \varepsilon_2\right)}_{\text{aus } H_0} a_1^+ a_2$$

$$+ \sum_e \left(\phi^{e1}\, a_e^+ a_2 - \phi^{2e}\, a_1^+ a_e\right)$$

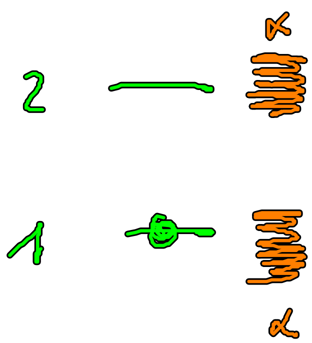
$$\text{mit } \underbrace{\phi^{ij} = \sum_\alpha \hbar g_\alpha^{ij}\left(b_\alpha + b_\alpha^+\right)}_{\text{Phononoperator}}$$

- gekoppeltes System von Operatorgleichungen,
- nicht linear : $a^+ a b$
- nur eingeschränkt lösbar

2.3. Wichtige Operatorrechenhilfen (2.3.1–2.3.4)

am Bsp. eines exakt lösbaren Modellsystems

Modell : 2 Niveausystem mit 1 Elektron in einem Phononbad mit diagonaler Kopplung.



2 $\quad g_\alpha^{cc}$ (conduction)

1 $\quad g_\alpha^{vv}$ (valence)

$$g^{vc\,(cv)} = 0$$

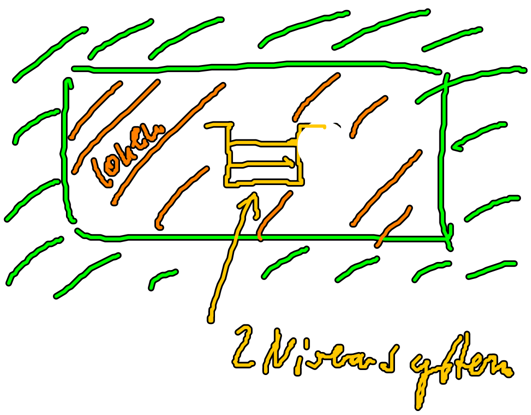
Phononbad : Phonon selbst unbeeinflußt durch Dynamik d. Elektrons

Heisenberg-gleichg. $\rightarrow$ $b_\alpha(t) = b_\alpha(t_0)\, e^{-i\omega_\alpha t}$ aus

$\dot{b}_\alpha = -i\omega_\alpha b_\alpha$ wenn $V=0$ gesetzt

(Badannahme)

Phonon sind auf bestimmter Temperatur gehalten



Wärmebad T

stellt die Boseverteilg f. Phonon zur Verfügung

<u>Beispiele</u>: Atom / Molekül / Quantenpunkt in einer Festkörpermatrix

Übergang p_{12} soll berechnet werden:

$$\hbar\, \partial_t\, a_1^+ a_2 = i(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\, a_1^+ a_2 + \underbrace{i \sum_\alpha \hbar \left(g_\alpha^{vv} - g_\alpha^{cc}\right)\left(b_\alpha + b_\alpha^+\right)}_{\phi(t)} a_1^+ a_2$$

Abschaltg. d. Übergangsfrequenz

$p = p_{12} = a_1^+ a_2$

$$\partial_t p(t) = i\omega_{12}\, p(t) + i\,\phi(t)\, p(t) \qquad \omega_{12} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\hbar}$$

↗ Phononoperator

als Beispiel f. die Einführung von wichtigen Theoremen

einfachen Term abspalten: $p \to p\, e^{i\omega_{12} t}$

$\partial_t p(t) = i\,\phi(t)\, p(t)$ wird gelöst

2.3.1. Die von Neumann-Reihe

∞ Reihe f. Störungstheorie einer Operator-Dgl.

dazu $\int_{t_0}^{t} dt_1$ über die Gleichung

$$p(t) - p(t_0) = i\int_{t_0}^{t} dt_1\, \phi(t_1)\, p(t_1)$$

$$p(t) = p(t_0) + i\int_{t_0}^{t} dt_1\, \phi(t_1)\, p(t_1)$$

besser geeignet f. Störungstheorie

<u>0.te Ordnung</u> $\quad p(t) = p(t_0)$

t

1. te Ordnung $\quad \rho(t) = \rho(t_0) + i \int_{t_0} dt_1 \, \phi(t_1) \rho(t_0)$

2. te Ordnung $\quad \rho(t) = \rho(t_0) + i \int^{t} dt_1 \, \phi(t_1) \rho(t_0)$

$$+ i^2 \int^{t} dt_1 \, \phi(t_1) \int^{t_1} dt_2 \, \phi(t_2) \, \rho(t_0)$$

$$\rho(t) = \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} (i)^n \int^{t} dt_1 \cdots \int^{t_{i-1}} dt_i \cdots \int^{t_{n-1}} dt_n \, \phi_1 \cdots \phi_i \cdots \phi_n\right) \rho(t_0)$$

$$\phi_i = \phi(t_i)$$

wenn Zahlen dann $\phi(t_j)$ für verschieden Zeiten vertauschbar:

$$[\phi(t_i), \phi(t_j)] \quad \begin{array}{ll} = 0 & \text{Zahl} \\ \neq 0 & \text{Operatoren} \end{array}$$

$$b_\alpha^{(+)}(t_i)$$

für Zahl erhält man die Exp.-Funktion an

$$\dot{\rho} = i \phi \rho \quad \rightarrow \quad \rho = e^{i \int^{t} dt' \phi(t')} \rho(t_0)$$

Man müßte zunächst dasselbe t an der oberen Grenze erzeugen:

<u>0. Term</u>: $\rho(t_0)$, <u>1. Term</u>: $i\int^t dt_1\, \phi(t_1)\, \rho(t_0)$

<u>2. Term</u>: $i^2 \rho(t_0) \int^t dt_1 \int^{t_1} dt_2\, \phi(t_1)\, \phi(t_2)$

$$\int^t dt_1 \int^{t_1} dt_2\, \phi(t_1)\, \phi(t_2) = \frac{1}{2} \int^t dt_1 \int^t dt_2 \Big(\phi(t_1)\,\phi(t_2) + \underbrace{\phi(t_1)\,\phi(t_2)}_{\phi(t_2)\,\phi(t_1)\ !}\Big)$$

$$\xrightarrow{t_1 \leftrightarrow t_2} \frac{1}{2}\left(\int^t dt_1 \int^{t_1} dt_2 + \int^t dt_2 \int^{t_2} dt_1\right) \phi(t_1)\phi(t_2)$$

$$\frac{1}{2} \int^t dt_1 \int^t dt_2 \Big(\underbrace{\Theta(t_1-t_2) + \Theta(t_2-t_1)}_{1}\Big)\phi(t_1)\phi(t_2)$$

$$= -\frac{1}{2} \int^t dt_1\, \phi(t_1) \int^t dt_2\, \phi(t_2)\, \rho(t_0)$$

$$= i^2 \frac{1}{2!} \left(\int^t dt_1\, \phi(t_1)\right)^2 \rho(t_0)$$

$\widehat{=}$ 3. Term der Exp. Reihe

$$\rightarrow \rho(t) = \rho(t_0)\, e^{i\int^{t} dt_1\, \phi(t_1)}$$

für ϕ-Operatoren ist Vorsicht geboten,

es muß der Zeitordnungsoperator eingeführt werden

2.3.2. Der Zeitordnungsoperator

wenden uns jetzt $\phi(t)$ mit Operatorcharakter zu:

$$\underbrace{\int^{t} dt_1 \int^{t_1} dt_2 \cdots \int^{t_{i-1}} dt_i \cdots \int^{t_{n-1}} dt_n}\ \underbrace{\phi(t_1)\cdots\phi(t_n)}_{\text{zunächst nicht anfassen}}$$

$$\int^{t} dt_1 \int^{t} dt_2\, \Theta(t_1-t_2) \cdots \int^{t} dt_i\, \Theta(t_{i-1}-t_i) \cdots \int^{t} dt_{n-1}\, \Theta(t_{n-1}-t_n) \cdot$$

$$\int^{t} dt_1 \int^{t} dt_2 \cdots \int^{t} dt_i \cdots \int^{t} dt_n\, \Theta(t_1-t_2)\cdots\Theta(t_{n-1}-t_n) \cdot$$

$$\frac{1}{n!}\int^t dt_1 \int^t dt_2 \cdots \int^t dt_n \sum_\pi \underbrace{\theta(t_1-t_2)\cdots\theta(t_{n-1}-t_n)}_{T \,\hat{=}\, \text{Zeitordnungsoperator}}$$

„falsch" $\longleftrightarrow$ Korrekt durch $n!$ verschiedene aber Permutation und gleich Beiträgen.

insgesamt:

$$\int^t dt_1 \cdots \int^{t_{n-1}} dt_n \, \phi(t_1)\cdots\phi(t_n) =$$

$$\frac{1}{n!}\int^t dt_1 \cdots \int^t dt_n \, T\, \phi(t_1)\cdots\phi(t_n)$$

<u>Beispiel f. Verwendg:</u>

$$T\,\phi(t_1)\phi(t_2) = \theta(t_1-t_2)\,\phi(t_1)\phi(t_2) + \theta(t_2-t_1)\,\phi(t_2)\phi(t_1)$$

wenn $t_1 > t_2$, wirkt $\phi(t_2)$ zuerst und rechts

wenn $t_2 > t_1$, wirkt $\phi(t_1)$

formal: $\rho(t) = \rho(t_0)\left(1 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int^t dt_1 \cdots \int^t dt_n\, T\, \phi_1 \cdots \phi_n\right)$

$$\rho(t) = \rho(t_0)\, T\, e^{i\int^t dt_1 \phi(t_1)}$$

formale Lösung, aber eigentlich immer die Reihe ausrechnen (gliedweise!)

günstig ist für die Symmetrie, daß man immer $\int^t dt_i$ hat, weil man dann leicht Variablesubstitution machen kann

jetzt: Erwartungswerte berechnen:

$$\langle p_{12} \rangle = Sp(\varrho\, p_{12}) = Sp(p_{12}\, \varrho)$$

ϱ – statistischer Operator

Annahme, vor t_0 keine WW zwischen Elektron u. Phonon ist:

$$\varrho = \frac{e^{-\beta H_0}}{Z} = \frac{e^{-\beta H_{el}^0}}{Z_{el}^0} \cdot \frac{e^{-\beta H_{ph}^0}}{Z_{ph}^0}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$\rightarrow$ faktorisierten ϱ der beiden Systeme

$$\langle p_{12} \rangle = \underbrace{Sp_{el}\left(p(t_0)\, \varrho_{el}\right)}_{\text{Zahl}} \Big/ \underbrace{Sp_{ph}\left(T e^{i\int^t dt_1 \phi(t_1)} \rho_{ph}\right)}_{\text{Modifizierg. der Dipol-schwingg. d. Phonone}}$$

$\Rightarrow$ gesucht ist:

$$Sp_{ph}\left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i)^n}{n!} \int^t dt_1 \int^t dt_2 \cdots \int^t dt_n \, T\, \phi(t_1)\phi(t_2)\cdots\phi(t_n)\, \rho_{ph}\right)$$

ist zu berechnen, also ist unser Hauptproblem:

$$Sp_{ph}\left(T\, \phi(t_1)\, \phi(t_2) \cdots \phi(t_i) \cdots \phi(t_n)\, \rho_{ph}\right)$$

„Zeitgeordnete Korrelationsfunktion"

wird durch das „Wick-Theorem" behandelt, insbesondere oft vereinfacht.