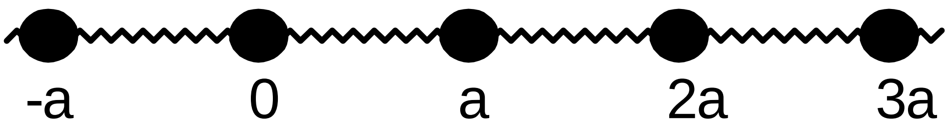
Klasičen 1D kristal

Martin Strojnik
FMF, vaje iz fizike trdne snovi, 7.11.2007

Namen naloge je pokazati, da če v 1D kristal predstavimo kot verigo N povezanih harmonskih oscilatorjev, le ta pri $T > 0$ ni stabilen.



Imejmo torej kristal kot je narisan na sliki, z ravnovesnimi legami atomov na razdaljah na, odmike iz teh leg pa označimo $q_n = x - na$.

Hamiltonjan takega kristala se zapiše kot

$$H = \sum_{n=1}^{N} \frac{p_n^2}{2M} + \sum_{n=1}^{N-1} \frac{1}{2} K \left(q_{n+1} - q_n\right)^2, \quad M - masa,\ K - koeficient\ vzmeti, \tag{1}$$

pri čemer prvi člen za naš problem ni relevanten, saj nas dinamika nihanja ne zanima, temveč zgolj lege gradnikov. Kar nas zanima so odmiki leg atomov iz svojih ravnovesnih leg, če so $q_n \ll a$, potem je kristal stabilen. V nasprotnem primeru lege atomov niso določene, sturuktura ni trdna. Prva izbira bi bil torej izračun $\langle q_n^2 \rangle$, vendar pa v tem primeru lahko dobimo divergenco tudi zgolj zaradi translacije celega kristala, zato raje fiksirajmo nek 'izhodiščni' atom ter izračunajmo $\left\langle (q_n - q_0)^2 \right\rangle$. Pojavi pa se nam še en problem. Harmonski oscilatorji so sklopljeni, zato členov v vsoti Hamiltonajna ne moremo izračunati direktno. Tako moramo bazo sistema razklopiti, kar naredimo z prehodom v frekvenčni prostor. Zapišimo torej odmike v bazi ravnih valov.

$$q_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k q_k \exp\left(ikna\right), \quad k - velikost\ valovnega\ vektorja$$

Tudi tu sem za odmik uporabil oznako q, vendar pa indeks k določa frekvenčni prostor, medtem ko se index n nanaša na metričen prostor. Ker so odmiki realni ($q_n^* = q_n$) velja $q_{-k} = q_k^*$, oz so neodvisne prostorske stopnje zgolj za $k \geq 0$. Za lažje reševanje predpostavimo tudi periodične robne pogoje $q_N = q_0$, $e^{ikNa} = 1$, od koder sledi da je

$$k = \frac{2\pi}{Na} n, \qquad k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right] \rightarrow k \in \left[0, \frac{\pi}{a}\right].$$

Vstavimo sedaj naš razvoj v enačbo za odmik

$$\begin{aligned} \left\langle (q_n - q_0)^2 \right\rangle &= \left\langle \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k q_k \exp\left(ikna\right) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k q_k \right)^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \left(\sum_k q_k \left(\exp\left(ikna\right) - 1\right) \right)^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k,k'} \langle q_k q_{k'} \rangle \left(\exp\left(ikna\right) - 1\right) \left(\exp\left(ik'na\right) - 1\right) \end{aligned} \tag{2}$$

Sedaj moramo dobiti matrične elemente $\langle q_k q_{k'} \rangle$. Poglejmo si najprej kako izgleda hamiltonjan v fourierovem prostoru.

$$
\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2} K \sum_n \left(q_{n+1} - q_n\right)^2 \\
&= \frac{1}{2} K \sum_n \frac{1}{N} \sum_{k,k'} q_k \left[\exp\left(ik\left(n+1\right)a\right) - \exp\left(ikna\right)\right] q_{k'} \left[\exp\left(ik'\left(n+1\right)a\right) - \exp\left(ik'na\right)\right] \\
&= \frac{1}{2} K \sum_{k,k'} q_k q_{k'} \underbrace{\frac{1}{N} \sum_n \exp\left(i\left(k+k'\right)na\right)}_{\delta\left(k+k'=0\right)} \left[\exp\left(ika\right) - 1\right] \left[\exp\left(ik'a\right) - 1\right] \\
&= \frac{1}{2} K \sum_k q_k q_{-k} \left[\exp\left(ika\right) - 1\right] \left[\exp\left(-ika\right) - 1\right]
\end{aligned}
$$

Eksponentni faktorji se zmnožijo v

$$
\begin{aligned}
\left[e^{ika} - 1\right]\left[e^{-ika} - 1\right] &= \left[2 - e^{ika} - e^{-ika}\right] = 2\left[1 - \frac{\left(\exp\left(-ika\right) + \exp\left(ika\right)\right)}{2}\right] \\
&= 2\left[1 - \cos\left(ka\right)\right] = 4 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)
\end{aligned}
$$

Hamiltonjan, ki je torej oblike

$$
H = \sum_k 2K \; q_k q_{-k} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \tag{3}
$$

sedaj odvajamo po q_{-k}, da se znebimo vsote ter lahko uporabimo znane termodinamske relacije.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial H}{\partial q_{-k}} &= 2K \; q_k \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \\
q_k &= \frac{1}{2K \; \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \frac{\partial H}{\partial q_{-k}}
\end{aligned}
$$

Od koder lahko dobimo matrični element

$$
\begin{aligned}
\langle q_k q_{k'} \rangle &= \frac{1}{2K \; \sin^2\left(\frac{k'a}{2}\right)} \left\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_{-k'}} \right\rangle \\
&= \frac{kT}{2K \; \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \delta\left(k = -k'\right) \qquad (4)
\end{aligned}
$$

Zadnjo relacijo dobimo iz ekviparticijskega izreka in je izpeljana na koncu poročila.

Sedaj ko imamo matrični element ga lahko vstavimo v enačbo (2)

$$
\begin{aligned}
\left\langle (q_n - q_0)^2 \right\rangle &= \frac{1}{N}\sum_{k,k'} \frac{k_bT}{2K\ \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)}\delta\left(k=-k'\right)\left(\exp\left(ikna\right)-1\right)\left(\exp\left(ik'na\right)-1\right) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{k} \frac{k_bT}{2K\ \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)} 4\sin^2\left(\frac{kna}{2}\right) \\
&= \frac{2k_bT}{KN}\sum_k \left(\frac{\sin\frac{kna}{2}}{\sin\frac{ka}{2}}\right)^2
\end{aligned}
$$

Pri velikem številu atomov $N \to \infty$ lahko vsoto nadomestimo z integralom

$$
k = \frac{2\pi}{Na}n \to dk = \frac{2\pi}{Na}dn \to dn = \frac{Na}{2\pi}dk
$$

$$
\begin{aligned}
\left\langle (q_n - q_0)^2 \right\rangle &= \frac{2k_bT}{KN}\frac{Na}{2\pi}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\left(\frac{\sin\frac{kna}{2}}{\sin\frac{ka}{2}}\right)^2 dk \\
&= \frac{2k_bTa}{\pi K}\int_0^{\pi/a}\left(\frac{\sin\frac{kna}{2}}{\sin\frac{ka}{2}}\right)^2 dk, \qquad \sin\frac{ka}{2} < \frac{ka}{2} \\
&> \frac{2k_bTa}{\pi K}\int_0^{\pi/a}\left(\frac{\sin\frac{kna}{2}}{\frac{ka}{2}}\right)^2 dk, \quad x = \frac{nka}{2} \to dk = \frac{2}{na}dx \\
&= \frac{2k_bTa}{\pi K}\int_0^{n\pi/2}\left(\frac{n\sin x}{x}\right)^2 \frac{2}{na}dx \\
&= n\frac{4k_bT}{\pi K}\int_0^{n\pi/2}\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 dx \\
&> n\frac{4k_bT}{\pi K}\int_0^{\pi/2}\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 dx \\
\left\langle (q_n - q_0)^2 \right\rangle &\propto n \quad \text{za } T > 0
\end{aligned}
$$

Torej vidimo, da bolj ko se odmikamo od izhodiščnega atoma, večji so odmiki od ravnovesnih leg. Ko imamo zelo veliko atomov, tudi odmiki divergirajo v neskončnost, torej kristal ne more obstajati! Dodati bi bilo treba, da smo v izpeljavi uporabili klasično sliko ter ekviparticijski izrek, zato takšnega opisa ne moremo uporabiti za zelo nizke temperature. Omeniti je potrebno se, da je končni rezultat konsistenten tudi z "raztegnjenim kristalom", kjer se razdalja a med atomi poveča, atomi pa so fiksni v novih mirovnih legah. Da ta primer izključimo (če bi se to res zgodilo, bi še vedno imeli red dolgega dosega), je treba izračunati še $\langle q_n - q_0 \rangle$ in pokazati, da je ta enaka nič - torej se mirovne lege atomov s temperaturo ne spreminjajo.

Dodatek:
Ekviparticijski izrek (v generalizirani obliki)

Hamiltonjan naj bo odvisen od koordinat ter impulzov $H(q_i, p_i)$. Fazni prostor je tako

$$d\Gamma = \prod_i dq_i dp_i,$$

ki ga normaliziramo

$$1 = N \int d\Gamma e^{-\beta H} \qquad N - \text{normalizacijska konstanta.}$$

Izračunajmo sedaj $\left\langle x_m \frac{\partial H}{\partial x_n} \right\rangle$, kjer je $x_m = q_m$ ali p_m.

$$\begin{aligned}
\left\langle x_m \frac{\partial H}{\partial x_n} \right\rangle &= N \int d\Gamma \left(x_m \frac{\partial H}{\partial x_n} \right) e^{-\beta H} = N \int d\Gamma x_m \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial x_n} e^{-\beta H} \\
&= N \int d\Gamma \left(-\frac{1}{\beta} \right) \left[\frac{\partial}{\partial x_n} \left(x_m e^{-\beta H} \right) - \frac{\partial x_m}{\partial x_n} e^{-\beta H} \right] \\
&= \frac{N}{\beta} \int d\Gamma \left[\delta_{m,n} e^{-\beta H} - \frac{\partial}{\partial x_n} \left(x_m e^{-\beta H} \right) \right] \\
&= k_b T \; \delta_{m,n} - \frac{N}{\beta} \int \frac{d\Gamma}{dx_n} dx_n \frac{\partial}{\partial x_n} \left(x_m e^{-\beta H} \right) \\
&= k_b T \; \delta_{m,n} - \underbrace{\frac{N}{\beta} \int \frac{d\Gamma}{dx_n} \left(x_m e^{-\beta H} \right) \Big|_{x_{n1}}^{x_{n2}}}_{0 \text{ za } H(x_{n2}) = H(x_{n1}) = \infty}
\end{aligned}$$

V večini primerov lahko predpostavimo da je drugi člen enak 0.