Lösungsvorschlag zum Übungsblatt Nr.10

Aufgabe 1

a.)

Die spontane Magnetisierung von Ferromagneten hat ihre Ursache in der Kopplung von Spins. Der Hamiltonoperator, welcher ein System von gekoppelten Spins beschreibt, ist gegeben durch

$$\widehat{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \widehat{S}_i \widehat{S}_j - \mu B_0 \sum_i \widehat{S}_i \,, \tag{1}$$

wobei die Wechselwirkung über den Austauschterm $\sim J$ beschrieben wird und nur zwischen den nächsten Nachbarn stattfindet. Schreiben wir das Produkt (im Prinzip handelt es sich um ein Tensorprodukt) beider Spinoperatoren aus, so gilt:

$$\widehat{S}_i \widehat{S}_j = \alpha \widehat{S}_i^x \widehat{S}_j^x + \beta \widehat{S}_i^y \widehat{S}_j^y + \gamma \widehat{S}_i^z \widehat{S}_j^z \,, \tag{2}$$

. Im Falle von $\alpha = \beta = 1$ und $\gamma = 0$ spricht man vom XY-Modell und im Fall von $\alpha = \beta = 0$ und $\gamma = 1$ schließlich vom Ising-Modell. Im Ising-Modell betrachtet man also nur die z-Komponente der Spins. Damit sind die Eigenwerte und Eigenzustände des Spinoperators in z-Richtung wichtig:

$$\widehat{S}^z |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle \,, \quad \widehat{S}^z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle \,, \tag{3}$$

mit

$$|+\rangle = \left| S = \frac{1}{2}, S^z = \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \,, \quad |-\rangle = \left| S = \frac{1}{2}, S^z = -\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \,, \quad \widehat{\sigma} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \,. \tag{4}$$

Der Spinoperator $\widehat{S}^z$ ist mit der dritten Paulimatrix $\widehat{\sigma}^3 \equiv \widehat{\sigma}$ verknüpft über $\widehat{S}^z = \hbar/2\widehat{\sigma}$ und damit gilt

$$\widehat{\sigma}|\sigma\rangle = \pm|\sigma\rangle \,, \quad \widehat{\sigma}|+\rangle = |+\rangle \,, \quad \widehat{\sigma}|-\rangle = -|-\rangle \,. \tag{5}$$

Die Kopplung der beiden Spinoperatoren im Hamiltonoperator führt zu einem gekoppelten Hilbertraum. Der Hilbertraum des gekoppelten Systems von zwei Spin-1/2 ist das Tensorprodukt der Hilberträume der einzelnen Spins, also $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(1/2)} \otimes \mathcal{H}^{(1/2)}$. Die Eigenzustände sind dann Produktzustände $|\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle \equiv |\sigma_1, \sigma_2\rangle$, wobei der erste Operator des Tensorprodukts $\widehat{\sigma}_1 \otimes \widehat{\sigma}_2$ nur im Spinraum des ersten Spins und der zweite Operator nur im Spinraum des zweiten Spins wirkt:

$$\widehat{\sigma}_1 \otimes \widehat{\sigma}_2 |\sigma_1, \sigma_2\rangle = (\widehat{\sigma}_1 \otimes \mathbb{1}_2)(\mathbb{1}_2 \otimes \widehat{\sigma}_2)|\sigma_1, \sigma_2\rangle = \sigma_1 \sigma_2 |\sigma_1, \sigma_2\rangle \,, \tag{6}$$

mit $\sigma_1 \in \{-1, 1\}$ und $\sigma_2 \in \{-1, 1\}$. Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \widehat{H}|\sigma_1, \sigma_2\rangle &= \left(-\frac{J\hbar^2}{4} \widehat{\sigma}_1 \otimes \widehat{\sigma}_2 - \frac{B\hbar}{2}(\widehat{\sigma}_1 + \widehat{\sigma}_2) \right) |\sigma_1, \sigma_2\rangle = \\ &= \left(-\frac{J\hbar^2}{4} \sigma_1 \sigma_2 - \frac{B\hbar}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \right) |\sigma_1, \sigma_2\rangle \,, \end{aligned} \tag{7}$$

Damit können wir die kanonische Zustandssumme berechnen. Die auftretende Spur eines Operators $\mathcal{O}$ kann man berechnen, indem man dessen Diagonalemente $\langle \alpha | \mathcal{O} | \alpha \rangle$ in einer bestimmten Basis $\{|\alpha\rangle\}$ summiert, also

$$\mathrm{Sp}(\mathcal{O}) = \sum_\alpha \langle \alpha | \mathcal{O} | \alpha \rangle \,. \tag{8}$$

In diesem Falle ist also über alle Basisvektoren $\{|\alpha\rangle\} = \{|\sigma_1, \sigma_2\rangle\} = \{|+,+\rangle, |+,-\rangle, |-,+\rangle, |-,-\rangle\}$ zu summieren:

$$Z(T, B) = \mathrm{Sp}(\exp(-\beta\widehat{H})) = \sum_\alpha \langle \alpha | \exp(-\beta\widehat{H}) | \alpha \rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \exp\left\{ \beta \left(\frac{J\hbar^2}{4} \sigma_1 \sigma_2 + \frac{B\hbar}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \right) \right\} \,. \tag{9}$$

Die Zustandssumme faktorisiert hier nicht einfach wegen der Kopplung der beiden Spins. Das ist aber kein Problem, weil die Summe direkt ausgeführt werden kann. Schließlich handelt es sich nur um vier mögliche Mikrozustände:

$$
\begin{aligned}
Z(T,B) &= \exp\left\{\beta\left(\frac{J\hbar^2}{4} - B\hbar\right)\right\} + \exp\left\{\beta\left(\frac{J\hbar^2}{4} + B\hbar\right)\right\} + 2\exp\left\{-\beta\frac{J\hbar^2}{4}\right\} = \\
&= \boxed{2\exp\left(\frac{\beta J\hbar^2}{4}\right)\left\{\cosh(\beta\hbar B) + \exp\left(-\frac{\beta J\hbar^2}{2}\right)\right\}}\,. \qquad (10)
\end{aligned}
$$

b.)

Zur Magnetisierung: Diese ist definiert als der Mittelwert über die Summe aller Spins. Da wir hier nur zwei Spins vorliegen haben, gilt:

$$
\begin{aligned}
M(T,B) &= \langle \widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z\rangle = \frac{1}{Z}\mathrm{Sp}[(\widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z)\exp(-\beta\widehat{H})] = \frac{1}{Z}\sum_\alpha \langle\alpha|(\widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z)\exp(-\beta\widehat{H})|\alpha\rangle = \\
&= \frac{1}{Z}\sum_\alpha \left\langle\alpha\left|(\widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z)\exp\left\{\beta\left(J\widehat{S}_1^z\widehat{S}_2^z + B(\widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z)\right)\right\}\right|\alpha\right\rangle = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial(\beta B)} = \\
&= k_B T\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial B} = -\left.\frac{\partial F}{\partial B}\right|_T\,. \qquad (11)
\end{aligned}
$$

Ableiten der Zustandssumme nach B ergibt:

$$
\frac{\partial Z}{\partial B} = -\beta\hbar\left[\exp\left\{\beta\left(\frac{J\hbar^2}{4} - B\hbar\right)\right\} - \exp\left\{\beta\left(\frac{J\hbar^2}{4} + B\hbar\right)\right\}\right] = 2\beta\hbar\exp\left(\frac{\beta J\hbar^2}{4}\right)\sinh(\beta\hbar B)\,. \qquad (12)
$$

Verwendet man nun die Zustandssumme aus (a), gilt:

$$
M(T,B) = k_B T\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial B} = \boxed{\frac{\hbar\sinh(\beta\hbar B)}{\cosh(\beta\hbar B) + \exp\left(-\frac{\beta J\hbar^2}{2}\right)}\,.} \qquad (13)
$$

Damit lässt sich dann noch die Nullfeld-Suszeptibilität ausrechnen:

$$
\begin{aligned}
\chi(T) &= \left.\frac{\partial M}{\partial B}\right|_{B=0} = \hbar\left.\frac{\left[\cosh(\beta\hbar B) + \exp\left(-\frac{\beta J\hbar^2}{2}\right)\right]\cdot\beta\hbar\cosh(\beta\hbar B) - \beta\hbar\sinh^2(\beta\hbar B)}{\left[\cosh(\beta\hbar B) + \exp\left(-\frac{\beta J\hbar^2}{2}\right)\right]^2}\right|_{B=0} = \\
&= \boxed{\frac{\hbar^2}{k_B T}\frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\beta J\hbar^2}{2}\right)}\,.} \qquad (14)
\end{aligned}
$$

Untersuchen wir noch die Grenzfälle für hohe und tiefe Temperaturen:

1.) Hohe Temperaturen $k_B T \gg J$:

Dann lässt sich die Exponentialfunktion im Nenner entwickeln:

$$
\chi(T) \approx \frac{\hbar^2}{k_B T}\frac{1}{1 + 1 - \frac{J\hbar^2}{2k_B T}} \approx \boxed{\frac{\hbar^2}{2k_B T}\,.} \qquad (15)
$$

2.) Tiefe Temperaturen $k_B T \ll J$:

Hier lässt sich die Exponentialfunktion im Nenner gegenüber der Eins vernachlässigen:

$$
\boxed{\chi(T) \approx \frac{\hbar^2}{k_B T}\,.} \qquad (16)
$$

Für kleine Kopplungen im Vergleich zur Temperatur ändert sich also die Magnetisierung nur halb so stark wie für große Kopplungen. Dies ist anschaulich, denn wir ein Spin im Magnetfeld ausgerichtet, dann sorgt eine große Kopplung dafür, dass sich auch der benachbarte Spin ausrichtet und die Magnetisierung ändert sich stärker mit zunehmendem B-Feld.

c.)

Zuerst wollen wir die gegebene Beziehung auf dem Übungsblatt begründen. Der Ausdruck für die Magnetisierung war laut (b) gegeben durch

$$M(T,B) = \langle \widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z \rangle = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial(\beta B)} \,. \tag{17}$$

Daraus können wir durch nochmaliges Ableiten mit der Produktregel die Suszeptibilität bestimmen:

$$\chi(T,B) = \frac{\partial M}{\partial B} = \beta \frac{\partial M}{\partial(\beta B)} = \beta \left\{ -\frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial(\beta B)}\right)^2 + \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial(\beta B)^2} \right\} \,. \tag{18}$$

Aus der Formel (11) erkennen wir, dass die zweite Ableitung der Zustandssumme nach βB mit dem Mittelwert der quadratischen Spinsumme zusammenhängt:

$$\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial(\beta B)^2} = \langle \widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z \rangle \,. \tag{19}$$

Damit gilt also

$$\chi(T) = \lim_{B\mapsto 0} \chi(T,B) = \frac{1}{k_B T} \left. \langle (\widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z)^2 \rangle \right|_{B=0} \,, \tag{20}$$

weil der erste Summand, welcher nichts anderes als die Magnetisierung bei $B = 0$ ist, verschwindet. Die Nullfeld-Suszeptibilität hängt also mit den thermischen Schwankungen (Fluktuationen) des Gesamtspins des Systems zusammen. Wir berechnen nun diese Fluktuationen. Dazu notieren wir die Zustandssumme für $B = 0$:

$$Z = 2\left[\exp\left\{-\frac{\beta J\hbar^2}{4}\right\} + \exp\left\{\frac{\beta J\hbar^2}{4}\right\}\right] = 4\cosh\left(\frac{\beta J\hbar^2}{4}\right) \,. \tag{21}$$

Weiterhin gilt für $B = 0$:

$$\begin{aligned} \langle (\widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z)^2 \rangle|_{B=0} &= \frac{1}{Z}\sum_\alpha \left. \left\langle \alpha \left| (\widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z)^2 \exp\left\{\beta\left(J\widehat{S}_1^z\widehat{S}_2^z + B(\widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z)\right)\right\} \right| \alpha \right\rangle \right|_{B=0} = \\ &= \frac{1}{Z}\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \sum_{\sigma_1,\sigma_2} (\sigma_1+\sigma_2)^2 \exp\left(\frac{\beta J\hbar^2}{4}\sigma_1\sigma_2\right) = 2\hbar^2 \frac{\exp\left(\frac{\beta J\hbar^2}{4}\right)}{Z} \,. \end{aligned} \tag{22}$$

Damit erhalten wir also dasselbe Ergebnis wie in Aufgabenteil (b):

$$\chi(T) = \frac{1}{k_B T}\langle (\widehat{S}_1^z + \widehat{S}_2^z) \rangle|_{B=0} = \boxed{\frac{\hbar^2}{k_B T}\frac{1}{1+\exp\left(-\frac{\beta J\hbar^2}{2}\right)} \,.} \tag{23}$$

Aufgabe 2

Im Ising-Modell haben wir den Hamiltonoperator

$$\widehat{H} = -J\sum_{\langle i,j\rangle} \widehat{S}_i^z \widehat{S}_j^z - \gamma B \sum_i \widehat{S}_i^z \,. \tag{24}$$

Wie zuvor können wir die Magnetisierung aus der Zustandssumme $Z = \mathrm{Sp}[\exp(-\widehat{H}/(k_B T))]$ berechnen:

$$M = k_B T \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial B} = k_B T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial B} = \frac{\gamma}{Z}\mathrm{Sp}\left\{\sum_i \widehat{S}_i^z \exp\left(-\frac{\widehat{H}}{k_B T}\right)\right\} \,. \tag{25}$$

Die Suszeptibilität folgt wieder durch Ableiten der Magnetisierung nach dem B-Feld. Dabei müssen wir erneut die Produktregel berücksichtigen:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\gamma^2}{k_B T Z}\mathrm{Sp}\left\{\sum_{i,j} \widehat{S}_i^z \widehat{S}_j^z \exp\left(-\frac{\widehat{H}}{k_B T}\right)\right\} - \frac{\gamma^2}{k_B T Z^2}\left[\mathrm{Sp}\left\{\sum_i \widehat{S}_i^z \exp\left(-\frac{\widehat{H}}{k_B T}\right)\right\}\right]^2 \,. \tag{26}$$

Wir können also direkt ablesen, wenn wir

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{Z} \mathrm{Sp} \left(\mathcal{O} \exp \left\{ -\frac{\widehat{H}}{k_B T} \right\} \right) , \tag{27}$$

für einen Operator $\mathcal{O}$ verwenden:

$$\boxed{\chi = \frac{\gamma^2}{k_B T} \left[\sum_{i,j} \langle \widehat{S}_i^z \widehat{S}_j^z \rangle - \left\langle \sum_i \widehat{S}_i^z \right\rangle^2 \right] .} \tag{28}$$

Aufgabe 3

a.)

Der Hamiltonoperator des ungestörten harmonischen Oszillators geschrieben mittels Auf- und Absteigeoperatoren ist gegeben durch:

$$\widehat{H}_0 = \hbar\omega_0 \left(\widehat{a}^\dagger \widehat{a} + \frac{1}{2} \right) . \tag{29}$$

Damit lässt sich die ungestörte Zustandssumme berechnen:

$$Z_0 = \mathrm{Sp} \left\{ \exp(-\beta \widehat{H}_0) \right\} = \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | \exp(-\beta \widehat{H}_0) | n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n) = \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega_0}{2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega_0 n) =$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega_0)} = \boxed{\frac{1}{2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right)} .} \tag{30}$$

Daraus folgt die ungestörte freie Energie:

$$F_0 = -k_B T \ln(Z_0) = \frac{\hbar\omega_0}{2} + k_B T \ln\left[1 - \exp(-\beta\hbar\omega_0)\right] = k_B T \ln \left\{ 2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2} \right) \right\} . \tag{31}$$

Die Störung zur freien Energie in erster Ordnung ist gegeben durch:

$$F_1 = \mathrm{Sp}(\widehat{W}_0 \widehat{V}) = \frac{1}{Z_0} \mathrm{Sp} \left[\exp(-\beta \widehat{H}_0) \widehat{V} \right] = \frac{1}{Z_0} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | \exp(-\beta \widehat{H} \widehat{V}) | n \rangle = \frac{1}{Z_0} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n) \langle n | \widehat{V} | n \rangle . \tag{32}$$

Mit der Störung durch das kubische Potential $\widehat{V} = \alpha \widehat{x}^3$ ergibt sich unter Verwendung der Darstellung des Ortsoperators

$$\widehat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (\widehat{a} + \widehat{a}^\dagger) , \tag{33}$$

als Summe von Auf- und Absteigeoperator $a^\dagger$ und a:

$$\widehat{V} = \alpha \widehat{x}^3 = \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0} \right)^{\frac{3}{2}} (\widehat{a} + \widehat{a}^\dagger)^3 = \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0} \right)^{\frac{3}{2}} (\widehat{a} + \widehat{a}^\dagger)(\widehat{a}^2 + \widehat{a}\widehat{a}^\dagger + \widehat{a}^\dagger \widehat{a} + (\widehat{a}^\dagger)^3) =$$

$$= \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0} \right)^{\frac{3}{2}} [\widehat{a}^3 + \widehat{a}^2 \widehat{a}^\dagger + \widehat{a}\widehat{a}^\dagger \widehat{a} + \widehat{a}(\widehat{a}^\dagger)^2 + \widehat{a}^\dagger \widehat{a}^2 + \widehat{a}^\dagger \widehat{a}\widehat{a}^\dagger + (\widehat{a}^\dagger)^2 \widehat{a} + (\widehat{a}^\dagger)^3] . \tag{34}$$

Im Prinzip müssen wir nun $\langle n | \widehat{V} | n \rangle$ berechnen, wobei wir wissen, dass die Auf- und Absteigeoperatoren über

$$\widehat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle , \quad \widehat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle , \tag{35}$$

auf einen Zustand $|n\rangle$ wirken. Jeder der obigen acht Terme produziert jedoch einen Zustand ungleich $|n\rangle$, weil es sich jeweils um eine ungleiche Potenz dieser Operatoren handelt; deren Wirkung gleich sich somit nicht aus. Es werden die Zustände $|n+3\rangle$, $|n+1\rangle$, $|n-1\rangle$ und $|n-3\rangle$ erzeugt und weil es sich bei den Zuständen um ein Orthonormalsystem handelt, gilt $\langle n | n+3 \rangle = \delta_{n,n+3} = 0$, $\langle n | n+1 \rangle = \delta_{n,n+1} = 0$, $\langle n | n-1 \rangle = \delta_{n,n-1}$ und $\langle n | n-3 \rangle = \delta_{n,n-3}$. Damit verschwinden alle acht Beiträge und es gilt $\langle n | \widehat{x}^3 | n \rangle = 0$. Der Beitrag erster Ordnung zur freien Energie ist

$$\boxed{\langle \widehat{V} \rangle_1 = F_1 = 0 .} \tag{36}$$

b.)

Wir berechnen zuerst den Mittelwert des Ortes in nullter Ordnung Störungstheorie:

$$\begin{aligned}\langle\widehat{x}\rangle_0 &= \mathrm{Sp}(\widehat{W}_0\widehat{x}) = \frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\langle n|\widehat{W}_0\widehat{x}|n\rangle = \frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\langle n|\exp(-\beta\widehat{H}_0)\widehat{x}|n\rangle = \frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-\beta E_n)\langle n|\widehat{x}|n\rangle = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-\beta E_n)\langle n|\widehat{a}+\widehat{a}^\dagger|n\rangle = \boxed{0\,,}\end{aligned} \tag{37}$$

weil aus denselben Gründen wie zuvor auch $\langle n|a+a^\dagger|n\rangle$ verschwindet. Kommen wir nun zum Beitrag erster Ordnung zum Mittelwert nach der angegebenen Formel, wobei wir $\langle V\rangle_0 = 0$ ausnutzen:

$$\begin{aligned}\langle\widehat{x}_1\rangle &= \mathrm{Sp}(\widehat{W}_1\widehat{x}) = \mathrm{Sp}\left\{-\widehat{W}_0\int\limits_0^\beta \mathrm{d}\tau\,(\widehat{V}_\tau - \langle\widehat{V}\rangle_0)\widehat{x}\right\} = \\ &= -\frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\left\langle n\left|\exp(-\beta\widehat{H}_0)\int\limits_0^\beta\mathrm{d}\tau\,[\exp(\tau\widehat{H}_0)\widehat{V}\exp(-\tau\widehat{H}_0)]\widehat{x}\right|n\right\rangle = \\ &= -\frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-\beta E_n)\int\limits_0^\beta\mathrm{d}\tau\,\langle n|\exp(\tau\widehat{H}_0)\widehat{V}\exp(-\tau\widehat{H}_0)\widehat{x}|n\rangle\,.\end{aligned} \tag{38}$$

Einschieben des Einsoperators ($\{|n\rangle\}$ ist ein vollständiges Orthonormalsystem)

$$\mathbb{1} = \sum_{m=0}^{\infty}|m\rangle\langle m|\,, \tag{39}$$

führt uns zu

$$\begin{aligned}\langle\widehat{x}_1\rangle &= -\frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}\exp(-\beta E_n)\int\limits_0^\beta\mathrm{d}\tau\,\langle n|\exp(\tau\widehat{H}_0)\widehat{V}|m\rangle\langle m|\exp(-\tau\widehat{H}_0)\widehat{x}|n\rangle = \\ &= -\frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}\exp(-\beta E_n)\int\limits_0^\beta\mathrm{d}\tau\,\exp(\tau(E_n-E_m))\langle n|\widehat{V}|m\rangle\langle m|\widehat{x}|n\rangle = \\ &= -\frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}\exp(-\beta E_n)\left(\frac{\exp(\beta(E_n-E_m))-1}{E_n-E_m}\right)\langle n|\widehat{V}|m\rangle\langle m|\widehat{x}|n\rangle = \\ &= \frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{\exp(-\beta E_n)-\exp(-\beta E_m)}{E_n-E_m}\langle n|\widehat{V}|m\rangle\langle m|\widehat{x}|n\rangle\,.\end{aligned} \tag{40}$$

Wir trennen die beiden Summen und benennen in der zweiten Summe die Indizes um. Wir benötigen außerdem (Matrixelemente $\langle n|\mathcal{O}|m\rangle$ sind Zahlen)

$$\langle n|\mathcal{O}|m\rangle^* = \langle n|\mathcal{O}|m\rangle^\dagger = \langle m|\mathcal{O}^\dagger|n\rangle = \langle m|\mathcal{O}|n\rangle\,, \tag{41}$$

wobei der letzte Schritt gilt, sofern der Operator $\mathcal{O}$ hermitesch ist, also $\mathcal{O} = \mathcal{O}^\dagger$. Das ist der Fall für den Ortsoperator, weil der Ort eine beobachtbare Größe (Observable) ist. Dann gilt das auch für jede (gutartige) Funktion des Ortsoperators, also auch für $\widehat{V} = \alpha\widehat{x}^3$, was uns zu folgendem Ergebnis führt:

$$\begin{aligned}\langle\widehat{x}_1\rangle &= \frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{\exp(-\beta E_n)}{E_n-E_m}\langle n|\widehat{V}|m\rangle\langle m|\widehat{x}|n\rangle + \frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{\exp(-\beta E_n)}{E_n-E_m}\langle m|\widehat{V}|n\rangle\langle n|V|m\rangle = \\ &= \frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{\exp(-\beta E_n)}{E_n-E_m}\Big[(\langle m|\widehat{V}|n\rangle\langle n|\widehat{x}|m\rangle)^* + \langle m|\widehat{V}|n\rangle\langle n|\widehat{x}|m\rangle\Big] = \\ &= \frac{2}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{\exp(-\beta E_n)}{E_n-E_m}\mathrm{Re}[\langle m|\widehat{V}|n\rangle\langle n|\widehat{x}|m\rangle]\,.\end{aligned} \tag{42}$$

Wir benötigen nun das Matrixelement $\langle n|\widehat{x}|m\rangle$:

$$\langle n|\widehat{x}|m\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\langle n|a + a^\dagger|m\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}[\sqrt{m}\delta_{n,m-1} + \sqrt{m+1}\delta_{n,m+1}]\,. \tag{43}$$

Die Kroneckerdeltas sorgen dafür, dass die zweite Summe über n wegfällt. Beim ersten Term tragen nur die n bei, welche gleich $m-1$ sind. Da $n \geq 0$ ist, muss $m \geq 1$ sein und der $m = 0$-Term der Summe über m fällt weg. Beim zweiten Term tragen nur die n bei, welche gleich $m+1$ sind; hier macht es keine Probleme, wenn die Summe bei $m = 0$ beginnt:

$$\begin{aligned}
\langle\widehat{x}\rangle_1 &= 2\mathrm{Re}\left[\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\frac{1}{Z_0}\left\{\sum_{m=1}^{\infty}\sqrt{m}\frac{\exp(-\beta E_{m-1})}{E_{m-1}-E_m}\langle m|\widehat{V}|m-1\rangle\right.\right.\\
&\qquad\left.\left.+\sum_{m=0}^{\infty}\sqrt{m+1}\frac{\exp(-\beta E_{m+1})}{E_{m+1}-E_m}\langle m|\widehat{V}|m+1\rangle\right\}\right] =\\
&= 2\mathrm{Re}\left[\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\frac{1}{Z_0}\left\{\sum_{m=0}^{\infty}\sqrt{m+1}\frac{\exp(-\beta E_{m})}{E_{m}-E_{m+1}}\langle m+1|\widehat{V}|m\rangle\right.\right.\\
&\qquad\left.\left.+\sum_{m=0}^{\infty}\sqrt{m+1}\frac{\exp(-\beta E_{m+1})}{E_{m+1}-E_m}\langle m|\widehat{V}|m+1\rangle\right\}\right] =\\
&= 2\mathrm{Re}\left[\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\frac{1}{Z_0}\left\{-\sum_{m=0}^{\infty}\sqrt{m+1}\frac{\exp(-\beta E_{m+1})\exp(\beta\hbar\omega_0)}{E_{m+1}-E_m}\langle m+1|\widehat{V}|m\rangle\right.\right.\\
&\qquad\left.\left.+\sum_{m=0}^{\infty}\sqrt{m+1}\frac{\exp(-\beta E_{m+1})}{E_{m+1}-E_m}\langle m|\widehat{V}|m+1\rangle\right\}\right] =\\
&= 2\mathrm{Re}\left[\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\frac{\alpha}{\hbar\omega_0}\frac{1}{Z_0}\sum_{m=0}^{\infty}\exp(-\beta E_{m+1})\sqrt{m+1}\left\{\langle m|\widehat{x}^3|m+1\rangle - \langle m+1|\widehat{x}^3|m\rangle\exp(\beta\hbar\omega_0)\right\}\right]
\end{aligned} \tag{44}$$

Es sind nun noch die beiden Matrixelemente in der Klammer zu berechnen:

$$\begin{aligned}
\langle m+1|\widehat{x}^3|m\rangle &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}}\langle m+1|(\widehat{a}^\dagger)^2\widehat{a} + \widehat{a}^\dagger\widehat{a}\widehat{a}^\dagger + \widehat{a}(\widehat{a}^\dagger)^2|m\rangle =\\
&= \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}}\langle m+1|(\sqrt{m})^2\sqrt{m+1} + (\sqrt{m+1})^2\sqrt{m} + \sqrt{m+1}(\sqrt{m+2})^2|m+1\rangle =\\
&= \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{m+1}(m+m+1+m+2) = \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}}3\sqrt{m+1}(m+1)\,.
\end{aligned} \tag{45}$$

Der zweite Term lässt sich analog berechnen:

$$\begin{aligned}
\langle m|\widehat{x}^3|m+1\rangle &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}}\langle m|\widehat{a}^2\widehat{a}^\dagger + \widehat{a}\widehat{a}^\dagger\widehat{a} + \widehat{a}^\dagger\widehat{a}^2|m+1\rangle =\\
&= \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}}\langle m|(\sqrt{m+2})^2\sqrt{m+1} + (\sqrt{m+1})^2\sqrt{m+1} + \sqrt{m+1}(\sqrt{m})^2|m\rangle =\\
&= \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{m+1}(m+2+m+1+m) = \left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}}3\sqrt{m+1}(m+1)\,.
\end{aligned} \tag{46}$$

Er folgt aber auch einfach aus der Betrachtung $\langle m+1|\widehat{x}^3|m\rangle^\dagger = \langle m|\widehat{x}^3|m+1\rangle$. Damit gilt also nun:

$$\begin{aligned}
\langle x\rangle_1 &= 2\left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^2\frac{\alpha}{\hbar\omega_0}\frac{1}{Z_0}\sum_{m=0}^{\infty}\mathrm{Re}\left\{\exp(-\beta\hbar\omega_0(m+1))3(m+1)^2\left[\exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right) - \exp\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right)\right]\right\} =\\
&= -12\left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^2\frac{\alpha}{\hbar\omega_0}\frac{\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right)}{Z_0}\sum_{m=0}^{\infty}(m+1)^2\exp(-\beta\hbar\omega_0(m+1))\,.
\end{aligned} \tag{47}$$

Nun bleibt noch die letzte Summe zu berechnen. Dazu verschieben wir zunächst den Summationsindex

$$\sum_{m=0}^{\infty}(m+1)^2\exp(-\beta\hbar\omega_0(m+1)) = \sum_{m=1}^{\infty}m^2\exp(-\beta\hbar\omega_0 m) = \sum_{m=0}^{\infty}m^2\exp(-\beta\hbar\omega_0 m)\,, \tag{48}$$

und ersetzen $-\beta\hbar\omega_0$ durch x. Die Summe kann dann durch zweimaliges Ableiten nach x gewonnen werden:

$$\begin{aligned}\sum_{m=0}^{\infty}m^2\exp(xm) &= \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\sum_{m=0}^{\infty}\exp(xm) = \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\frac{1}{1-\exp(x)} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\frac{\exp(x)}{(1-\exp(x))^2} = \\ &= \frac{(1-\exp(x))^2\exp(x) - \exp(x)\cdot 2(1-\exp(x))(-\exp(x))}{(1-\exp(x))^4} = \frac{\exp(x)(1+\exp(x))}{(1-\exp(x))^3}\,. \end{aligned}\tag{49}$$

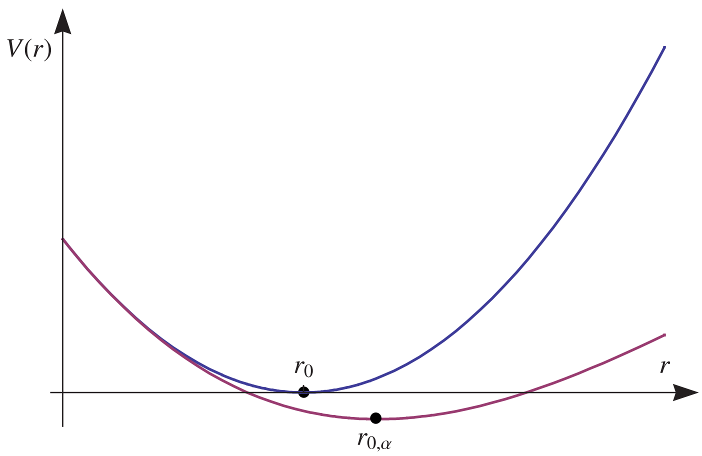
Verwenden wir nun noch die in Aufgabenteil (a) berechnete Zustandssumme, also $Z_0 = \exp(x/2)/(1-\exp(x))$, so gilt:

$$\frac{1}{Z_0}\sum_{n=0}^{\infty}n^2\exp(xn) = \frac{\exp\left(\frac{x}{2}\right)(1+\exp(x))}{(1-\exp(x))^2} = \frac{\exp(x)\cdot 2\cosh\left(\frac{x}{2}\right)}{\exp(x)\cdot 4\sinh^2\left(\frac{x}{2}\right)} = \frac{\coth\left(\frac{x}{2}\right)}{2\sinh\left(\frac{x}{2}\right)}\,, \tag{50}$$

und damit kommen wir schließlich auf:

$$\boxed{\langle\widehat{x}\rangle = \langle\widehat{x}\rangle_1 = -6\left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^2\frac{\alpha}{\hbar\omega_0}\coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_BT}\right)\,.} \tag{51}$$

Zur Interpretation schauen wir uns das gestörte Potential an. Gezeichnet ist der Fall für $\alpha < 0$:



Für $\alpha < 0$ verschiebt sich das Minimum des Potentials nach rechts, für $\alpha > 0$ verschiebt es sich nach links. Dieses Verhalten des Potentials lässt sich auch aus (51) herauslesen. Für $\alpha < 0$ verlagert sich nämlich der Erwartungswert des Ortes zu größeren und für $\alpha > 0$ zu kleineren x-Werten hin. Steigt außerdem die Temperatur, so nimmt $\coth(1/T)$ größere Werte an; der Erwartungswert des Orts verschiebt sich also für $\alpha < 0$ zu größeren Werten von x. Dann werden Zustände in der Nähe des neuen Minimums bei größeren x angeregt und der Kristall dehnt sich aus. Für $\alpha > 0$ verschiebt sich der Erwartungswert des Orts zu kleineren x hin und der Kristall würde sich zusammenziehen! Dieses Verhalten widerspricht sicherlich jeden physikalischen Vernunftdenken. Es ist in der Tat auch so, dass eine Korrektur mit $\alpha > 0$ unphysikalisch ist, in dem Sinne, dass sich das Potential für kleine x verringert, sich die Atome aber leichter annähern können. An dem realistischen Lennard-Jones-Potential

$$V(x) = 4\varepsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{x}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x}\right)^6\right\}\,, \tag{52}$$

ist jedoch erkennbar, dass für kleine x der abstoßende Anteil $\sim 1/x^{12}$ die Oberhand gewinnt. Die immer vorhandene Pauli-Abstoßung rührt daher, dass sich die Orbitale der einzelnen Atome stärker überlappen, wenn man den Abstand zwischen ihnen verringert. Es ergibt daher physikalisch schon keinen Sinn, diese Pauli-Abstoßung durch eine Korrektur mit $\alpha > 0$ zu verkleinern.
Nun noch zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten:

$$\kappa = \frac{1}{r_0}\frac{\partial\langle x\rangle}{\partial T} = \boxed{-6\left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^2\frac{\alpha}{2k_BT^2}\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_BT}\right)}\,.} \tag{53}$$

Das Vorzeichen ist dasselbe wie bei $\langle \widehat{x} \rangle$ und ebenso das Temperaturverhalten ist analog. Steigt die Temperatur, dehnt sich auch der Kristall aus, sinkt die Temperatur, zieht er sich zusammen, sofern $\alpha < 0$ ist. Für $\alpha > 0$ ergibt sich das unphysikalische Verhalten, dass sich der Kristall für zunehmende Temperaturen zusammenzieht; eine solche Korrektur ist jedoch – wie zuvor schön begründet – physikalisch sinnlos.

Anmerkung: So ganz stimmt meine letzte Behauptung über das unphysikalische Verhalten für $\alpha > 0$ nicht. Es gibt tatsächlich Festkörper, die eine negative thermische Ausdehnung haben, sich beim Erwärmen also zusammenziehen! Das ist beispielsweise für bestimmte Keramiken aus dem Lithium-Aluminium-Silikat $LiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ der Fall! Diese kommen bei der Herstellung von Glaskeramiken zum Einsatz und sorgen für die hohe Temperaturbeständigkeit der allseits bekannten Ceran-Kochflächen. Ausführlicher kann das im Artikel „Keramik mit Durchblick" aus dem Physik-Journal vom Dezember 2004 (Seiten 56/57) nachgelesen werden.