

Catena di oscillatori armonici nella descrizione di Born-Von Kármán

L. P.

4 Novembre 2006

1 Legge di dispersione

Consideriamo N particelle di massa m , ognuna delle quali è collegata alla precedente e alla successiva da un legame armonico con lunghezza a riposo pari ad a_0 e costante di Hooke pari a κ (cfr. figura 1). Supponiamo che il moto avvenga in una dimensione e imponiamo condizioni periodiche al contorno:

$$r_{j+N} = r_j, \quad \forall j. \quad (1)$$

Il microstato x del sistema è descritto dalle N coppie (p_i, r_i) delle quantità di

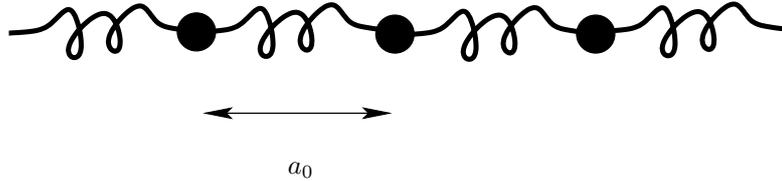


Figura 1: Catena unidimensionale di particelle collegate da interazioni armoniche.

moto e posizioni delle particelle. La hamiltoniana del sistema è allora data da

$$H(x) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \kappa (r_{j+1} - r_j - a_0)^2 \right]. \quad (2)$$

Vogliamo mostrare che questa hamiltoniana può essere trasformata in una hamiltoniana di N oscillatori armonici *indipendenti*, in cui gli oscillatori sono identificati da un numero d'onda k , e tali che la frequenza dell'oscillatore identificato da k è data da una certa funzione $\Omega(k)$.

A causa della (1), possiamo rappresentare la posizione $r_j(t)$, per ogni istante t , in serie di Fourier rispetto a j . È utile prendere come riferimento la posizione a riposo della particella j :

$$r_j^0 = j a_0. \quad (3)$$

Possiamo porre così

$$r_j(t) = r_j^0 + \sum_k c_k(t) e^{ikja_0}, \quad (4)$$

che definisce i coefficienti di Fourier $c_k(t)$. A causa della periodicità (1), il numero d'onda k deve essere tale che

$$e^{ikNa_0} = 1,$$

il che implica

$$kNa_0 = 2\pi m,$$

dove m è un numero intero. I valori ammissibili di k hanno quindi la forma

$$k = \frac{2\pi}{Na_0} m, \quad (5)$$

dove $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. D'altra parte, se k e k' differiscono di un multiplo di $2\pi/a_0$, si ha, per qualunque j ,

$$e^{ik'ja_0} = e^{i(k+2\pi n/a_0)ja_0} = e^{ikja_0} e^{i2\pi n} = e^{ikja_0}.$$

Quindi k e k' danno la stessa informazione, e possiamo definire i $c_k(t)$ in modo che siano periodici in k di periodo $2\pi/a_0$. Quindi possiamo limitarci a considerare i k entro un solo periodo: è comodo scegliere l'intervallo $-\pi/a_0 \leq k \leq \pi/a_0$, che è chiamato la *prima zona di Brillouin* (per il nostro modello unidimensionale). In conclusione i valori ammessi di k sono della forma

$$k = \frac{2\pi}{Na_0} m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad |m| \leq \frac{N}{2}. \quad (6)$$

Notiamo che $Na_0 = L$, dove L è la lunghezza a riposo del sistema. Il numero totale di valori di k indipendenti è pari a N , e a ciascuno di essi è associato un coefficiente $c_k(t)$, che è in generale un numero complesso. Tuttavia, dato che gli $r_j(t)$ sono reali, e $e^{i(-k)ja_0} = (e^{ikja_0})^*$, si deve avere

$$c_{-k}(t) = c_k^*(t), \quad \forall k, t. \quad (7)$$

Alla coppia $(-k, k)$ sono quindi associate due sole quantità reali indipendenti, e cioè le parti reale e immaginaria di $c_k(t)$.

Consideriamo adesso qual è la forma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale del nostro sistema in funzione dei $c_k(t)$. Derivando rispetto al tempo la (4) otteniamo

$$\dot{r}_j(t) = \sum_k \dot{c}_k(t) e^{ikja_0}. \quad (8)$$

L'energia cinetica è quindi data da

$$K = \frac{1}{2} m \sum_{j=1}^N (\dot{r}_j)^2 = \frac{1}{2} m \sum_{j=1}^N \sum_{k, k'} \dot{c}_k \dot{c}_{k'} e^{i(k+k')ja_0}. \quad (9)$$

Consideriamo la somma

$$S_k = \sum_{j=1}^N e^{ikja_0}. \quad (10)$$

Sfruttando la (1), possiamo metterla nella forma di una somma geometrica:

$$S_k = \sum_{j=0}^{N-1} (e^{ika_0})^j.$$

Se $e^{ika_0} = 1$, (in particolare se $k = 0$) abbiamo N termini, tutti uguali a 1. Quindi $S_0 = N$. D'altra parte, se $e^{ika_0} \neq 1$, possiamo usare l'identità

$$\sum_{j=0}^{N-1} \rho^j = \frac{1 - \rho^N}{1 - \rho}. \quad (11)$$

Otteniamo così

$$S_k = \frac{1 - e^{iNka_0}}{1 - e^{ika_0}}. \quad (12)$$

Ma, poiché k deve soddisfare la (5), si ha $e^{iNka_0} = 1$. Quindi il numeratore si annulla (il denominatore è per ipotesi diverso da 0), e otteniamo $S_k = 0$ per $k \neq 0, \pm(2\pi/a_0), \pm 2(2\pi/a_0), \dots$. In conclusione, possiamo porre, entro la prima zona di Brillouin

$$S_k = N\delta_{k,0}, \quad (13)$$

dove la $\delta_{kk'}$ è una delta di Kronecker. Valutando allora la (9) otteniamo

$$K = \frac{N}{2}m \sum_k \dot{c}_{-k} \dot{c}_k = \frac{N}{2}m \sum_k \left[(\Re \dot{c}_k)^2 + (\Im \dot{c}_k)^2 \right]. \quad (14)$$

Valutiamo adesso l'energia potenziale. Si ha

$$r_{j+1} - r_j = r_{j+1}^0 - r_j^0 + \sum_k c_k \left(e^{ik(j+1)a_0} - e^{ikja_0} \right) = a_0 + \sum_k c_k e^{ikja_0} (e^{ika_0} - 1).$$

Quindi

$$(r_{j+1} - r_j - a_0)^2 = \sum_{kk'} c_k c_{k'} e^{i(k+k')ja_0} (e^{ika_0} - 1) (e^{ik'a_0} - 1).$$

Valutiamo adesso la somma di questa espressione su j . Si ha

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N (r_{j+1} - r_j - a_0)^2 &= N \sum_{kk'} c_k c_{k'} \delta_{k+k',0} (e^{ika_0} - 1) (e^{ik'a_0} - 1) \\ &= N \sum_k c_{-k} c_k \left(e^{i(-k)a_0} - 1 \right) (e^{ika_0} - 1) \\ &= N \sum_k c_{-k} c_k \left(2 - e^{i(-k)a_0} + e^{ik a_0} \right) \\ &= N \sum_k c_{-k} c_k 2 (1 - \cos ka_0) = N \sum_k c_{-k} c_k 4 \sin^2 \frac{ka_0}{2}. \end{aligned}$$

Quindi

$$\frac{1}{2}\kappa \sum_{j=1}^N (r_{j+1} - r_j - a_0)^2 = \frac{N}{2}m \sum_k c_{-k}c_k \Omega_k^2, \quad (15)$$

dove

$$\Omega_k = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} 2 \left| \sin \frac{ka_0}{2} \right| = 2\omega_0 \left| \sin \frac{ka_0}{2} \right|, \quad (16)$$

dove abbiamo definito

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}. \quad (17)$$

L'andamento di questa espressione è mostrato in figura 2. Per piccoli valori di k , $k \ll \pi/a_0$, si ha $\Omega_k \simeq ck$, con $c = a_0\omega_0$. Quando k si avvicina ai bordi della zona di Brillouin, Ω_k satura a valori prossimi a $2\omega_0$.

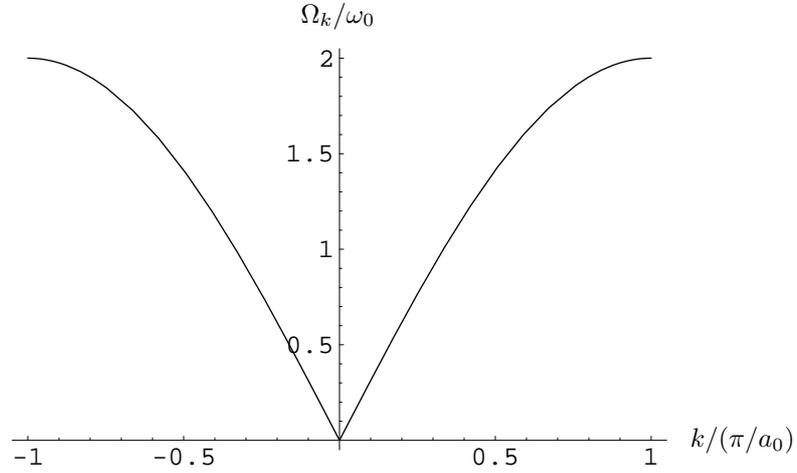


Figura 2: Legge di dispersione Ω_k per una catena di oscillatori armonici nella prima zona di Brillouin, $-\pi/a_0 \leq k \leq \pi/a_0$.

In ultima analisi, l'energia del nostro sistema può essere rappresentata da quella di un sistema di oscillatori armonici identificati dal numero d'onda k , di massa m e di frequenza Ω_k , dove k è della forma $k = (2\pi/L)m$, con m intero e tale che k sia compreso fra $-\pi/a_0$ e π/a_0 . Trasportando questa analisi a un reticolo cubico in d dimensioni avremo in generale le seguenti modifiche:

- Il numero d'onda k diventa un vettore a d dimensioni, della forma

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_1, \dots, n_d), \quad (18)$$

tale che, per ogni componente k_α , si ha $-\pi/a_0 \leq k_\alpha \leq \pi/a_0$;

- Lo spostamento \vec{r}_j avrà d componenti; la diagonalizzazione delle frequenze non sarà banale. In un sistema ad alta simmetria (p.es., un reticolo cubico in tre dimensioni), si potranno distinguere un “modo longitudinale”, con una legge di dispersione Ω_k^{\parallel} e due “modi trasversi”, con una differente legge di dispersione Ω_k^{\perp} .

2 Meccanica statistica di un sistema di oscillatori non identici

Abbiamo così visto che un sistema classico unidimensionale di N particelle collegate da un potenziale armonico può essere descritto come un sistema di N oscillatori armonici, ognuno dei quali caratterizzato da un numero d'onda k , della forma $k = 2\pi/L$, appartenente alla prima zona di Brillouin, e da una frequenza Ω_k . La relazione fra Ω_k e k è chiamata la *relazione di dispersione* del sistema. Se il sistema è classico, ci saremmo potuti risparmiare la fatica: il teorema di equipartizione ci dice infatti che l'energia interna del nostro sistema è pari a $E = Nk_B T$ alla temperatura T , e quindi che il calore specifico è pari a Nk_B . Nel caso di un sistema quantistico, le cose si fanno più interessanti.

Lo stato microscopico del nostro sistema è definito assegnando a ciascun oscillatore identificato dal numero d'onda k il corrispondente numero quantico $n_k = 0, 1, 2, \dots$. L'energia dello stato $x = \{n_k\}$ è data da

$$E(x) = \sum_k \hbar \Omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right).$$

Ridefinendo opportunamente lo zero dell'energia possiamo rimuovere l'energia di punto zero, ottenendo l'espressione più semplice

$$E(x) = \sum_k \hbar \Omega_k n_k. \quad (19)$$

Valutiamo adesso la funzione di partizione Z di questo sistema. Otteniamo

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_{\{n_k\}} e^{-\sum_k \beta \hbar \Omega_k n_k} = \prod_k \sum_{n_k} e^{-\beta \hbar \Omega_k n_k} \\ &= \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \Omega_k}}. \end{aligned}$$

Quindi

$$\ln Z(\beta) = - \sum_k \ln (1 - e^{-\beta \hbar \Omega_k}). \quad (20)$$

Otteniamo così, derivando rispetto a β e ponendo $\beta = 1/k_B T$, l'energia interna del nostro sistema:

$$E = - \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right|_{\beta=1/k_B T} = \sum_k \frac{\hbar \Omega_k e^{-\hbar \Omega_k / k_B T}}{1 - e^{-\hbar \Omega_k / k_B T}}. \quad (21)$$

Possiamo interpretare questa equazione dicendo che il fattore che moltiplica $\hbar\Omega_k$ è pari al valor medio $\langle n_k \rangle$ del numero quantico dell'oscillatore di frequenza n_k :

$$\langle n_k \rangle = \frac{e^{-\hbar\Omega_k/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\Omega_k/k_B T}} = \frac{1}{e^{\hbar\Omega_k/k_B T} - 1}. \quad (22)$$

La quantità a secondo membro è nota come *fattore di Bose* per l'energia $\epsilon_k = \hbar\Omega_k$ alla temperatura T .

Derivando l'espressione (21) rispetto a T otteniamo il calore specifico:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \sum_k \frac{1}{k_B T^2} \frac{(\hbar\Omega_k)^2}{(e^{\hbar\Omega_k/k_B T} - 1)^2}. \quad (23)$$

È utile considerare l'andamento del contributo di un particolare oscillatore di frequenza Ω_k in funzione di T (cfr. figura 3). Per T che si avvicina a 0, il contributo si annulla esponenzialmente. Per $k_B T \simeq \hbar\Omega_k$ il contributo comincia ad essere rilevante, e per $k_B T \gg \hbar\Omega_k$ esso si approssima a k_B . Per valutare

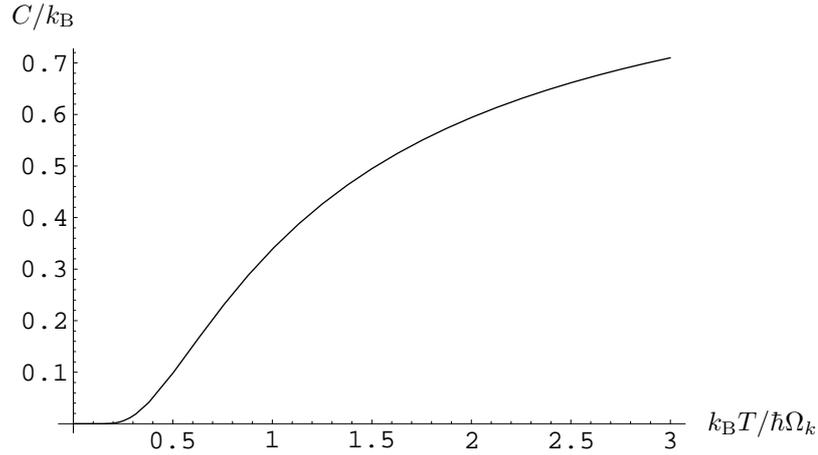


Figura 3: Contributo al calore specifico di un singolo oscillatore di frequenza Ω_k .

più comodamente l'espressione (23), approssimiamo la somma con un integrale, sfruttando il fatto che il sommando varia lentamente con k quando le dimensioni del sistema sono grandi. Se $L = Na_0$ è grande, valori successivi di k differiranno della piccola quantità $2\pi/L$. Quindi in un intervallo dk ci saranno $L/(2\pi)$ termini: potremo allora porre

$$\sum_k \frac{1}{k_B T^2} \frac{(\hbar\Omega_k)^2}{(e^{\hbar\Omega_k/k_B T} - 1)^2} \simeq \frac{L}{2\pi} \int_{-\pi/a_0}^{\pi/a_0} dk \frac{1}{k_B T^2} \frac{(\hbar\Omega_k)^2}{(e^{\hbar\Omega_k/k_B T} - 1)^2}. \quad (24)$$

Sebbene questa espressione possa essere valutata facilmente in modo numerico, è utile analizzarla introducendo l'identità, valida per ogni k ,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \delta(\omega - \Omega_k) = 1. \quad (25)$$

Otteniamo così

$$\begin{aligned} C &= \frac{L}{2\pi} \int d\omega \int_{-\pi/a_0}^{\pi/a_0} dk \delta(\omega - \Omega_k) \frac{1}{k_B T^2} \frac{(\hbar\omega)^2}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \\ &= L \int d\omega \rho(\omega) \frac{1}{k_B T^2} \frac{(\hbar\omega)^2}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}, \end{aligned} \quad (26)$$

dove abbiamo introdotto la *densità degli stati* $\rho(\omega)$, definita da

$$L\rho(\omega) = \sum_k \delta(\omega - \Omega_k) = L \int \frac{dk}{2\pi} \delta(\omega - \Omega_k). \quad (27)$$

Da questa espressione vediamo che *tutta* l'informazione sulla struttura del sistema di oscillatori è contenuta nella densità degli stati.

Valutiamo la densità degli stati nel nostro sistema. Ricordiamo l'identità

$$\delta(f(x)) = \sum_{\xi} \frac{\delta(x - \xi)}{|f'(\xi)|}, \quad (28)$$

dove la somma percorre gli zeri ξ di $f(x)$. Quindi

$$\delta(\omega - \Omega_k) = \frac{\delta(k + k_\omega) + \delta(k - k_\omega)}{\Omega'_{k_\omega}},$$

dove k_ω è la soluzione positiva dell'equazione

$$\Omega_k = \omega, \quad (29)$$

e Ω'_{k_ω} è la derivata di Ω_k fatta rispetto a k e valutata in k_ω . Si ha

$$k_\omega = 2a_0 \sin^{-1} \frac{\omega}{2\omega_0}, \quad (30)$$

e

$$\Omega'_{k_\omega} = \omega_0 a_0 \sqrt{1 - \frac{\omega^2}{4\omega_0^2}}. \quad (31)$$

Quindi $\rho(\omega)$ è diverso da zero solo se $\omega \leq 2\omega_0$, e vale

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{2}{a_0 \sqrt{4\omega_0^2 - \omega^2}}. \quad (32)$$

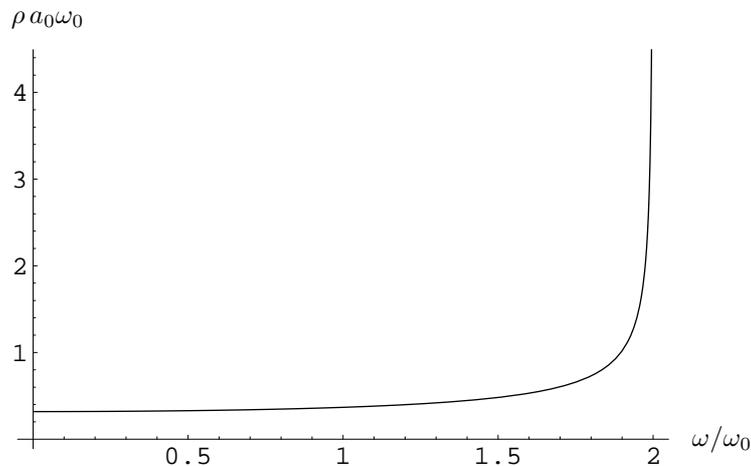


Figura 4: Densità degli stati nel modello unidimensionale. Notare la singolarità di van Hove attorno alla frequenza di taglio $\Omega_c = 2\omega_0$.

Questa espressione è praticamente costante fin tanto che ω è molto più piccola del massimo valore Ω_c , detto *frequenza di taglio*. Per $\omega \simeq \Omega_c$ esso presenta una singolarità in $1/\sqrt{\Omega_c - \omega}$, detta *singolarità di van Hove*. Singolarità di questo tipo sono frequenti attorno ai bordi di banda.

Possiamo quindi valutare l'andamento del calore specifico del sistema effettuando numericamente l'integrale. Il risultato può essere facilmente interpretato notando che esistono sostanzialmente due regimi:

- Per $k_B T \ll \hbar \Omega_c$, ci saranno dei modi con $\hbar \Omega_k \ll k_B T$ che contribuiranno sensibilmente al calore specifico, ed altri che non daranno contributo. Quindi il calore specifico sarà approssimativamente proporzionale a $\int_0^{\omega_T} d\omega \rho(\omega)$, dove $\hbar \omega_T = k_B T$. Alle basse frequenze, $\rho(\omega)$ è approssimativamente costante, e quindi si avrà $C \propto \omega_T \propto T$.
- Quando $k_B T \gg \hbar \Omega_c$, tutti gli oscillatori daranno un contributo k_B al calore specifico, e si recupera il risultato classico, derivato dall'equipartizione.

Un modello semplificato molto sfruttato per il calore specifico dei solidi fa uso di una relazione di dispersione semplificata. Si pone Ω_k uguale alla sua approssimazione lineare valida per piccoli valori di k , e chiaramente si considerano solo i valori di k appartenenti alla prima zona di Brillouin. Questa approssimazione è mostrata in figura 6. Questa approssimazione corrisponde alla seguente espressione di $\rho(\omega)$:

$$\rho(\omega) = \begin{cases} (\omega_D a_0)^{-1}, & \text{per } 0 \leq \omega \leq \omega_D, \\ 0, & \text{altrimenti,} \end{cases} \quad (33)$$

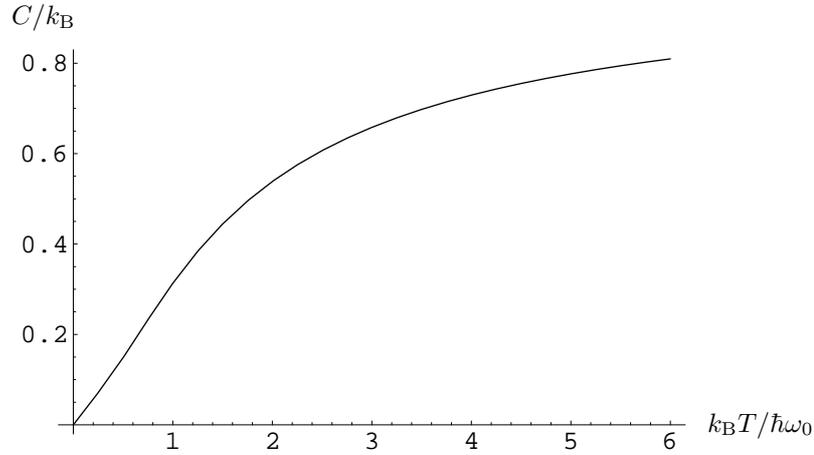


Figura 5: Calore specifico per oscillatore della catena unidimensionale in unità k_B .

dove la frequenza ω_D , detta *frequenza di Debye*, è definita da

$$\omega_D = \omega_0 a_0 k_{\max} = \pi \omega_0. \quad (34)$$

Il calore specifico corrispondente può essere valutato numericamente. In figura 7 mostriamo il risultato di questa approssimazione (linea tratteggiata) comparato al risultato esatto (linea continua). Si vede che l'approssimazione di Debye risulta abbastanza inaffidabile nella regione più interessante, sebbene riproduca correttamente il comportamento a bassa temperatura e quello ad alta temperatura¹, dato che manca completamente l'effetto della singolarità di van Hove. Poiché è necessario comunque ricorrere ad un'integrazione numerica per valutare il calore specifico nell'approssimazione di Debye, il vantaggio che ne deriva è piuttosto relativo. Però è necessario parlarne a causa della sua popolarità.

¹Questo non si vede dalla figura, ma è garantito dal fatto che il numero di gradi di libertà è correttamente stimato.

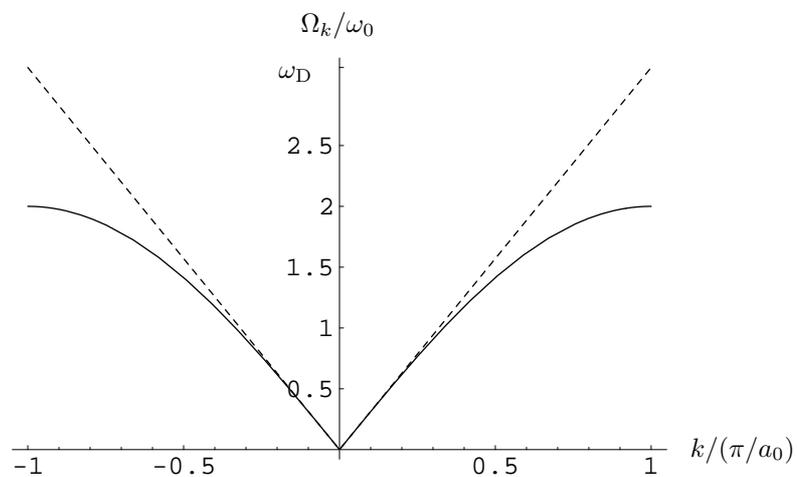


Figura 6: Legge di dispersione per il solido armonico unidimensionale (linea continua) e sua approssimazione di Debye (linea tratteggiata). Notare la differenza fra l'effettiva frequenza di taglio $2\omega_0$ e la frequenza di Debye ω_D .

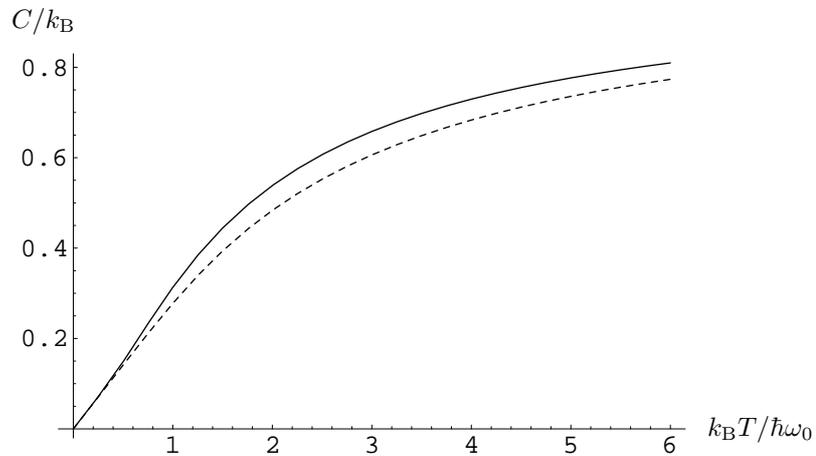


Figura 7: Calore specifico del solido armonico unidimensionale nell'approssimazione di Debye (linea tratteggiata) e nella teoria esatta (linea continua).