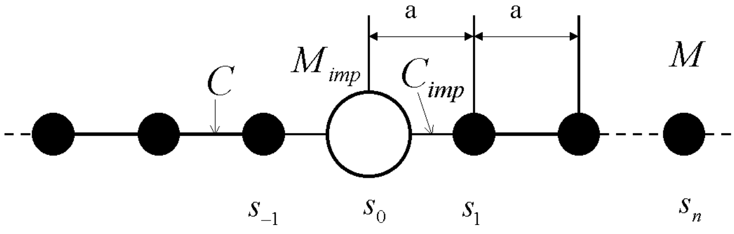
Vienmatės grandinėlės turinčios priemaišinį atomą svyravimai

Nagrinėkime svyravimus vienmatės grandinėlės, turinčios mazge *n=0* kitos rūšies atomą (priemaišą), kurio masė M_{imp} skirtinga nuo kitų mazgų masės M (kaip parodyta piešinėlyje). Viso kristale tebunie N mazgų. Tegul jėgos konstanta tarp priemaišinio atomo ir gretimų atomų yra ta pati kaip tarp reguliarių grandinėlės atomų, t.y. $C_{imp} = C$. Ir tegul priemaiša mažai deformuoja gardelę, tad gardelės konastanta a nepakinta jos aplinkoje. Tokiomis savybėmis pasižymi izotopinės priemaišos. s_n – n-tojo mazgo postūmis iš pusiausvyros padėties, priemaišos bus s_0. Tegul mūsų vienmatis kristalas tenkina Borno ir Karmano (ciklines) sąlygas. Rašykime toliau Niutono judėjimo lygtis artimiausių kaimynų modelyje.



$$M \frac{d^2 s_n}{dt^2} = -C(2s_n - s_{n+1} - s_{n-1}) - \Delta M \delta_{n,0} \frac{d^2 s_0}{dt^2} \tag{13.1}$$

Priemaišinio mazgo judėjimą mes užrašėme kaip trikdį (pertubaciją), kur $\Delta M = M_{imp} - M$. Akivaizdu, kad paskutinis narys nenulinis tik jam, t.y. kai *n=0*. Tokio tipo uždaviniai paprastai sprendžiami naudojantis įdealaus kristalo (be priemaišos) sąvokomis ir rezultatais. Tad pereisime prie normaliųjų koordinačių (nors jos ir nebus priemaišinio uždavinio sprendinys)

$$s_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n s_n e^{-ikna} \tag{13.2}$$

čia k kaip visuomet kinta iš pirmosios Briliueno zonos

$$-\pi < ka \le \pi; \;\; k = \frac{2\pi}{Na} l, \;\; l = 0, \pm 1, \pm 2, ... \tag{13.3}$$

o funkcijos $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{\pm ikna}$ tenkina tokias savybes (kuo nesunku įsitikinti atlikus (geometrinės) eilutės sumavimą)

$$\frac{1}{N}\sum_n e^{\pm ina(k-q)} = \delta_{k,q}$$
$$\frac{1}{N}\sum_k e^{\pm ika(n-m)} = \delta_{n,m} \tag{13.4}$$

tad visuomet galima nuo s_n pereiti prie s_k ir grįžti atgal reikalui esant. Taigi

$$s_n = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k s_k e^{ikna}$$
$$s_0 = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k s_k \tag{13.5}$$

Toliau ješkosime s_k išvestinės

$$M\frac{d^2 s_k}{dt^2} = \frac{M}{\sqrt{N}}\sum_n \frac{d^2 s_n}{dt^2}e^{-ikna} = -\frac{C}{\sqrt{N}}\sum_n (2s_n - s_{n+1} - s_{n-1})e^{-ikna} - \frac{\Delta M}{\sqrt{N}}\frac{d^2 s_0}{dt^2} =$$
$$= -M\omega^2(k)s_k - \Delta M\frac{1}{N}\sum_q \frac{d^2 s_q}{dt^2} \tag{13.6}$$

Jei nebūtų paskutinio nario, turėtume įprastą nepriklausomų osciliatorių sistemą ir s_k būtų normalioji koordinatė, o $\omega^2(k) = \frac{4C}{M}\sin^2\frac{ka}{2}$ mūsų jau gerai pažistamas grandinėlės be priemaišos svyravimo (normalusis) dažnis. Paskutinis narys visus osciliatorius suriša (sumaišo). Jei paimsime s_k tokiame pavidale

$$s_k = s_k^a e^{-i\omega t} \tag{13.7}$$

taip atsikratysime antrų išvestinių pagal laiką ir gausime algebrinių lygčių sistemą amplitudei s_k^a

$$\left[\omega^2 - \omega^2(k)\right]s_k^a = -\frac{\omega^2\Delta M}{MN}\sum_q s_q^a \tag{13.8}$$

Šią lygtį nesunku išspręsti atlikus keletą algebrinių pertvarkimų. Visus juos nuosekliai išrašysime

$$s_k^a = -\frac{\omega^2\Delta M}{MN}\cdot\frac{1}{\omega^2 - \omega^2(k)}\sum_q s_q^a \tag{13.9}$$

toliau sumuokime abi lygties puses pagal visus k

$$\sum_k s_k^a = -\frac{\omega^2\Delta M}{MN}\left[\sum_k \frac{1}{\omega^2 - \omega^2(k)}\right]\sum_q s_q^a \tag{13.10}$$

Abiejose pusėse stovi ta pati suma pagal svyravimų amplitudes ir ji lygi nulinio (priemaišinio) mazgo svyravimo amplitudei

$$s_0^a = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k s_k^a \tag{13.11}$$

kur s_n siejasi su savo amplitude s_n^a analogiškai s_k, t.y.

$$s_n = s_n^a e^{-i\omega t} \tag{13.12}$$

Taigi, jei priemaišinio mazgo svyravimo amplitudė ne nulinė (o mes skaitysime, kad taip ir yra), tai padalinę iš jos abi lygties puses gausime lygtį svyravimo dažniui ω

$$-\frac{\omega^2 \Delta M}{MN} \sum_k \frac{1}{\omega^2 - \omega^2(k)} = 1 \tag{13.13}$$

Dydis

$$G_{n,m}(\omega) = G_{n-m,0}(\omega) = G_{n-m}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{ik(n-m)a}}{\omega^2 - \omega^2(k)} \tag{13.14}$$

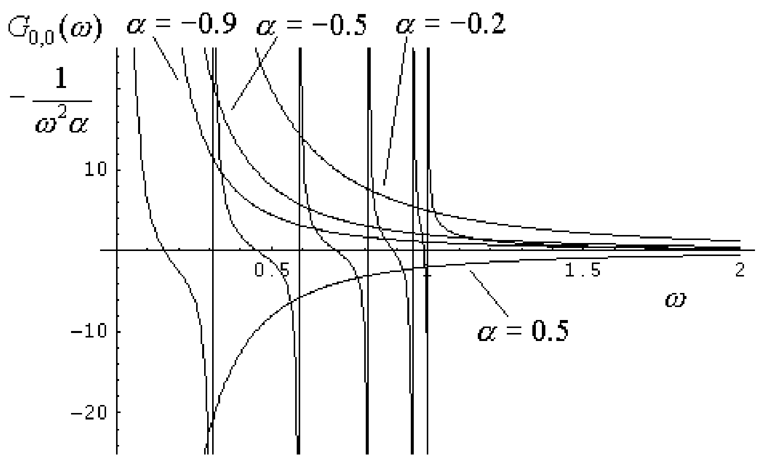
vadinamas idealaus kristalo (grandinėlės) Gryno (Green) funkcija svyravimams, tad mūsų lygtis persirašys taip

$$G_{0,0}(\omega) = -\frac{M}{\omega^2 \Delta M} \tag{13.15}$$

o n-tojo mazgo nukrypimas nuo pusiausvyros padėties s_n išsireikš per s_0

$$s_n = -\frac{\omega^2 \Delta M}{M} G_{n,0}(\omega) s_0 \tag{13.16}$$

s_0 dydis apspręs priemaišinio mazgo svyravimo amplitudę ir turėtų būti užduotas kaip pradinė sąlyga, o svyravimo dažnis ω gaunamas sprendžiant lygtį (13.15). Pažiūrėjus į Gryno funkcijos išraišką, galima suprasti, kad mūsų lygtis dažniams turės iki N sprendinių ω^2. Konkrečias jų išraiškas galima gauti tik suskaičiavus Gryno funcijas $G_{0,0}(\omega)$ ir išsprendus lygtį (13.15). Kadangi tokio tipo uždavinių kieto kūno fizikoje labai dažnai pasitaiko, tad yra prigalvota visokiausių Gryno funkcijų skaičiavimo būdų. Mes paminėsime tik du iš jų. Tai (a) grafinis būdas labai vaizdžiai iliustruojantis sprendinius ir gerai tinkantis, kai N yra nedidelis skaičius ir (b) sumos ketimas integralu, esant dideliems N, ir jo integravimas naudojantis kompleksinio kintamojo funkcijų teorija.



Spreskime uždavinį grafiniu būdu. Piešinuke pavaizduota Gryno funkcija $G_{0,0}(\omega)$, esant $N = 10$, ir $\omega_0^2 = 4\frac{C}{M} = 1$, bei dydis $-\frac{M}{\omega^2 \Delta M}$ kelioms $\frac{\Delta M}{M} = \alpha$ vertėms. Abiejų funkcijų susikirtimo taškuose turėsime sprendinius, kurie atitinka grandinėlės su priemaiša svyravimo dažnius. Vertikalios linijos atitinka idealios (be priemaišos) grandinėlės dažnius. Kai $\frac{\Delta M}{M} > 0$ (kas atitinka sunkesnį priemaišos atomą už kitus grandinėlės atomus $M_{imp} > M$), tai kreivės susikerta apatiniame (ketvirtame) kvadrante ir gauname, kad dažniai (energijos lygmenys) pasislenka. Bet jei $\frac{\Delta M}{M} < 0$ (t.y. priemaiša lengvesnė už reguliarius grandinėlės atomus $M_{imp} < M$), tai kreivės kertasi viršutiniame (pirmame) kvadrante ir be dažnių (energijos lygmenų) pasislinkimo, dar turėsime naują dažnį (lygmenį) kuris yra atokiau nuo kitų dažnių. Tokie dažniai (lygmenys) vadinami priemaišiniais arba lokaliniais. Priemaišinio lygmens padėtis priklauso nuo priemaišos masės. Tai natūralu, nes lengvas atomas virpa didesniu dažniu ir tas dažnis gali būti netgi gerokai nutolęs nuo grandinėlės dažnių juostos.

Grafinis būdas nors ir yra labai vaizdus, bet visiškai netikslus ir prastai tinka, kai mazgų skaičius N grandinėlėje yra labai didelis. Galime tik pasakyti, kad dažnių juosta bus labai tanki (kvazitolydinis spektras) ir lygmenys juostoje pasislinks labai mažai. Dažnius atskilusius nuo juostos (priemaišinius dažnius) geriau nagrinėti kitais būdais, pvz., suskaičiuoti Gryno funkciją naudojantis kompleksinio kintamojo funkcijų teorija (ar kokiu kitu būdu) ir po to išspręsti lygtį priemaišniams dažniams. Tai mes ir padarysime. Pradžioje naudojantis 8 skyriaus ("Būsenų tankis") rezultatais, Gryno funkcijos išraiškoje keiskime sumavimą integravimu pirmoje Briliueno zonoje pagal k

$$\sum_{k} \ldots \Rightarrow \frac{Na}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \ldots dk \tag{13.17}$$

turėsime

$$G_l(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{i|l|\varphi}}{\omega^2 - \omega_0^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} d\varphi \tag{13.18}$$

kur panaudoti tokie pažymėjimai $l=n-m$, $\omega_0^2 = 4\frac{C}{M}$, $\varphi = ka$. Toliau sinusą keiskime į eksponenčių skirtumą ir kelkime kvadratu

$$\sin^2 \frac{\varphi}{2} = -\frac{e^{i\varphi} - 2 + e^{-i\varphi}}{4} \tag{13.19}$$

bei atlikime tokį kintamojo φ pakeitimą

$$e^{i\varphi} = z \text{ ir } d\varphi = -i\frac{dz}{z} \tag{13.20}$$

Tada Gryno funkcija išsireikš integralu uždaru kontūru kompleksinėje plokštumoje *z*. Kontūras bus vienetinio spindulio apskritimas apie koordinačių pradžią

$$G_l(\omega) = -\frac{2i}{\pi}\oint \frac{z^{|l|-1}}{4\omega^2 + \omega_0^2(z + z^{-1} - 2)}dz \tag{13.21}$$

Arba atlikus keletą pertvarkymų ji atrodys taip

$$G_l(\omega) = -\frac{2i}{\pi\omega_0^2}\oint \frac{z^{|l|}}{z^2 - 2(1 - 2\frac{\omega^2}{\omega_0^2})z + 1}dz \tag{13.22}$$

Toliau norint suintegruoti šį integralą, reikia rasti pointegrinės funkcijos polius (vardiklio nulius)

$$z^2 - 2(1 - 2\frac{\omega^2}{\omega_0^2})z + 1 = 0 \tag{13.23}$$

Sprendinys užrašomas standartiškai

$$z_{1,2} = (1 - 2\frac{\omega^2}{\omega_0^2}) \pm \sqrt{(1 - 2\frac{\omega^2}{\omega_0^2})^2 - 1} = (1 - 2\frac{\omega^2}{\omega_0^2}) \pm 2\frac{\omega}{\omega_0}\sqrt{\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - 1} \tag{13.24}$$

dar galime pastebėti, kad sprendiniai tenkina $z_1 \cdot z_2 = 1$. Priklausomai nuo santykio $\frac{\omega}{\omega_0}$, z_1 ir z_2 įgyja arba dvi realias reikšmes arba dvi kompleksiškai sujungtines. Kai $\omega < \omega_0$, z_1 ir z_2 įgyja komleksiškai sujungtines reikšmes ir jos guli tiksliai ant integravimo kontūro. Esant $\omega > \omega_0$, abi reikšmės z_1 ir z_2 yra realios ir viena iš jų yra integravimo kontūro viduje (ta kuri moduliu mažesnė už 1, o tai bus ta šaknis kurios išraiškoje stovi + ženklas), o kita – išorėje. Tegul viduje būna z_1 t.y. sprendinys su pliusu. Kai abi reikšmės guli ant integravimo kontūro, jį galima nežymiai deformuoti (pvz., keičiant $\omega \to \omega + i\varepsilon$, $\varepsilon \to +0$) ko pasekoje vienas sprendinys paklius į integravimo kontūro vidų, o kitas į išorę. Bet mūsų daugiau tokie sprendiniai nedomins, nes jie atitinka kvazitolydinį spektrą. Toliau, perrašę Gryno funkciją taip

$$G_l(\omega) = -\frac{2i}{\pi\omega_0^2}\oint \frac{z^{|l|}}{(z - z_1)(z - z_2)}dz \tag{13.25}$$

galime ją suintegruoti naudodamiesi rezidiumų teorija iš kompleksinio kintamojo funkcijų teorijos, kuri sako, kad jei turime integralą uždaru kontūru apie tašką *a* tai

$$\oint \frac{f(z)}{z - a}dz = 2\pi i \mathrm{Res}[\frac{f(z)}{z - a}] = 2\pi i f(a) \tag{13.26}$$

Tuo būdu Gryno funkcijai turėsime tokį rezultatą

$$G_l(\omega) = \frac{4}{\omega_0^2} \frac{z_1^{|l|}}{(z_1 - z_2)} = \frac{\left[(1 - 2\frac{\omega^2}{\omega_0^2}) + 2\frac{\omega}{\omega_0}\sqrt{\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - 1} \right]^{|l|}}{\omega\sqrt{\omega^2 - \omega_0^2}} \quad (13.27)$$

Nors ši Gryno funkcija svarbi skaičiuojant svyravimo amplitudes, bet lygties sprendimui tereikia funkcijos $G_0(\omega) \equiv G_{0,0}(\omega)$. Ji yra žymiai paprastesnė

$$G_0(\omega) = \frac{4}{\omega_0^2} \frac{1}{(z_1 - z_2)} = \frac{1}{\omega\sqrt{\omega^2 - \omega_0^2}} \quad (13.28)$$

Ir lygtis svyravimų dažniams persirašys taip

$$\frac{1}{\omega\sqrt{\omega^2 - \omega_0^2}} = -\frac{M}{\omega^2 \Delta M} \quad (13.29)$$

Supaprastinus šią lygtį ir pakėlus kvadratu, gausime sprendinį

$$\omega^2 = \frac{\omega_0^2}{1 - \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2} \quad (13.30)$$

Keliant kvadratu, dažnai atsiranda pašalinių šaknų (nes prarandamas ženklas), tad sprendinius visada reikia patikrinti ar jie iš tiesu teisingi. Jei pažiūrėsime į lygties išraišką, tai galima pamatyti, kad ji turės sprendinį tik kai $\frac{\Delta M}{M} < 0$ (matyti iš ženklų suderinamumo). Iš kitos pusės atskilusius dažnius gausime kai $\omega > \omega_0$ (nes tai ir yra priemaišinio dažnio atskilimo nuo juostos sąlyga). Taip bus tik kai

$$\left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 > 0 \quad (13.31)$$

Mažiausia priemaišos masė gali būti lygi nuliui, o didžiausia – žymiai didesnė už reguliarių grandinėlės molekulių (begalinė), t.y.

$$0 \le M_{imp} \le \infty \quad (13.32)$$

arba

$$-M \le \Delta M \le \infty \quad (13.33)$$

kas atitiks

$$-1 \le \frac{\Delta M}{M} \le \infty \quad (13.34)$$

Reiškia priemaišiniai (lokaliniai) lygmenys bus atskilę nuo juostos tik kai priemaiša turės mažesnę masę negu eilinė grandinėlės molekulė

$$-1 < \frac{\Delta M}{M} < 0\text{, arba } 0 < M_{imp} < M \tag{13.35}$$

Šioje srityje kaip tik ir galioja formulė (13.30).

Įdomus ir tokių priemaišinių svyravimų pobūdis. Iš (13.16) formulės matome, kad svyravimų amplitudes s_n apsprendžia Gryno funkcija $G_{n,0}(\omega)$, o ji pagal (13.27) formulę proporcinga z_1^n, kur $-1 \le z_1 \le 0$. Taigi z_1^n, didėjant laipsnio rodikliui n artės į nulį eksponentiniu greičiu (t.y. labai greitai). Artėjimo greitį apspres priemaišinio lygmens padėtis. Kuo jis bus toliau nuo kvazitolydinių dažnių juostos tuo greičiau mažės svyravimo amplitudės tolstant nuo priemaišinio mazgo. Reiškia tokie svyravimai apima tik nedidelę sritį apie priemaišą. Dėl to priemaišiniai dažniai (lygmenys) labai dažnai vadinami lokaliniais, nes svyravimai yra lokalizuoti priemaišos artimiausioje aplinkoje lyg svyravimas (fononas) būtų prilipęs prie priemaišos. Dar galima pastebėti, kad gretimi mazgai svyruos priešingomis fazėmis, nes z_1 mažesnis už vienetą.