

Kvanttimekaaninen harmoninen kide

Tarkastellaan kidehilaa kuvaavaa harmonista Hamiltonin operaattoria

$$H^{\text{harm}} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2M} P(\mathbf{R})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}').$$

Olkoot $\omega_s(\mathbf{k})$ ja $\epsilon_s(\mathbf{k})$ vastaavan klassisen hilan normaalmoodien taaajuudet ja polarisaatiot. Määritellään operaattori $a_{\mathbf{k}s}$ siten, että

$$a_{\mathbf{k}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \epsilon_s(\mathbf{k}) \cdot \left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} P(\mathbf{R}) \right].$$

Operaattorin $a_{\mathbf{k}s}$ Hermiten konjugaatti $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$ on

$$a_{\mathbf{k}s}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \epsilon_s(\mathbf{k}) \cdot \left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} P(\mathbf{R}) \right].$$

Operaattoria $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$ sanotaan *fononin* luomisoperaattoriksi ja operaattoria $a_{\mathbf{k}s}$ fononin hävittämisoperaattoriksi. Lähtien paikan ja liikemäärän kanonisista kommutaatiorelaatioista

$$\begin{aligned} [u_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] &= i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \\ [u_\mu(\mathbf{R}), u_\nu(\mathbf{R}')] &= [P_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] = 0, \end{aligned}$$

käyttäen hyväksi identiteettejä

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \begin{cases} 0, & \mathbf{k} \text{ ei ole käänteishilavektori} \\ N, & \mathbf{k} \text{ on käänteishilavektori} \end{cases}$$

ja

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 0, \quad \mathbf{R} \neq 0$$

sekä täydellisen ortogonaalisen vektorijoukon ominaisuutta

$$\sum_{s=1}^3 [\epsilon_s(\mathbf{k})]_\mu [\epsilon_s(\mathbf{k})]_\nu = \delta_{\mu\nu}$$

on suoraviivainen tehtävä osoittaa, että luomis- ja hävittämisoperaattorit noudattavat kommutaatiorelaatiota

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}s}, a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'} \\ [a_{\mathbf{k}s}, a_{\mathbf{k}'s'}] &= [a_{\mathbf{k}s}^\dagger, a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger] = 0. \end{aligned}$$

Operaattorit $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ ja $P(\mathbf{R})$ voidaan kirjoittaa luomis- ja hävittämisoperaattoreiden avulla muotoon

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} (a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) \epsilon_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \\ P(\mathbf{R}) &= \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}{2}} (a_{\mathbf{k}s} - a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) \epsilon_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \end{aligned}$$

Hamiltonin operaattoriksi saadaan nyt

$$H = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2}).$$

Tämä on yksinkertaisesti $3N$ riippumattoman harmonisen oskillaattorin Hamiltonin operaattori, joten energiat ovat vastaavasti

$$E = \sum_{\mathbf{k}s} (n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2}) \hbar\omega_s(\mathbf{k}).$$

Tässä suuret $n_{\mathbf{k}s}$ ovat miehityslukuoperaattorin $\hat{n}_{\mathbf{k}s} = a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s}$ ominaisarvot, ts. $n_{\mathbf{k}s} = 0, 1, 2, \dots$

Debyen malli

Koska matriisi $D(\mathbf{R})$ on symmetrinen, on Hamilton aina diagonalisoitavissa. Tämä on helpointa tehdä liikemääräavaruudessa, missä eri hilaliikemääriin $\mathbf{k}$ liittyvät moodit ovat toisistaan riippumattomia. Koska potentiaali on harmoninen, päädyimme riippumattomien harmonisten oskillaattorien joukkoon. Termodynaamisten suureiden selvittämiseksi meidän pitäisi laskea partitiofunktio

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2})} \\ &= \sum_{\{n_{\mathbf{k}s}=0\}} e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2})}, \end{aligned}$$

mikä puolestaan edellyttäisi dispersion $\omega_s(\mathbf{k})$ tuntemusta. Käytännössä meidän on tyydyttävä normaalisti hyvin realistiseen *Debyen malliin*:

- alhaisissa lämpötiloissa vain matalaenergiset fononit ovat tärkeitä, joten
 - otamme huomioon vain akustiset moodit: 2 transversaalista 1 longitudinaalinen,
 - huomioimme vain pienen liikemäärän k omaavat fononit, jolloin dispersio on lineaarinen

$$\begin{aligned} \omega_l(k) &= c_l k \\ \omega_t(k) &= c_t k. \end{aligned}$$

- leikkaamme spektrin *Debyen frekvenssistä*

$$\omega_D \equiv \frac{k_B T_D}{\hbar}$$

ylöspäin. Tässä T_D leikkauskohtaa vastaava *Debyen lämpötila*.

Jokaisessa moodissa j tilatiheys on

$$dN_j = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2 c_j^3} \omega^2 d\omega.$$

Kokonaistilatiheys on siten

$$dN = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right) \omega^2 d\omega.$$

Koska moodien kokonaislukumäärä on

$$3N = \int_{\omega=0}^{\omega_D} dN = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right) \omega_D^3$$

saamme Debyen lämpötilaksi

$$\omega_D^3 = \frac{N}{V} 18\pi^2 \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)^{-1}$$

ja vastaavaksi tilatiheydeksi

$$dN(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega \quad (\omega < \omega_D).$$

Kanoninen partitiofunktio on

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \sum \mathbf{k}_s \hbar \omega_s(\mathbf{k}) (n_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2})} \\ &= \prod_{\mathbf{k}_s} \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}}, \end{aligned}$$

josta voimme johtaa vapaalle energialle $F = -k_B T \ln Z$ lausekkeen

$$F = \underbrace{\sum_{\mathbf{k}_s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\mathbf{k})}_{0\text{-point energy}} + k_B T \sum_{\mathbf{k}_s} \ln \left[1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} \right]$$

tai

$$F = F_0 + k_B T \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}).$$

Koska entropia on $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ ja lämpökapasiteetti määritelmänsä mukaan $C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}$ eli $C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$, voimme siis kirjoittaa

$$C_V = 3Nk_B f_D \left(\frac{T_D}{T}\right).$$

Tässä

$$f_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x dy \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2}$$

on ns. *Debyen funktio*.

Tyypillisiä Debyen lämpötiloja:

	T_D
Au	170
Cu	315
Fe	420
Cr	460
B	1250
C (timantti)	1860

Huom. Mitä korkeampi T_D sitä jäykempi ja kovempi kide.

Lämpökapasiteetti C_V käyttäytyy kuten

- $T \rightarrow \infty$

Koska

$$f_D(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{3}{x^3} \int_0^x dy y^2 = 1,$$

saamme

$$C_V \rightarrow 3Nk_B,$$

päädymme Dulong-Petit'n lämpökapasiteettiin.

- $T \rightarrow 0$

Koska

$$f_D(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{3}{x^3} \int_0^{\infty} dy \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} = \frac{\text{vakio}}{x^3},$$

saamme

$$C_V(T) \rightarrow \text{vakio} \times T^3 = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3.$$