9. Den harmoniska approximationen för kristaller

I en kristall utför atomerna eller jonerna lokaliserad svängningsrörelse omkring sina jämviktspositioner. Jämviktspositionerna kan beskrivas med Bravaisgittervektorerna $\vec{R}$. De verkliga jonpositionerna är då

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R}),$$

där $\vec{u}(\vec{R})$ betecknar den tidsberoende avvikelsen från jämviktspositionen för den jon vars jämviktsposition är $\vec{R}$.

Medan den statiska potentialenergin i en kristall kan uttryckas som

$$U_0 = \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{N}{2}\sum_{R\neq 0} \phi(\vec{R}),$$

där $\phi(\vec{R})$ är parpotentialen, blir den verkliga tidsberoende potentialenergin

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi[\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')]$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi[\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')].$$

Det är naturligt att antaga att avvikelserna från jämviktslägena $|\vec{u}(\vec{R})|$ är små i jämförelse med de interatomära avståndena. I såfall kan potentialfunktionen utvecklas i en Taylorserie omkring jämviktslägena:

$$U = \frac{N}{2}\sum_{\vec{R}\neq 0} \phi(\vec{R}) + \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\vec{R}'} [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')] \cdot (\nabla\phi)_{\vec{R}-\vec{R}'}$$

$$+\frac{1}{4}\sum_{\vec{R}\vec{R}'} ([u(\vec{R}) - u(\vec{R}')] \cdot \nabla)^2 \phi|_{\vec{R}-\vec{R}'} + ..$$

Den första termen i denna summan är den statiska potentialenergin u_0. I den andra termen uppträder summorna

$$\sum_{\vec{R}'} (\nabla\phi)_{\vec{R}-\vec{R}'}, \ \sum_{\vec{R}} (\nabla\phi)_{\vec{R}-\vec{R}'}.$$

Dessa anger krafterna på atomerna i punkterna $\vec{R}$ och $\vec{R}'$ respektive, vilka bör vara 0 enligt definitionen av jämviktspositionen. I den harmoniska approximationen blir potentialuttrycket därigenom

$$u = u_0 + u_2,$$

där

$$u_2 = \frac{1}{4}\sum_{\vec{R}\vec{R}'}\sum_{mn}[u_m(\vec{R}) - u_m(\vec{R}')]\phi_{mn}(\vec{R}-\vec{R}')$$
$$[u_n(\vec{R}) - u_n(\vec{R}')].$$

Här är tensorn ϕ_{mn} definierad som

$$\phi_{mn}(\vec{r}) = \frac{\partial^2\phi}{\partial x_m \partial x_n}.$$

Då $\phi_{mn}(\vec{R}-\vec{R}') = \phi_{nm}(\vec{R}-\vec{R}')$ och $\phi_{mn}(\vec{R}-\vec{R}') = \phi_{mn}(\vec{R}'-\vec{R})$ kan den harmoniska potentialtermen omskrivas i formen

$$U_2 = \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\vec{R}'}\sum_{mn} u_m(\vec{R}) D_{mn}(\vec{R}-\vec{R}') u_n(\vec{R}'),$$

där tensorn D_{mn} definierats som

$$D_{mn}(\vec{R}-\vec{R}') = \delta_{\vec{R}\vec{R}'}\sum_{\vec{R}''}\phi_{mn}(\vec{R}-\vec{R}'')$$
$$-\phi_{mn}(\vec{R}-\vec{R}')$$

Jonernas specifika värme

De dynamiska variablerna för jonerna i en kristall är avvikelserna $\vec{u}(\vec{R})$ från jämviktspositionerna och motsvarande rörelsemängder $\vec{P}(\vec{R})$. Energifunktionen eller Hamiltonian funktionen är då

$$H = \sum_{\vec{R}} \frac{\vec{P}(\vec{R})^2}{2M} + U_0 + \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\vec{R}'}\sum_{mn} u_m(\vec{R}) D_{mn}(\vec{R}-\vec{R}') u_n(\vec{R}').$$

Då jonerna kan beskrivas som klassiska partiklar beskrivs deras energifördelning av Boltzmann's fördelningsfunktion $e^{-\beta H}$, där $\beta = 1/k_B T$.

Medelvärdet av jonernas energi blir

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{\beta H} H}{\int d\Gamma e^{-\beta H}},$$

där $d\Gamma$ betecknar

$$d\Gamma = \Pi_{\vec{R}} d\vec{u}(\vec{R}) d\vec{P}(\vec{R})$$

Energimedelvärdet kan skrivas i mer kompakt form som

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} log Z,$$

där Z betecknar partitionsfunktionen

$$Z = \int d\Gamma e^{-\beta H}.$$

Partitionsfunktionens temperaturberoende kan isoleras i en yttre faktor med hjälp av följande byte av integrationsvariabler:

$$\vec{u}(\vec{R}) \equiv \beta^{-1/2} \vec{v}(\vec{R}),$$
$$\vec{P}(\vec{R}) \equiv \beta^{-1/2} \vec{\pi}(\vec{R}).$$

Uttryckt med hjälp av variablerna $\vec{v}$ och $\vec{p}$ blir partitionsfunktionen

$$Z = e^{-\beta U_0} \beta^{-3N} \tilde{Z},$$

där $\vec{\tilde{Z}}$ är den temperaturoberoende integralen

$$\tilde{Z} = \int \Pi_{\vec{R}} d\vec{v}(\vec{R}) d\vec{\pi}(\vec{R})$$

$$exp\{-\sum \frac{\pi^2}{2M} - \frac{1}{2} \sum_{mn} \vec{v}_m(\vec{R}) D_{mn}(\vec{R} - \vec{R}') v_n(\vec{R}')\}.$$

Medelvärdet för energin blir då

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} log(e^{-\beta U_0} \beta^{-3N} \tilde{Z})$$

$$\begin{aligned}&= \frac{U_0}{V} + \frac{3N}{V} k_B T \\ &= u_0 + 3nk_B T\end{aligned}$$

Det klassiska resultatet vid $T = 0$ är det för en rigid kristall:

$$u(T = 0) = u_0.$$

Det klassiska resultatet för det joniska specifika värmet är

$$c_v = 3nk_B,$$

vilket kallas Dulong-Petit-lagen. Denna är i god överensstämmelse med empiriska värden för de flesta kristallina ämnen vid rumstemperatur. Det mest kända undantaget är diamant för vilket c_v är mindre än det klassiska resultat redan vid rumstemperatur.

9.2. Harmonisk svängningsrörelse i en kristall

Oskillationsmoderna i en harmonisk kristall är enklast att åskådliggöra i ett idealiserat 1-dimensionellt exempel med ett lineärt system av partiklar med lika massa, som är kopplade med harmoniska oskillatorer.

Antag att jämviktspositionerna är ekvidistanta med avståndet a. Avvikelsen från jämviktsläget na för den n:te partikeln betecknas $u(na)$. Partikelsystemets potentialenergi blir då

$$u_2 = \frac{1}{2} K \sum_n [u(na) - u([n+1]a)]^2.$$

Här betecknar K fjäderkonstanten. Den klassiska rörelseekvationen för den n:te partikeln är

$$M = (na) = \frac{\partial u_2}{\partial u(na)} = -K[2u(na)$$
$$-u([n-1]a) - u([n+1]a)]$$

Det är naturligt att pålägga det periodiska randvillkoret

$$u([N+1]a) = u(a),$$
$$u(0) = u(Na),$$

på systemet.

Lösningen till rörelseekvationen kan sökas med ansatsen

$$u(na,t) = e^{i(kna-\omega t)}.$$

Randvillkoret förutsätter att

$$e^{ikNa} = 1,$$

vilket innebär att "vågvektorn k blir kvantiserad:

$$k = \frac{2\pi}{a}\frac{n}{N}, \quad n = heltal.$$

Vågvektorer som skiljer sig med heltalsmultipler av $2\pi/a$ ger samma lösning. Olika lösningar fås därigenom bara då

$$k = \frac{2\pi}{a}\frac{n}{N}, \quad n = 1, 2, ...N.$$

Detta innebär att det finns N olika k-värden. Dessa kan också väljas så att

$$k = \frac{2\pi}{a}\frac{n}{N},\ n = -\frac{N}{2},\ -\frac{N}{2}+1, \ldots, +\frac{N}{2}.$$

Insättning av ansatsen i rörelseekvationen leder till

$$-M\omega^2 = -K[2 - e^{-ika} - e^{ika}].$$

Lösning för ω ger dispersionsrelationen:

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}}|sin\frac{ka}{2}|.$$

För varje k-värde uppträder två olika lösningar:

$$e^{\pm i(kna-\omega t)}.$$

Detta innebär att det finns $2N$ olika lösningar för det harmoniska masspunktsystemet. Fösningarna beskriver vågrörelse längs systemet vars grupphastighet är

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial K}.$$

För små vågtal är

$$\omega \approx a\sqrt{\frac{K}{M}}|k|,$$

så att fashastigheten och grupphastigheten sammanfaller.

Dispersionsrelationen blir mer intressant om det finns mer än en jon per elementarcell. Antag att jämviktspositionerna för dessa är na och $na + d$, så att $d < a/2$.

Ett sådant system kan realiseras om jonerna på avståndet d från varandra är bundna med en harmonisk fjäder med större styvhet (K) än de på avståndet $a - d$ (G).

Den harmoniska potentialenergin för detta system är

$$u_2 = \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2$$
$$+\frac{G}{2} \sum_n [u_2(na) - u_1([n+1]a)]^2.$$

Här betecknar $u_1(na)$ avvikelsen från jämviktsläget för den jon vars jämviktsläge är na, och $u_2(na)$ avvikelsen från $na + d$ för den näst på följande jonen. Då $d < a$ bör $K > G$.

De två rörelseekvationerna för detta system är

$$M_1(na) = -\frac{\partial u_2}{\partial u(na)} = -K[u_1(na) - u_2(na)]$$
$$-G[u_1(na) - u_2([n-1]a)],$$
$$M_2(na) = -\frac{\partial u_2}{\partial u(na)} = -K[u_2(na) - u_1(na)]$$
$$-G[u_2(na) - u_1([n+1]a)]$$

Lösningen för detta kopplade ekvationssystem sökes med ansatsen

$$u_1(na) = \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)},$$
$$u_2(na) = \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}.$$

De periodiska randvillkorena är i detta fall

$$u_1(a) = u_1([N+1]a),$$
$$u_2(a) = u_2([N+1]a).$$

Dessa leder till kvantiseringen av vågvektorn k:

$$k = \frac{2\pi}{a}(\frac{n}{N}),\ n = heltal,$$

och därigenom till N inekvivalenta k-värden mellan $-\pi/a$ och $+\pi/a$.

Sekularekvationen för ekvationssystemet fås genom insättning och bortförkortning av exponentialfunktionen:

$$[M\omega^2 - (K+G)]\epsilon_1 + (K + Ge^{ika})\epsilon = 0$$
$$(K + Ge^{ika})\epsilon_1 + [M\omega^2 - (K+G)]\epsilon_2 = 0.$$

Detta homogena ekvationssystem har otriviala lösningar bara då dess determinant är 0. Determinantvillkoret är i utskriven form

$$[M\omega^2 - (K+G)]^2 - (K + Ge^{ika})(K + Ge^{-ika}) = 0.$$

Lösningen för ω^2 är

$$\omega^2 = \frac{K+G}{M} + \pm\frac{1}{M}\sqrt{K^2 + G^2 + 2KGcos(ka)}.$$

I detta fall finns det två olika slag av lösningar. Med + tecknet fås den s.k. optiska grenen av dispersionsrelationen, vilken för små k-värden ger det konstanta frekvensvärdet

$$\omega = \sqrt{\frac{2}{M}(K+G)}.$$

Lösningen med negativt förtecken för kvadratroten ger den s.k. akustiska grenen, vilken kännetecknas att ω är proportionellt mot k för små värden på k:

$$\omega \simeq \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}}ka$$

Lösningen för amplituderna ϵ_1 och ϵ_2 är

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \mp \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|},$$

där det övre förtecknet uppträder för den optiska och det nedre för den akustiska grenen.

För små k-värden blir $\epsilon_2 = \epsilon_1$ för den akustiska grenen, vilket innebär att jonerna inom en elementarcell rör sig i fas. För den optiska grenen blir däremot $\epsilon_2 = -\epsilon_1$, vilket innebär att jonerna inom en elementarcell rör sig med motsatt fas.

Normalmoderna i ett 3-dimensionellt monatomärt Bravaisgitter

Den harmoniska approximationen för potentialenergin i ett 3-dimensionellt monatomärt Bravaisgitter är

$$u_2 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \sum_{mn} u_m(\vec{R}) D_{mn}(\vec{R} - \vec{R}') u_n(\vec{R}').$$

Matriserna D_{mn} är symmetriska:

$$D_{mn}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 U}{\partial u_m(\vec{R}) \partial u_n(\vec{R}')}.$$

Den fullständiga symmetrin under reflexion av koordinataxlarna i Bravaisgitter leder vidare till att

$$D_{mn}(\vec{R} - \vec{R}') = D_{mn}(\vec{R}' - \vec{R}).$$

Av detta följer att

$$D_{mn}(\vec{R} - \vec{R}') = D_{nm}(\vec{R} - \vec{R}'),$$

eller *mao* att D är symmetrisk både vid utbyte av matrisindexen mn och argumenten $\vec{R}, \vec{R}'$ skilt för sig.

För matrisen D gäller ytterligare att

$$\sum_{\vec{R}} D_{mn}(\vec{R}) = 0.$$

Detta är en konsekvens av att om alla avvikelser $u_m(\vec{R})$ är lika med samma (godtyckliga) konstanta vektor $\vec{d}$, är effekten bara en förskjutning av hela kristallen med vektorn $\vec{d}$ utan att någon elastisk potentialenergi uppstår:

$$0 = \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \sum_{mn} d_m D_{mn}(\vec{R} - \vec{R}') d_n =$$

$$N \sum_{mn} d_m d_n \sum_{\vec{R}} D_{mn}(\vec{R})$$

Då ekvationen måste gälla för godtyckliga vektorer $\vec{d}$ följer att

$$\sum_{\vec{R}} D_{mn}(\vec{R}) = 0.$$

Rörelseekvationerna för den kristalljon vars jämviktsläge är $\vec{R}$ är

$$M_m(\vec{R}) = -\frac{\partial u_2}{\partial u_m(\vec{R})} = -\sum_{\vec{R},n} D_{mn}(\vec{R} - \vec{R}') u_n(\vec{R}').$$

Lösningen kan sökas med ansatsen

$$\vec{u}(\vec{R}, t) = \vec{\epsilon} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)},$$

där $\vec{\epsilon}$ är en konstant amplitudvektor.

Det periodiska (Bohr-von Karman) randvillkoret

$$\vec{u}(\vec{R} + N_i \vec{a}_i) = \vec{u}(\vec{R})$$

förutsätter att vågvektorn $\vec{k}$ i lösningsansatsen i formen

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\vec{b}_3, \quad n_i = heltal.$$

Här är $\{\vec{a}_i\}$ och $\{\vec{b}_1\}$ basvektorer i Bravaisgittret $\mathcal{B}$ och det reciproka gittret $\mathcal{B}^{-1}$ respektive. Det finns N sådana vektorer inom elementarcellen i $\mathcal{B}^{-1}$.

Insättning av lösningsansatsen i rörelseekvationen leder till

$$M\omega^2\epsilon_m = \sum_{\vec{R}'n} D_{mn}(\vec{R}-\vec{R}')\epsilon_n e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}'-\vec{R})}$$
$$= \sum_n \tilde{D}_{mn}(\vec{k})\epsilon_n.$$

Här har matrisen $\tilde{D}_{mn}(\vec{k})$ definierats som

$$\tilde{D}_{mn}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} D_{mn}(\vec{R})e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}.$$

Matrisen $\tilde{D}_{mn}(\vec{k})$ kan skrivas i reell form med hjälp av följande manipulationer:

$$\tilde{D}_{mn}(\vec{k}) = \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}} D_{mn}(\vec{R})[e^{-\vec{k}\cdot\vec{R}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} - 2].$$

Här har matrisens symmetriegenskaper uttnyttjats. Av detta följer att

$$\tilde{D}_{mn}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} D_{mn}(\vec{R})[cos(\vec{k}\cdot\vec{R}) - 1]$$
$$= -2\sum_{\vec{R}} D_{mn}(\vec{R})sin^2(\frac{\vec{k}\cdot\vec{R}}{2}).$$

Detta visar dels att $\tilde{D}$ är reell samt att

$$\tilde{D}_{mn}(\vec{k}) = \tilde{D}(-\vec{k}).$$

Varje reell symmetrisk 3×3 matris har 3 reella egenvektorer $\vec{\epsilon}^1$, $\vec{\epsilon}^2$ och $\vec{\epsilon}^3$.

$$\sum_n \tilde{D}_{mn}(\vec{k})\epsilon_n^s = \lambda_s(\vec{k})\epsilon_m^s.$$

Egenvektorerna kan ortonormeras:

$$\vec{\epsilon}^s\cdot\vec{\epsilon}^t = \delta_{st},\ s,t = 1,2,3.$$

Dessa egenvektorer och motsvarande egenvärden representerar systemets normalmoder. För dessa reduceras rörelseekvationen till

$$M\omega^2\epsilon_m^s = \sum_n \tilde{D}_{mn}(\vec{k})\epsilon_n^s = \lambda^s(\vec{k})\epsilon_m^s,$$

så att

$$\omega_s(\vec{k}) = \sqrt{\frac{\lambda^s(\vec{k})}{M}}$$

För små $|\vec{k}|$-värden är

$$\tilde{D}_{mn}(\vec{k}) \approx -k^2 \sum_{\vec{R}} (\hat{k}\cdot\vec{R})^2 D_{mn}(\vec{R}).$$

För små k-värden (dvs långa våglängder) gäller då att

$$\omega_s(\vec{k}) = c_s(\hat{k})k,$$

där $c_s^2(\hat{k})$ är egenvärden till matrisen

$$-\frac{1}{2M}\sum_{\vec{R}} (\hat{k}\cdot\vec{R})^2 D_{mn}(\vec{R}).$$

För ett tredimensionellt monatomärt Bravaisgitter gäller därigenom att alla egenmoder är av akustisk typ.

Ifall elementarcellen i Bravaisgittret har p atomer i inekvivalenta positioner har gittret $3p$ normal moder, varav vilka 3 är akustiska och $3(p-1)$ optiska.

11. Kvantmekanisk beskrivning av en harmonisk kristall

Det kvantmekaniska uttrycket för den inre energin per partikel i ett mångpartikelsystem är

$$u = \frac{1}{VZ}\sum_i E_i e^{-\beta E i},$$

där $\beta = 1/k_B T$ och Z är partitionsfunktionen

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}.$$

Här är energierna E_i de diskreta energivärdena för mångpartikelsystemets kvanttillstånd.

Sambandet mellan den kvantmekaniska och den klassiska beskrivningen av en harmonisk kristall är att energiegenvärdena E_i sammanfaller med energiegenvärdena till den harmoniska Hamiltonoperatorn

$$H_2 = \sum_{\vec{R}} \frac{1}{2M} P^2(\vec{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \sum_{mn} u_m(\vec{R}) D_{mn}(\vec{R} - \vec{R}') u_n(\vec{R}')$$

Denna har samma formella form i både den klassiska och den kvantmekaniska beskrivningen.

Hamiltonoperatorn H_2 är ett bilineärt uttryck i $\vec{P}$ och $\vec{u}$. Om matrisen D_{mn} diagonaliseras kan Hamiltonoperatorn skrivas som summan av $3N$ oberoende harmoniska oskillatorers Hamiltonoperatorer.

För detta kan man införa skapelse- och förintelseoperatorer $a_{\vec{k}s}$ och $a^{\dagger}_{\vec{k}s}$ som

$$a^{+}_{\vec{k}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \hat{\epsilon}^s \cdot \{ \sqrt{\frac{M\omega_s(\vec{k})}{2\hbar}} \vec{u}(\vec{R}) + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M \omega_s(\vec{k})}} \vec{P}(\vec{R}) \},$$

$$a^{\dagger}_{\vec{k}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \hat{\epsilon}^s \cdot \{ \sqrt{\frac{M\omega_s(\vec{k})}{2\hbar}} \vec{u}(\vec{R}) - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M \omega_s(\vec{k})}} \vec{P}(\vec{R}) \}.$$

Kommutationsrelationerna för $\vec{u}$ och $\vec{P}$ är

$$[u_m(\vec{R}),\, P_n(\vec{R}')] = i\hbar \delta_{mn} \delta_{\vec{R}\vec{R}'},$$
$$[u_m(\vec{R}),\, u_n(\vec{R}')] = [\vec{P}_m(\vec{R}),\, \vec{P}_n(\vec{R}')] = 0.$$

Dessa leder till följande kommutationsrelationer för $a_{\vec{k}s}$ och $a^{\dagger}_{\vec{k}s}$:

$$[a_{\vec{k}s},\, a^\dagger_{\vec{k}'s'}] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\,\delta_{ss'},$$

$$[a_{\vec{k}s},\, a_{\vec{k}'s'}] = [a^\dagger_{\vec{k}s},\, a^\dagger_{\vec{k}'s'}] = 0.$$

Den första kommutatorn mellan $a_{\vec{k}s}$ och $a^\dagger_{\vec{k}s'}$ kan härledas på följande sätt:

$$[a_{\vec{k}s}, a^\dagger_{\vec{k}'s'}] = \frac{1}{N}\sum_{\vec{R}\vec{R}'} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}'}\frac{1}{2\hbar}$$

$$\{-i\sqrt{\frac{\omega_s(\vec{k})}{\omega_{s'}(\vec{k})}}\hat{\epsilon}^s\cdot\vec{u}(\vec{R})\hat{\epsilon}^{s'}\cdot\vec{P}(\vec{R}')$$

$$+i\sqrt{\frac{\omega_{s'}(\vec{k})}{\omega_s(\vec{k})}}\hat{\epsilon}^s\cdot\vec{P}(\vec{R})\hat{\epsilon}^s\cdot\vec{u}(\vec{R}')$$

$$-i\sqrt{\frac{\omega_{s'}(\vec{k}')}{\omega_s(k)}}\hat{\epsilon}^{s'}\cdot\vec{u}(\vec{R}')\hat{\epsilon}^s\cdot\vec{P}(\vec{R})$$

$$+i\sqrt{\frac{\omega_s(\vec{k})}{\omega_{s'}(\vec{k}')}}\hat{\epsilon}^{s'}\cdot\vec{P}(\vec{R})\hat{\epsilon}^s\cdot\vec{u}(\vec{R})\}$$

$$= \frac{1}{2\hbar N}\sum_{\vec{R}\vec{R}'} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}+i\vec{k}'\cdot\vec{R}'}\{-i\sqrt{\frac{\omega_s(\vec{k})}{\omega_{s'}(\vec{k}')}}i\hbar\delta_{mn}\delta_{\vec{R}\vec{R}'}\epsilon^s_m\epsilon^{s'}_n$$

$$+i\sqrt{\frac{\omega_{s'}(\vec{k}')}{\omega_s(\vec{k})}}(-i\hbar)\delta_{mn}\delta_{\vec{R}\vec{R}'}\epsilon^s_m\epsilon^{s'}_n\}$$

Egenvektorernas $(\hat{\epsilon}^s)$ ortogonalitet leder till att $s = s'$. Härigenom fås

$$[a_{\vec{k}s},\, a^\dagger_{\vec{k}'s'}] = \frac{1}{2N}\sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}}\{\sqrt{\frac{\omega_s(\vec{k})}{\omega_s(\vec{k}')}}+\sqrt{\frac{\omega_s(\vec{k}')}{\omega_s(\vec{k})}}\}$$

Vidare gäller att

$$\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = N\delta_{\vec{k},\vec{0}},$$

varav den sökta kommutationsrelationen följer.

Om $\vec{u}$ och $\vec{P}$ uttryckes som lineära kombinationer av $a_{\vec{k}s}$ och $a_{\vec{k}'s'}$, vilket är möjligt pga normalmoderna ortogonalitet och fullständighet blir Hamiltonoperatorn

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

Denna Hamiltonoperator är summan av $3N$ oberoende harmoniska oskillatorers Hamiltonoperatorer då det finns N $\vec{k}$-vektorer i elementarcellen i det inversa Bravaisgittret som satisfierar de periodiska randvillkoren och s antar värden a $1, 2, 3$.

De diskreta energierna för kristallen kommer därigenom att ha formen

$$E = \sum_{\vec{k}s} \hbar\omega_{\vec{k}s}(n_{\vec{k}s} + \frac{1}{2}),$$

där $n_{\vec{k}s}$ anger excitationstalet för normalmoden $\vec{k}s(n_{\vec{k}s} = 0, 1, ...)$.

De kvantiserade oskillationerna i kristaller kallas fononer. Excitationstalet $n_{\vec{k}s}$ anger då antalet fononer med vågvektorn $\vec{k}$ och modindexet s.

11.2. Fononernas bidrag till det specifika värmet

Fononernas bidrag till det specifika värmet är

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T},$$

där

$$u = \frac{1}{VZ}\sum_i E_i e^{-\beta E_i},$$

och energierna E_i är summan av fononenergierna

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

Energin kan skrivas som den negativa derivatan av partitionsfunktionen Z:s med avseende å $\beta = 1/k_B T$:

$$u = -\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial \beta} log Z,$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Varje heltalskombination $\{n_{\vec{k}s}\}$ definierar ett energitillstånd E_i. Partitionsfunktionen fås därför som summan över alla sådana heltalskombinationer:

$$Z = \sum_{\{n\}} e^{-\beta \sum_{\vec{k}s}(n_{\vec{k}s}+\frac{1}{2})\hbar\omega_s(\vec{k})}$$

$$= \sum_{\{n\}} \Pi_{\vec{k}s} e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})(n_{\vec{k}s}+\frac{1}{2})}$$

$$= \Pi_{\vec{k}s}\{e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})/2} + e^{-3\beta\hbar\omega_s(\vec{k})/2} + e^{-5\beta\hbar\omega_s(\vec{k})/2} + ...\}$$

$$= \Pi_{\vec{k}s}\frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}}.$$

Detta leder till

$$u = -\frac{1}{V}\sum_{\vec{k}s}\frac{\partial}{\partial\beta} log(\frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}})$$

$$= \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}s}\hbar\omega_s(\vec{k})(n_s(\vec{k}) + \frac{1}{2}).$$

Här är $n_s(\vec{k})$ det genomsnittliga antalet $(\vec{k}s)$-fononer:

$$n_s(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}.$$

Formellt blir då energitätheten för en harmonisk kristall

$$u = u_0 + \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}s}\frac{1}{2}\hbar\omega_s(\vec{k}) + \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}s}\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}.$$

Det specifika värmet blir

$$c_v = \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}s}\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}-1}).$$

Det specifika värmet vid höga temperaturer

Vid höga temperaturer är

$$\beta = \frac{1}{k_B T} << 1,$$

så att exponentialfunktionen i uttrycket

$$c_v = \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}s}\frac{\partial}{\partial T}\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\omega s(\vec{k})}-1}$$

kan serieutvecklas:

$$\frac{1}{e^{\beta\omega}-1} \simeq \frac{1}{\beta\omega + \frac{\beta^2\omega^2}{2} + \frac{\beta^3\omega^3}{6} + ...}$$

$$\simeq \frac{1}{\beta\omega}\{1 - \frac{\beta\omega}{2} + \frac{\beta^2\omega^2}{12} + ...\}$$

Detta leder till följande serieutveckling för c_v:

$$c_v = 3nk_B\{1 - \frac{\hbar^2}{12(k_B T)^2}\frac{1}{3N}\sum_{\vec{k}s}\omega_s(\vec{k}) + ...\}.$$

Den första termen är den klassiska Dulong-Petit-lagen. Den andra korrektionstermen visar att c_v för låga temperaturer blir mindre än det klassiska värdet.

Det specifika värmet vid låga temperaturer

För kristaller med makroskopisk dimension kan modsumman över $\vec{k}$ i uttrycket för det specifika värmet ersättas med en integral, då de av randvillkoren tillåtna $\vec{k}$-värdena kommer att ligga tätt:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar\omega_s(\vec{k})/k_BT} - 1}.$$

Det största bidraget till integralen ges av de lägsta frekvenserna, då de frekvenser för vilka

$$\hbar\omega_s(\vec{k}) >> k_BT$$

leder till mycket små värden för integranden. De lägsta frekvenserna är de för frekvenserna för akustiska moderna för vilka

$$\omega_s(\vec{k}) = c_s(\vec{k})k,$$

för små $\vec{k}$-värden. Trots att $\vec{k}$-värdena är begränsade till den första Brillouinzonen kan de tas som obegränsade i integralen över de akustiska frekvenserna, då bidragen från stora värden för $|\vec{k}|$ är försvinnande små.

För små temperaturer gäller därför

$$\begin{aligned} c_v &\simeq \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\vec{k}s} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\vec{k})k}{e^{\hbar c_s(\vec{k})k/k_BT} - 1} \\ &\simeq \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\vec{k}s} \frac{k_BT}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \frac{\hbar ck/k_BT}{e^{\hbar ck/kBT} - 1} \end{aligned}$$

Med byte av integrationsvariabel till

$$x = \frac{\hbar c_s(\vec{k})k}{k_BT}$$

fås

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_BT)^4}{(\hbar c)^3} \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

Här är c medelvärdet av de tre ljudhastigheterna c_1, c_2 och c_3, definierat som

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3}\sum_s \int \frac{d\hat{k}}{4\pi}\frac{1}{c_s(\hat{k})^3}.$$

Den bestämda integralen kan bestämmas genom serieutveckling och integration term för term:

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^\infty \int dx x^3 e^{-nx}$$
$$= 6\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Det joniska specifika värmet vid låga temperaturer blir därför

$$c_v \approx \frac{\partial}{\partial T}\frac{\pi^2}{10}\frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} = \frac{2\pi^2}{5}k_B(\frac{k_B T}{\hbar c})^3.$$

Detta uttryck är i god överenstämmelse med data. Det totala specifika värmet för fasta ämnen vid låga temperaturer är

$$c_v = \alpha T + \gamma T^3,$$

där αT termen är det elektroniska och γT^3 det joniska bidraget.

Debye och Einstein-modellerna

Beräkning av det specifika värmet för temperaturer i området mellan området närmast ovanför den absoluta 0-punkten och rumstemperatur förutsätter att dispersionsrelationen $\omega_s(\vec{k})$ är fullständigt känd.

Debye gjorde det förenklande antagandet att dispersionsrelationen för alla moder är akustiska med en universell hastighet:

$$\omega = ck.$$

Vidare antog han att integralen över $\vec{k}$ i uttrycket

$$c_v = 3\frac{\partial}{\partial T}\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\frac{\hbar ck}{e^{\hbar ck/k_BT}-1}$$

bör avbrytas vid ett värde $|\vec{k}| = k_D$, som bestäms så att antalet moder i den första Brillouinzonen är lika med antalet joner i kristallen:

$$n\frac{(2\pi)^3}{V} = 4\pi\frac{k_D^3}{3}$$

varav följer att partikeltätheten n är

$$n = \frac{k_D^3}{6\pi^2}.$$

I denna modell (Debye-modellen) blir det specifika värmet

$$c_v = 3\frac{\partial}{\partial T}\frac{\hbar c}{2\pi^2}\int_0^{k_D} dk \frac{k^3}{e^{\beta\hbar ck/k_BT}-1}.$$

Den s.k. Debyefrekvensen ω_D och motsvarande "Debyetemperatur" θ_D definieras som

$$\omega_D = ck_D,$$
$$k_B\theta_D = \hbar\omega_D.$$

Med

$$x = \frac{\hbar ck}{k_BT}$$

blir det specifika värmet

$$c_v = 9nk_B(\frac{T}{\theta_D})^3\int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}$$

För låga temperaturer är

$$c_v \approx 9nk_B(\frac{T}{\theta_D})^3\int_0^{\infty} dx \frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}$$
$$= \frac{12\pi^4}{5}nk_B(\frac{T}{\theta_D})^3.$$

Debyetemperaturen är i allmänhet större än $100K$.

	F	Cl	Br	I
Li	730*	422	–	–
Na	492	321	224	164
K	336	231	173	131
Rb	–	165	131	103

* Debyetemperaturen i K.

I den urspungliga Einsteinsmodellen antogs alla frekvenser ω ha ett universellt konstant värde. En moderniserad version är att låta de optiska moderna ha ett konstant frekvensvärde, och att behandla de akustiska moderna skilt för sig. Einsteinmodellen leder till ett exponentiellt beteende för det specifika värmet vid låga temperaturer, vilket inte överensstämmer med data.

I Debye-modellen gäller att

$$\begin{aligned}\frac{N}{V} &= 3\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\theta(k_D - k) \\ &= \int d\omega g_D(\omega),\end{aligned}$$

där $g_D(\omega)$ är tillståndstätheten, dvs $g_D(\omega)d\omega$ anger antalet energitillstånd inom $d\omega$. Detta innebär att

$$\begin{aligned}g_D(\omega) &= 3\int_{k<k_D} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\delta(\omega - ck) \\ &= \frac{3}{2\pi^2}\int_0^{k_D} dkk^2\delta(\omega - ck) \\ &= \frac{3}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{c^3}\theta(\omega_D - \omega).\end{aligned}$$

Denna skarpt avbrutna tillståndstäthet är i god kvalitativ överensstämmelse med data från neutronspridning från metaller.