Theorie der Kondensierten Materie I

Notiztitel 07.12.2010

3.8.1 Jenseits der harmonischen Näherung

Wir starten wieder mit $\hat{H} = \frac{1}{2}\hat{\vec{p}} \cdot M_D^{-1}\hat{\vec{p}} + V_f(\vec{R})$, entwickeln jedoch in 4. Ordnung (bei 3. Ordnung wäre das Potential nach unten unbeschränkt):

$$B_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu}(\vec{R}_0); \quad C_{\mu\nu\sigma} \equiv \frac{\partial^3 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu \partial R_\sigma}(\vec{R}_0)$$

$$D_{\mu\nu\sigma\tau} = \frac{\partial^4 V_f}{\partial R_\mu \partial R_\nu \partial R_\sigma \partial R_\tau}(\vec{R}_0)$$

Mit der üblichen kanonischen Transformation

$$\hat{\vec{p}}\,' = M_D^{-\frac{1}{2}}\hat{\vec{p}}; \quad \vec{u}\,' = M_D^{\frac{1}{2}}(\hat{\vec{R}} - \vec{R}_0)$$

und den Definitionen

$$B'_{\mu\nu} = \frac{B_{\mu\nu}}{\sqrt{M_\mu M_\nu}}; \quad C'_{\mu\nu\sigma} = \frac{C_{\mu\nu\sigma}}{\sqrt{M_\mu M_\nu M_\sigma}}; \quad D'_{\mu\nu\sigma\tau} = \frac{D_{\mu\nu\sigma\tau}}{\sqrt{M_\mu M_\nu M_\rho M_\sigma}}$$

gilt:
$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{\vec{p}}\,')^2 + V_f(\vec{R}_0) + \frac{1}{2}B'_{\mu\nu}u'_\mu u'_\nu$$
$$+ \frac{1}{6}C'_{\mu\nu\sigma}u'_\mu u'_\nu u'_\sigma + \frac{1}{24}D'_{\mu\nu\rho\sigma}u'_\mu u'_\nu u'_\rho u'_\sigma + \ldots$$

Mit $\mathcal{O}\vec{u}\,' = \xi$; $\mathcal{O}\hat{\vec{p}}\,' = \hat{\vec{\pi}}$ diagonalisieren wir B':

(57) $$\mathcal{O}_{\mu\mu'}\mathcal{O}_{\nu\nu'}B'_{\mu'\nu'} = (B_D)_{\mu\nu} = \omega_\mu^2\,\delta_{\mu\nu}$$

und erhalten mit $\bar{C}_{\mu\nu\sigma} \equiv O_{\mu\mu'} O_{\nu\nu'} O_{\sigma\sigma'} C'_{\mu'\nu'\sigma'}$

$$D_{\mu\nu\sigma\tau} = O_{\mu\mu'} O_{\nu\nu'} O_{\sigma\sigma'} O_{\tau\tau'} D'_{\mu'\nu'\sigma'\tau'}$$

die folgende Form des Hamilton-Operators:

Einstein-Konvention

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \left(\frac{1}{2} \hat{\Pi}_{\mu}^{2} + \frac{1}{2} \omega_{\mu}^{2} \varphi_{\mu}^{2} \right) + V_f(\vec{R}_0) + \frac{1}{6} \bar{C}_{\mu\nu\sigma} \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} \varphi_{\sigma} + \frac{1}{24} \bar{D}_{\mu\nu\sigma\tau} \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} \varphi_{\sigma} \varphi_{\tau} + \ldots$$

Schließlich führen wir die üblichen bosonischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ein:

$$\varphi_{\mu} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mu}}} (a_{\mu} + a_{\mu}^{+}); \quad \hat{\Pi}_{\mu} = \sqrt{\frac{\hbar \omega_{\mu}}{2}} (a_{\mu} - a_{\mu}^{+}); \quad [a_{\mu}, a_{\nu}^{+}] = \delta_{\mu\nu}$$

und erhalten mit $\bar{\bar{C}}_{\mu\nu\sigma} \equiv \frac{(\hbar/2)^{3/2}}{\sqrt{\omega_{\mu}\omega_{\nu}\omega_{\sigma}}} \bar{C}_{\mu\nu\sigma}$, $\bar{\bar{D}}_{\mu\nu\sigma\tau} = \ldots$

$$\boxed{H = \sum_{\mu}{}' \hbar\omega_{\mu} \left(n_{\mu} + \frac{1}{2}\right) + V_f(\vec{R}_0) + \frac{1}{6} \bar{\bar{C}}_{\mu\nu\sigma} (a_{\mu}+a_{\mu}^{+})(a_{\nu}+a_{\nu}^{+})(a_{\sigma}+a_{\sigma}^{+}) + \frac{1}{24} \bar{\bar{D}}_{\mu\nu\sigma\tau} (a_{\mu}+a_{\mu}^{+})(a_{\nu}+a_{\nu}^{+})(a_{\sigma}+a_{\sigma}^{+})(a_{\tau}+a_{\tau}^{+}) \quad (*)}$$

Dabei wurden in allen Summen Nullmoden (mit $\omega_{\mu} = 0$) ausgeschlossen.

Interpretation: $*$ beschreibt wechselwirkende Phononen, da H nicht mehr quadratisch in a, a^{+}

ist. Darüber hinaus ist die Teilchenzahl nicht erhalten: es können 3 Phononen erzeugt oder vernichtet oder 1 Photon erzeugt und 2 vernichtet werden (falls Matrixelemente $\neq 0$). Trotzdem gilt Energieerhaltung, da H nicht zeitabhängig ist.

Für genügend tiefe Temperaturen ist eine Störungsentwicklung möglich: diese muss spätestens bei der Schmelztemperatur zusammenbrechen.

9.12.10

3.8.2 Der thermische Ausdehnungskoeffizient

Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\bar{\alpha}_N$ und die isotherme Kompressibilität $\kappa_{T,N}$ ergeben sich für ein einkomponentiges System mit den Freiheitsgraden Druck P und Volumen V zu:

$$\bar{\alpha}_N = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}; \qquad \kappa_{T,N}^{-1} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$\Longrightarrow \qquad \bar{\alpha}_N = -\frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}} = \kappa_{T,N}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$$