

Pokročilé disperzní modely v optice tenkých vrstev

Lekce 3: Kvantově mechanický popis – Thomas-Reiche-Kuhnovo (TRK) sumační pravidlo; Fermiho zlaté pravidlo; dipólová aproximace; dielektrická odezva

Daniel Franta

Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

24. 3. 2016

Obsah

- 1 Thomas-Reiche-Kuhnovo (TRK) sumační pravidlo
- 2 Fermiho zlaté pravidlo
- 3 Dipólová aproximace
- 4 Dielektrická odezva
- 5 Shrnutí

TRK sumační pravidlo

Thomas-Reiche-Kuhnovo (TRK) sumační pravidlo je odvozené v rámci nerelativistické kvantové mechaniky z obecných principů, které tvoří jádro teorie. Předpokládejme hamiltonián uzavřeného systému v následující formě:

$$\hat{H}_0 = \sum_{j=1}^{N_e+N_n} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j \cdot \hat{\mathbf{p}}_j}{2m_j} + \sum_{j>k \geq 1}^{N_e+N_n} \frac{q_j q_k}{4\pi\epsilon_0 |\hat{\mathbf{r}}_j - \hat{\mathbf{r}}_k|},$$

kde $\hat{\mathbf{r}}_j = (\hat{x}_j, \hat{y}_j, \hat{z}_j)$ a $\hat{\mathbf{p}}_j = (\hat{p}_{xj}, \hat{p}_{yj}, \hat{p}_{zj})$ jsou vektorové operátory polohy a hybnosti j -té částice, pro které platí (postulát) Heisenbergovi relace neurčitosti:

$$[\hat{x}_j, \hat{p}_{xj}] = i\hbar, \quad [\hat{y}_j, \hat{p}_{yj}] = i\hbar, \quad [\hat{z}_j, \hat{p}_{zj}] = i\hbar.$$

Speciální tvar hamiltoniánu, tj. že ho můžeme psát jako součet kinetické a potenciální energie, kde první z nich závisí pouze na $\hat{\mathbf{p}}_j$ a druhá je funkcí $\hat{\mathbf{r}}_j$, nám umožní napsat následující komutátorové relace:

$$\hat{p}_{xj} = \frac{im_j}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{x}_j], \quad \hat{p}_{yj} = \frac{im_j}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{y}_j], \quad \hat{p}_{zj} = \frac{im_j}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{z}_j].$$

TRK sumační pravidlo

Dále předpokládejme, že $|i\rangle$ a $|f\rangle$ jsou libovolné vlatní stavy hamiltoniánu \hat{H}_0 a E_i a E_f jsou odpovídající vlastní energie:

$$\hat{H}_0|i\rangle = E_i|i\rangle \quad \text{and} \quad \hat{H}_0|f\rangle = E_f|f\rangle,$$

pro které platí relace úplnosti:

$$\sum_f |f\rangle\langle f| = 1.$$

Na základě předchozích vztahů můžeme napsat následující identitu pro operátory libovolné částice j :

$$\begin{aligned} 1 &= \langle i|1|i\rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle i|[\hat{x}_j, \hat{p}_{xj}]|i\rangle = \frac{1}{i\hbar} \sum_f \left(\langle i|\hat{x}_j|f\rangle \langle f|\hat{p}_{xj}|i\rangle - \langle i|\hat{p}_{xj}|f\rangle \langle f|\hat{x}_j|i\rangle \right) \\ &= \frac{m_j}{\hbar^2} \sum_f \left(\langle i|\hat{x}_j|f\rangle \langle f|[\hat{H}_0, \hat{x}_j]|i\rangle - \langle i|[\hat{H}_0, \hat{x}_j]|f\rangle \langle f|\hat{x}_j|i\rangle \right) \\ &= \frac{2m_j}{\hbar^2} \sum_f (E_f - E_i) \langle i|\hat{x}_j|f\rangle \langle f|\hat{x}_j|i\rangle = \frac{2m_j}{\hbar^2} \sum_f (E_f - E_i) |\langle f|\hat{x}_j|i\rangle|^2. \end{aligned}$$

TRK sumační pravidlo

Tato identita může být vyjádřena taktéž pomocí operátoru momentu dané částice:

$$\frac{2m_j}{\hbar^2} \sum_f (E_f - E_i) |\langle f | \hat{x}_j | i \rangle|^2 = \frac{2}{m_j} \sum_f^{f \neq i} \frac{|\langle f | \hat{p}_{xj} | i \rangle|^2}{E_f - E_i} = 1.$$

Předchozí vztahy byly vztaženy k operátorům jedné částice. Definujme celkové operátory hybnosti elektronů \hat{p}_{xe} a jader \hat{p}_{xn} následovně:

$$\hat{p}_{xe} = \sum_{j \in \text{elektrony}} \hat{p}_{xj} \quad \text{a} \quad \hat{p}_{xn} = \sum_{j \in \text{jádra } n} \hat{p}_{xj},$$

které nám umožní definovat následující sumy:

$$\frac{2}{m_e} \sum_f^{f \neq i} \frac{|\langle f | \hat{p}_{xe} | i \rangle|^2}{E_f - E_i} = N_e \quad \text{a} \quad \frac{2}{m_n} \sum_f^{f \neq i} \frac{|\langle f | \hat{p}_{xn} | i \rangle|^2}{E_f - E_i} = N_n$$

kde N_e a N_n jsou celkové počty elektronů a jader n .

TRK sumační pravidlo

Veličina f_{if}^k :

$$f_{if}^k = \frac{2m_k}{\hbar^2} (E_f - E_i) |\langle f | \hat{x}_k | i \rangle|^2 = \frac{2}{m_k} \frac{|\langle f | \hat{p}_{xk} | i \rangle|^2}{E_f - E_i}$$

se nazývá síla oscilátoru částice typu k (elektron a různé druhy jader) a má tu vlastnost, že počítá celkový počet daných částic.

Pro daný systém potom můžeme psát různé TRK sumační pravidla

$$\sum_f^{f \neq i} f_{if}^k = \sum_f^{f \neq i} \frac{2}{m_k} \frac{|\langle f | \hat{p}_{xk} | i \rangle|^2}{E_f - E_i} = N_k, \quad k = e, n1, n2, \dots$$

- $|i\rangle$ je libovolný stav a sčítá se přes všechny možné existující $|f\rangle$ stavy
- síla oscilátoru může nabývat jak kladných ($E_f - E_i > 0$), tak záporných hodnot ($E_f - E_i < 0$)
- energie E_i u konečných systémů nenabývají pouze diskrétních hodnot, ale mohou tvořit i kontinuum
- u velkých systémů (nekonečných) energie tvoří pásy

TRK sumační pravidlo

Ve smyslu distribuční funkce lze definovat **funkci síly přechodu** následovně

$$\mathcal{F}_k(E) = \frac{1}{V} \sum_f^{f \neq i} f_{if}^k [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)] .$$

Potom TRK sumační pravidlo má následující integrální formu:

$$\int_0^\infty \mathcal{F}_k(E) dE = \frac{N_k}{V} = \mathcal{N}_k ,$$

kde \mathcal{N}_k je hustota k částic.

- TRK sumační pravidlo v obou formách je kvantově mechanická identita založená na základních postulátech.
- Jak toto sumační pravidlo ověřit?
- Je možné měřit oscilátorové síly nebo funkce síly přechodu?
- Jak TRK sumační pravidlo souvisí s dielektrickou odezvou a klasickým sumačním pravidlem?

Obsah

- 1 Thomas-Reiche-Kuhnovo (TRK) sumační pravidlo
- 2 Fermiho zlaté pravidlo**
- 3 Dipólová aproximace
- 4 Dielektrická odezva
- 5 Shrnutí

Fermiho zlaté pravidlo

K neporušené části hamiltoniánu přidáme časově závislou část vyjadřující interakci světla se systémem, tzv. **interakční hamiltonián**:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}(t) = \hat{H}_0 + \sum_{j=1}^{N_e+N_n} q_j \hat{\mathbf{r}}_j \frac{1}{2} \left[\mathbf{E} e^{i(\mathbf{k}\hat{\mathbf{r}}_j - \omega t)} + \mathbf{E}^* e^{-i(\mathbf{k}\hat{\mathbf{r}}_j - \omega t)} \right],$$

kde světlo je popsáno klasicky. Pro jednoduchost si zvolme souřadný systém následovně:

$$\mathbf{E} = (A_0, 0, 0), \quad \mathbf{k} = (0, 0, k_z), \quad k_z = (n + ik)k_0, \quad k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c},$$

A_0 amplituda elektrického pole

n index lomu

k extinční koeficient

k_0 velikost vnového vektoru ve vakuu

Z konstrukce interakčního hamiltoniánu je vidět, že jsme použili aproximaci pro vyjádření střední hodnoty lokálního pole jako v klasickém případě, tj. $\langle E_{\text{lok}} \rangle = E$.

Fermiho zlaté pravidlo

Interakční hamiltonián má potom tvar:

$$\hat{H}_{\text{int}}(t) = \sum_{j=1}^{N_e+N_n} \frac{q_j \hat{x}_j A_0}{2} \left\{ e^{i[(n+ik)k_0 \hat{z}_j - \omega t]} + e^{-i[(n+ik)k_0 \hat{z}_j - \omega t]} \right\}.$$

Časově závislý interakční hamiltonián způsobí, že systém přechází (osciluje) ze stavu $|i\rangle$ do stavu $|f\rangle$ a obráceně, přičemž si s EM polem vyměňuje energii $\hbar\omega = E_f - E_i$ s jistou pravděpodobností za jednotku času.

Fermiho zlaté pravidlo tuto pravděpodobnost definuje následovně:

$$\mathcal{W}_{\pm}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{w}_{\pm} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega),$$

kde operátory $\hat{w}_{\pm}(z)$ se nazývají **operátory poruchy**:

$$\hat{w}_- e^{-i\omega t} + \hat{w}_+ e^{i\omega t} = \hat{H}_{\text{int}}(t).$$

Potom energie emitovaná/absorbovaná systémem za jednotku času (výkon) na frekvenci ω je:

$$P_{\pm}(\omega) = \hbar\omega \mathcal{W}_{\pm}(\omega) = 2\pi\omega \sum_{f \neq i} |\langle f | \hat{w}_{\pm} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega).$$

Obsah

- 1 Thomas-Reiche-Kuhnovo (TRK) sumační pravidlo
- 2 Fermiho zlaté pravidlo
- 3 Dipólová aproximace**
- 4 Dielektrická odezva
- 5 Shrnutí

Dipólová aproximace

Poruchové operátory můžeme v rámci **dipólové aproximace** nahradit následovně:

$$\hat{w}_{\pm} = \sum_{j=1}^{N_e+N_n} \frac{q_j \hat{x}_j A_0}{2} e^{\mp i(n+ik)k_0 \hat{z}_j} \approx \frac{\hat{d}_x A_0}{2}, \quad \hat{d}_x = \sum_{j=1}^{N_e+N_n} q_j \hat{x}_j,$$

kde \hat{d}_x celkový **dipólový operátor** systému.

Výkon emitovaný/absorbovaný na frekvenci ω je potom úměrný frekvenci, intenzitě světla a druhé mocnině dipólového maticového elementu:

$$P_{\pm}(\omega) = \frac{\pi\omega}{2} A_0^2 \sum_{f \neq i} |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega),$$

respektive úměrný intenzitě světla a síle oscilátoru daného přechodu:

$$P_{\pm}(\omega) = \frac{\pi}{2\hbar} A_0^2 \sum_{f \neq i} (E_f - E_i) |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega) \propto A_0^2 \sum_{f \neq i} f_{if} \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega).$$

Srovnajte s oscilátorovými silami f_{if}^e a f_{if}^n definovanými v souvislosti TRK sumou.

Obsah

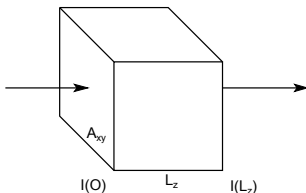
- 1 Thomas-Reiche-Kuhnovo (TRK) sumační pravidlo
- 2 Fermiho zlaté pravidlo
- 3 Dipólová aproximace
- 4 Dielektrická odezva**
- 5 Shrnutí

Dielektrická odezva

Absorbovaný výkon ve vzorku (v prostorovém elementu, kde platí dipólová aproximace) tedy můžeme psát následovně:

$$P(\omega) = P_-(\omega) - P_+(\omega) = \frac{\pi\omega}{2} A_0^2 \sum_{f \neq i} |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 [\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) - \delta(E_f - E_i + \hbar\omega)] .$$

Stejný výkon můžeme vyjádřit pomocí intenzity světla vstupujícího a vystupujícího z tohoto elementu:



$$P(\omega) = A_{xy} [I(0) - I(L_z)] = V \frac{I(0) - I(L_z)}{L_z}$$

a nebo lépe $P(\omega) = VI'(0)$ pro $L_z \rightarrow 0$.

Intenzitu světla vyjádříme jako časově vystředovaný Poyntingův vektor pro rovinnou tlumenou vlnu:

$$I(z) = \overline{S_z(t)} = \overline{E_x(t)H_y(t)} = \frac{n\epsilon_0 C}{2} A_0^2 e^{-2kk_0 z} = I_0 e^{-\alpha z} .$$

Derivací předchozího vztahu dostaneme vztah mezi absorbovaným výkonem a imaginární částí dielektrické funkce:

$$P(\omega) = Vn(\omega)k(\omega)\epsilon_0 c k_0 A_0^2 = V \frac{\epsilon_i(\omega)\epsilon_0 \omega}{2} A_0^2 .$$

Dielektrická odezva

V rámci dipólové aproximace dielektrická funkce uzavřeného systému je reprezentována jako součet netlumených oscilátorů:

$$\varepsilon_i(E) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V} \sum_f^{f \neq i} |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 [\delta(E_f - E_i - E) - \delta(E_i - E_f - E)] ,$$

kde reálná část může být získána pomocí KK relací:

$$\varepsilon_r(E) = \frac{2}{\epsilon_0 V} \sum_f^{f \neq i} |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 \left[\frac{E_f - E_i}{(E_f - E_i)^2 - E^2} - \frac{E_i - E_f}{(E_i - E_f)^2 - E^2} \right] .$$

- Zvláštní popis. Nekonečná odezva v bodě rezonance. Kde je disipace?
- Odpovídá Sellmeierovu empirickému modelu.
- Podobné jako u klasických modelů, kde tření je uměle zavedeno a nemá v klasickém atomistickém modelu odůvodnění.

Dielektrická odezva

Vzhledem k definici funkce síly přechodu:

$$\mathcal{F}_k(E) = \frac{1}{V} \sum_f^{f \neq i} \frac{2m_k}{\hbar^2} (E_f - E_i) |\langle f | \hat{x}_k | i \rangle|^2 [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)]$$

můžeme redefinovat funkci síly přechodu následovně:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i(E) E &= \frac{\pi}{\epsilon_0 V} \sum_f^{f \neq i} E |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 [\delta(E_f - E_i - E) - \delta(E_i - E_f - E)] \\ &= \frac{\pi}{\epsilon_0 V} \sum_f^{f \neq i} (E_f - E_i) |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)] \\ &= \frac{\pi e^2}{\epsilon_0 V} \sum_f^{f \neq i} (E_f - E_i) \left[|\langle f | \hat{x}_e | i \rangle|^2 + \sum_n Z_n^2 |\langle f | \hat{x}_n | i \rangle|^2 \right] [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)] \\ &= \frac{(eh)^2}{8\pi\epsilon_0 m_e} \left[\mathcal{F}_e(E) + \sum_n Z_n^2 \frac{m_e}{m_n} \mathcal{F}_n(E) \right] = \mathcal{M} \left[\mathcal{F}_e(E) + \sum_n Z_n^2 \frac{m_e}{m_n} \mathcal{F}_n(E) \right] \end{aligned}$$

nebo integrálně sumační pravidlo stejné jako u klasického modelu:

$$\int_0^\infty \varepsilon_i(E) E dE = \mathcal{M} \mathcal{N}_e \mathcal{U} \quad \text{kde} \quad \mathcal{U} \approx 1 + \frac{m_e}{2u} = 1.000274.$$

Dielektrická odezva

Bychom do modelu zavedli disipaci je nutné model otevřít a spojit ho s termostatem:

$$\varepsilon_i(E) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V} \sum_{i,f}^{f \neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T}\right) |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 [\delta(E_f - E_i - E) - \delta(E_i - E_f - E)] ,$$

kde Ω je termodynamický potenciál definovaný tak, že pro kanonické rozdělení platí:

$$\sum_i \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T}\right) = 1 ,$$

takže tento krok nemá vliv na sumační pravidlo. Otevření systému má za následek fakt, že v reprezentaci obsazovacích čísel mají elektrony Fermi–Diracovo a fonony Bose–Einsteinovo rozdělení.

Dielektrická odezva

Navíc je nutné při výpočtu uvažovat všechny možné procesy libovolných řádů, což se v praxi obchází tak, že se zavede empirické rozšíření pomocí symetrických normovaných rozdělovacích funkcí:

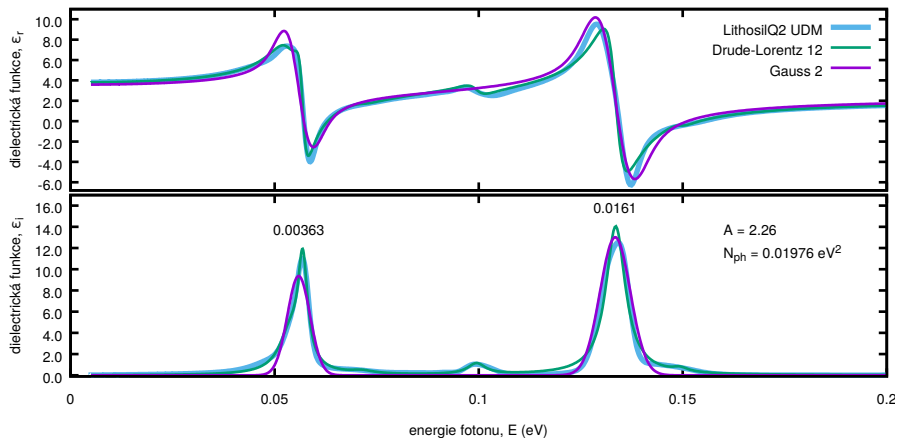
$$\varepsilon_i(E) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V} \sum_{i,f}^{f \neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T}\right) |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 [\beta_{if}(E_f - E_i - E) - \beta_{if}(E_i - E_f - E)],$$

kde β_{if} je Gaussova nebo Lorentzova funkce. Nebo též jejich kombinace Voigtův profil. Takovéto rozšíření též nemá vliv na sumační pravidlo.

- Lorentzovské rozšíření diskretního spektra vede k tlumenému harmonickému oscilátoru (Lorentzův model).
- Gaussovské rozšíření diskretního spektra vede k čemů?
- Kramers-Kronigův obraz Gaussovské funkce vede k Dawsonovu integrálu.

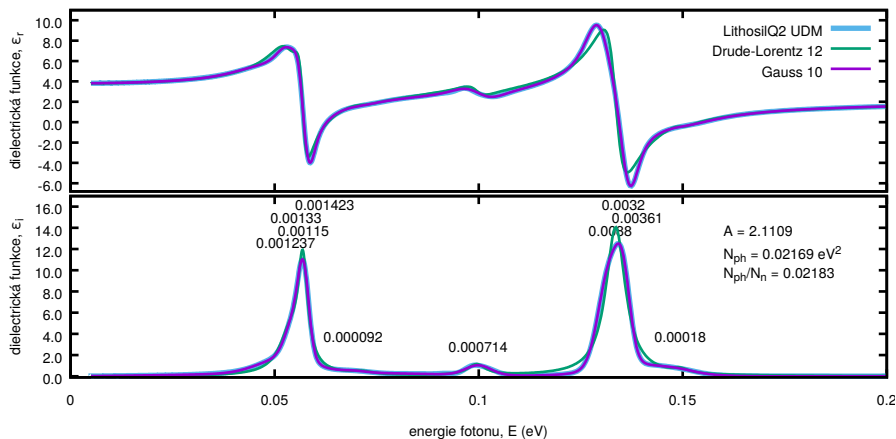
Dielektrická odezva – Gaussovské rozšíření diskretních přechodů

Fononová absorpce taveného křemene



Dielektrická odezva – Gaussovské rozšíření diskretních přechodů

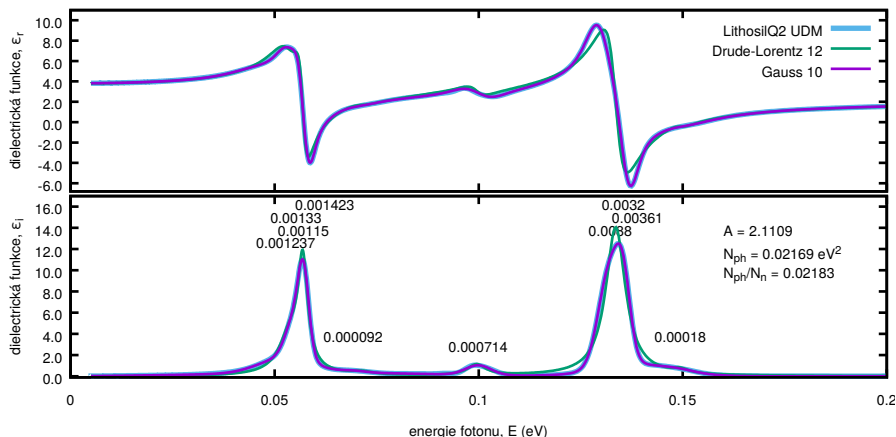
Fononová absorpce taveného křemene



$$\epsilon_i(E) = \sum_j \frac{N_j}{\sqrt{2\pi}B_jE_j} \left\{ \exp \left[-(E - E_j)^2 / (2B_j^2) \right] - \exp \left[-(E + E_j)^2 / (2B_j^2) \right] \right\}$$

Dielektrická odezva – Gaussovské rozšíření diskretních přechodů

Fononová absorpce taveného křemene



$$\epsilon_r(E) = A + \sum_j -\frac{N_j\sqrt{2}}{\pi B_j E_j} \left\{ D\left[\frac{E - E_j}{(\sqrt{2}B_j)}\right] - D\left[\frac{E + E_j}{(\sqrt{2}B_j)}\right] \right\}$$

Obsah

- 1 Thomas-Reiche-Kuhnovo (TRK) sumační pravidlo
- 2 Fermiho zlaté pravidlo
- 3 Dipólová aproximace
- 4 Dielektrická odezva
- 5 Shrnutí**

Shrnutí

- Ukázali jsme si, že TRK sumační pravidlo je jistá kvantově mechanická identita, založená na základních postulátech nerelativistické teorie, do kterých se dá zahrnout i speciální tvar kinetické části hamiltoniánu.
- Pomocí Fermiho zlatého pravidla jsme si ukázali jak jednoduše zavést interakci mezi středním EM polem a nabitými částicemi.
- V rámci dipólové aproximace jsme si ukázali, že výkon, který si pole vyměňuje se systémem je úměrný intenzitě dopadajícího světla a síle oscilátoru daného přechodu.
- V rámci uzavřeného systému jsme ukázali, že dielektrická odezva je daná jako suma netlumených oscilátorů.
- Pro uzavřený systém jsme si ukázali, že v rámci dipólové aproximace se dá najít souvislost mezi TRK sumačními pravidly a klasickým sumačním pravidlem.
- Dále jsme si ukázali, že otevření systému a zavedení rozšiřování nemá vliv na sumační pravidlo.