5.4. Quantisierg. d. Normalmoden

Lagrange: $\frac{1}{2}\sum_\alpha \left(\dot{y}_\alpha^2 - \omega_\alpha^2 y_\alpha^2\right)$ der Normalmoden gekoppelter Kernschwingungen

sind Oszillatoren mit Index α, ungekoppelt und werden quantisiert analog dem harmonischen Oszillator aus Mechanik mit $m_\alpha \to 1$. (Masse)

$$y_\alpha(t) = \left(\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}\right)^{1/2}\left(b_\alpha^+(t) + b_\alpha(t)\right)$$

$$p_\alpha(t) = i\left(\frac{\hbar\omega_\alpha}{2}\right)^{1/2}\left(b_\alpha^+(t) - b_\alpha(t)\right)$$

$\hat{=}$ Aufsteige und Absteige operator der QM I.

Damit kann man sofort den Hamiltonian Kernschwingg. aufschreiben:

$$H_{Kern-Kern} = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha b_\alpha^+ b_\alpha \quad \text{im Heisenberg bild: } b_\alpha(t),\ b_\alpha^+(t)$$

weil Ort, Impuls y_α, p_α den übliche qm. Vertauschungsrelationen genügen sind die b_α Bosonen: $[b_\alpha, b_\beta^+]_- = \delta_{\alpha\beta}$, $[b_\alpha^{(+)}, b_\beta^{(+)}]_- = 0$

Bemerkg.:

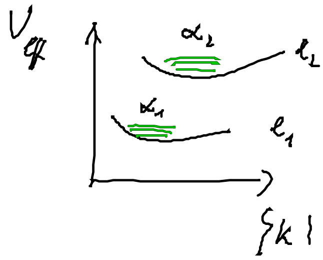
a) Quanten der Normalmoden der Kernoszillationen werden Vibronen (Moleküle) und Phonon (Festkörper, Kristalline)

b) Auslenkg. der einzelnen Kerns: $\delta q_i = \frac{1}{\sqrt{m(k)}}\sum_\alpha y_\alpha(t) A_i^k(\omega_\alpha)$

Kleine Abweichg. von i-ter Komponente des k-ten Kerns

$$\delta q_i(k) = \sum_\alpha \left(\frac{\hbar}{2\omega_\alpha m(k)}\right)^{1/2} A_i^k(\omega_\alpha)\,\left(b_\alpha^+(t) + b_\alpha(t)\right)$$

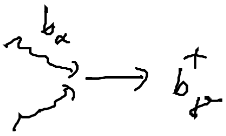
c) Einordng.:



Phonon/Vibron
∃ für jeden elektronischen Zustand

d) Phonon-Phonon-WW durch anharmonische Terme δq_i^3.

z.B.



(fusion)

IV Wechselwirkende Quantenfelder: Formulierung der Elektron-Phonon / Elektron-Photon WW

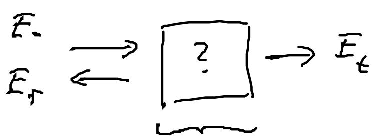
1. Observable

Elektron mit Coulomb-WW → durch $\varphi_e(\vec r)$ effektive Orbitale

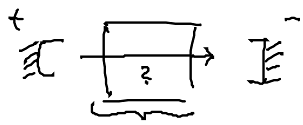
bisheriger Stand: WW ↗↙ Kernschwingg. (Phonon-Elektron WW)

WW ↖↘ elmagn. Feld (Photon-Elektron WW)

Observable: **Optik** **Transport**

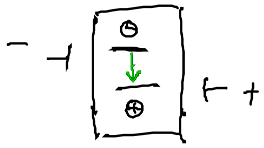


Dipoldichte $\vec P(\vec r, t)$



Stromdichte $\vec j(\vec r, t)$

Kombination:



$\downarrow$ Lichtemission

+/- Strom

Observable Photonzahl $\quad n(t) = \sum_\lambda \langle c_\lambda^\dagger c_\lambda \rangle (t)$

(eigentlich gemessen: $\dot{n}$)

wie Observable berechnen?

$$\vec{P}(\vec{r},t)\,,\ \vec{j}(\vec{r},t)\ : \qquad O(\vec{r},t) = \sum_i O(\vec{r}_i)\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_i(t))$$

$$\xrightarrow[\text{2. Quantisierung}]{} \int d^3r'\, \Psi^\dagger(\vec{r}',t)\, O(\vec{r}')\, \delta(\vec{r}-\vec{r}')\, \Psi(\vec{r}',t)$$

Beispiel Dipoldichte:

$$\vec{P}(\vec{r},t) = \sum_i q\vec{r}_i(t)\, \delta(\vec{r}-\vec{r}_i(t)) \qquad \text{(klass. ED)}$$

$$\xrightarrow[\text{2. Quantisierung.}]{} \int d^3r'\, \Psi^\dagger(\vec{r}',t)\, q\vec{r}'\, \delta(\vec{r}-\vec{r}')\, \Psi(\vec{r}',t)$$

$$\vec{P}(\vec{r},t) = \Psi^\dagger(\vec{r},t)\, q\vec{r}\, \Psi(\vec{r},t)$$

Stromdichte: $\quad q\vec{r}_i \to q\dot{\vec{r}}_i \quad \Rightarrow \quad q\dot{\vec{r}} \to q\frac{\vec{p}}{m}$

Modenentwicklung:

$$\vec{P}(\vec r,t) = \sum_{n,m} \varphi_n^*(\vec r)\, q\vec r\, \varphi_m(\vec r)\, a_n^\dagger(t)\, a_m(t)$$

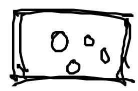
$$\left(\Psi^\dagger = \sum_m \varphi_m^*\, a_m^\dagger \right)$$

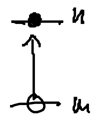
im Exp. i.a. schlechte Ortsauflösg. als Skala der Wellenfkt. $\varphi_n(\vec r)$

Theorie: Mittlg. über Raumskala

$$\langle \vec P \rangle = \frac{1}{V} \int dV\, \Psi^\dagger(\vec r,t)\, q\vec r\, \Psi(\vec r,t)$$

$$= \frac{1}{V} \underbrace{\int dV \sum_{n,m} \varphi_n^*(\vec r)\, q\vec r\, \varphi_m(\vec r)}_{\vec d_{nm}\ \text{Dipolmoment des Atomverbands}}\ \underbrace{a_n^\dagger(t)\, a_m(t)}_{\text{qm. Übergänge}}$$

(Annahme:  V)



Auswahlregel! $\vec d_{nm} \neq 0$

ergibt sich aus Heisenbg.-Bewegsgl.

2. Wechselwirkg von Elektronen und Phononen

$$H_{el} = T_{el} + V_{el-el} + W_{el-K}, \quad W_{el-K} = \sum_{i,k} W_{ik} = \sum_{ik} \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec r_i - \vec R_k|}$$

nullte Näherg.: Born-Oppenheimer Näherg. mit festen Kernen $\vec R_k^0$

$\rightarrow$ Spin-Bahn Orbitale $\varphi_e(\vec r)$ festgelegt f. Elektron

erste Näherg.: Kerne können sich mit Auslenkg. δq_i bewegen.

$$W_{el-K}(\vec r_i-\vec R_k) \approx \underbrace{\sum_{ik} W_{ik}(\vec r_i-\vec R_k^0)} + \sum_{ikj} \delta q_j(k)\, \partial_{R^0_{kj}} W_{ik}(\vec r_i-\vec R_k^0)$$

1. Ordg. Taylor

$$\vec R_k = \vec R_k^0 + \delta \vec R_k, \quad \delta \vec R_k = \sum_j \vec e_j\, \delta q_j(k)$$

j: kartesisch K. d. Kerne

$$= \underbrace{\sum_i W^0_{el-K}(\vec r_i)}_{\text{Potential f. Elektron im feststehend Kern mit Orbitale } \varphi_e(\vec r) \text{ f. die Elektronen}} + \underbrace{\sum_\alpha (b_\alpha^+ + b_\alpha) \sum_{i,k} \left(\frac{\hbar}{2m(k)\,\omega_\alpha}\right)^{1/2} \vec A^k(\omega_\alpha)\cdot \vec\nabla_{R_k^0} W_{ik}(\vec r_i - \vec R_k^0)}$$

$$\sum_{i\alpha} (b_\alpha^+ + b_\alpha)\, \bar W_\alpha(\vec r_i)$$

Kernschwingg.   Elektron

$\Longrightarrow$ Wechselwirkg zwischen Elektron und Phonon
(Fermion) (Boson)

$$W_{el-K} \equiv W^0_{el-K} + W^{\delta q}_{el-K}$$

W^0_{el-K}: bestimmen El-Orbitale

$W^{\delta q}_{el-K}$ $\rightarrow$ WW der El-Orbitale mit Gitterschwingg.

Zweitquantisierg. d. Elektronen:

$$H^{ges} = \underbrace{T_{el} + V_{el-el} + W^0_{el-K}}_{\text{Eigenfktion } \varphi_e(\vec r),\ E^e_{el} \text{ ohne WW}} + \underbrace{H_{phonon}}_{\text{Kerndynamik ohne WW}} + \underbrace{W^{\delta q}_{el-K}}_{\text{WW}}$$

$\hat{=}$ „r_i“ $\hat{=}$ „r_i“

$$= \sum_e \underbrace{E^e_{ee}}_{\varepsilon_e} a_e^+ a_e + \sum_\alpha \underbrace{\hbar\omega_\alpha}_{\varepsilon_\alpha} b_\alpha^+ b_\alpha + \sum_{e,e',\alpha} \hbar g^\alpha_{ee'} a_e^+ a_{e'} (b_\alpha^+ + b_\alpha)$$

WW-Anteil: $\sum_i W_\alpha(\vec r_i) \xrightarrow[\text{Qu.}]{2.} \sum_{ee'} \underbrace{\int d^3r\, \varphi_e^*(\vec r)\, \vec W_\alpha(\vec r)\, \varphi_{e'}(\vec r)}_{\equiv \hbar g^\alpha_{ee'}} a_e^+ a_{e'}$

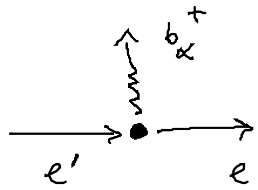
$\equiv \hbar g^\alpha_{ee'}$ WW-Matrixelement

oft phänomenologische Modelle

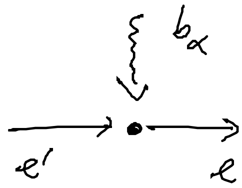
Bemerkg:

a) Hamiltonian f. Kopplg. v. Elektron an Kernschwingg. (beschrieben durch die Normalmoden „Quasiteilchen" Phononen)

b) Wechselwirkg: 2 Anteile:

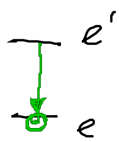


Phononemission durch den Wechsel d. elektron. Zustands $e' \to e$.



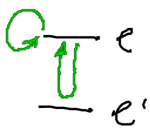
Phononabsorption

$e' \to e$: echte Zustandsändg.



„reale Prozesse"

$e' = e$ virtuelle Zustandsändg



„virtuelle Prozesse"

3. Wechselwirkg. von Elektron und Photon

klass. Mechanik:

$$H = \sum_i \frac{\left(\vec{p}_i + q\vec{A}(\vec{r}_i,t)\right)^2}{2m_0} + \sum_i \underbrace{q\,\phi_{Kern}(\vec{r}_i)}_{\sum_k W_{ik}}$$

besser: Formulierg. in Feldern $\vec{A} \to \vec{E}$

Dipolnäherg um eichinvariant f. ein Feld zu sein:

$$H = \sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_0} + \underbrace{q\,\phi_{Ke}(\vec{r}_i)}_{\text{effektives Potential (el-Kern, el-el WW)}} - q\,\vec{r}_i \cdot \vec{E}(\vec{r}_i,t) \right)$$

Einelektronen $H \to$ 2. Quantisierg.

$\vec{r} \approx 0$ f. Optik $\lambda \gg a_0$

$$= \sum_e \varepsilon_e a_e^+ a_e - \underbrace{\int d^3r\, \psi^+(\vec{r}_i,t)\, q\vec{r}\, \vec{E}(\vec{r}_i,t)\, \psi(\vec{r}_i,t)}_{\text{Elektron-Photon-WW: Modenentwicklg. einsetzen}}$$

$$\boxed{H^{halb}_{el\text{-}ph} = \sum_e \varepsilon_e a_e^+ a_e - \sum_{ee'} \vec{d}_{ee'} \cdot \vec{E}(t)\, a^+_{e_1} a_{e_2}}$$

wenn $\vec{E}(t)$ klassisch behandelt: „semiklassische Näherg." halb

$\nearrow$ E klass.

$\searrow$ a_e qm

kann vollquantisiert werd mit $\vec{E}(t) = i\sum_{\lambda k} \vec{e}_{\lambda k}\, g_k\, c_{\lambda k}(t) + h.a.$

$c_{\lambda k}, c^+_{\lambda k}$ Photon vernichten und Erzeugen, Bosonen

$$\boxed{H^{voll}_{el-pl} = \sum_{l} \varepsilon_l a_l^{+} a_l - \Big\{ \sum_{\substack{ll' \\ \lambda k}} \hbar g^{k\lambda}_{ll'} \, a_l^{+} a_{l'} c_{\lambda k} + h.a. \Big\}}$$

voll quantisierte Beschreibung

$$\hbar g^{k\lambda}_{ll'} = i d_{ll'} \left(\frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 L^3} \right)^{1/2}$$

aus VL: Quantisierung d. Strahlungsfelds: $\underset{\sim}{\vec{E}}(t) = i \sum_{\lambda k} g_k c_{\lambda k}(t) + h.a.$

Interpretation ist komplett analog zu El-Phonon WW:

$\exists$ Photonemission $c^{+}_{\lambda k}$ und Absorption $c_{\lambda k}$ f. virtuelle und reelle Prozesse.

4. Methoden zur Behandlung der WW

a) stationäre Prozesse: Schrödingerstörungstheorie   Bsp. Lamb shift, also Verschiebung v. E. Niveaus

b) nichtstationäre Prozesse:

Observable: Matrixelement + quant. Amplitude

Bsp. Dipoldichte: $\underline{\underline{\vec{d}_{ll'}}}$ / $\underbrace{\langle a_l^{+} a_{l'} \rangle (t)}$

Integral V   Zeitdynamik von Observable $\underline{O} = a_l^{+} a_{l'}$

(i) Heisenberggleichg.

(ii) Schrödingergleichg. bzw. von Neumanngl.

(iii) WW-Bild

Heisenbg.-G. H_0 von Neumann-Gl. H_{WW}

Bsp(i): $\langle \underline{O} \rangle = sp\left(\rho(t_0)\, O(t) \right), \quad \frac{d}{dt} O(t) = \frac{i}{\hbar} [H, O(t)]$