Pokročilé disperzní modely v optice tenkých vrstev

Lekce 7: Kvantově mechanický popis a jeho souvislost s klasickými disperzními modely

Daniel Franta

Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

2. a 9. 5. 2020

Obsah

Fermiho zlaté pravidlo a Kubova transportní rovnice

- V rámci poruchové teorie se na elektrony díváme jako na kvantově mechanické částice popsané vlnovou funkcí v klasickém EM poli (v úvahu bereme pouze elektrickou část Lorentzovy síly).
- Poruchu (změnu energie na jednotku objemu za jednotku času) popíšeme v rámci dipólové aproximace pomocí dipólového operátoru:

$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V} \sum_{f}^{f\neq i} |\langle f|\hat{d}_{x\mathrm{e}}|i\rangle|^2 [\delta(E_f - E_i - E) - \delta(E_i - E_f - E)]$$

kde dipólový moment lze napsat pomocí polohového operátoru, či operátoru hybnosti následovně

$$|\langle f|\hat{d}_{x\mathrm{e}}|i\rangle|^2 = e^2 |\langle f|\hat{x}_{\mathrm{e}}|i\rangle|^2 = \left(\frac{e\hbar}{m_{\mathrm{e}}}\right)^2 \frac{|\langle f|\hat{p}_{x\mathrm{e}}|i\rangle|^2}{(E_f - E_i)^2}$$

Přechod sytému ze stavu i do stavu f je reprezentován v imaginární části dielektrické funkce (susceptibility) delta funkcí – model harmonického oscilátoru.

Obvyklý vztah popisující **Fermiho zlaté pravidlo**

$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \frac{(eh)^2}{4\pi\epsilon_0 m_{\mathrm{e}}^2 V} \sum_{f}^{f\neq i} \frac{|\langle f|\hat{p}_{x\mathrm{e}}|i\rangle|^2}{(E_f - E_i)^2} [\delta(E_f - E_i - E) - \delta(E_i - E_f - E)]$$

Předchozí vztah popisuje dielektrickou odezvu nacházející se ve specifickém počátečním stavu i (základní stav $T = 0\,\mathrm{K}$).
Pro konečnou teplotu

1. Je nutné předpokládat systém ve smíšeném stavu.
   Fermiho zlaté pravidlo pro systém ve smíšeném stavu

$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \frac{(eh)^2}{4\pi\epsilon_0 m_{\mathrm{e}}^2 V} \sum_{i,f}^{f\neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \frac{|\langle f|\hat{p}_{x\mathrm{e}}|i\rangle|^2}{(E_f - E_i)^2} [\delta(E_f - E_i - E) - \delta(E_i - E_f - E)]$$

$$\exp\left(\frac{\Omega}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \sum_{i} \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right) = 1$$

2. Zavést konečnou dobu života jednotlivých čistých stavů: $\delta(x) \to \beta(x)$, kde rozšiřovací funkce mohou být

$$\beta(x) = -\frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{x^2 + \gamma^2/4} \qquad \text{nebo} \qquad \beta(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}B} \exp\left(-\frac{x^2}{2B^2}\right)$$

Velmi podobný vztah jako Fermiho zlaté pravidlo obdržíme z **Kubovy transportní formule**, která dielektrickou odezvu popisuje pomocí vodivosti

$$\sigma_{\mathrm{r}}(E) = \frac{\pi\hbar}{V} \sum_{i,f}^{f\neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \frac{|\langle f|\hat{j}_{x\mathrm{e}}|i\rangle|^2}{E_f - E_i} [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)]$$

kde $\hat{j}_{x\mathrm{e}} = \frac{e}{m_{\mathrm{e}}}\hat{p}_{x\mathrm{e}}$

- Pozor tyto vztahy nejsou shodné, když provedeme rozšíření $\delta(x) \to \beta(x)$!
- Fermiho zlaté pravidlo vede k soustavě nezávislých harmonických oscilátorů (s Lorentzovským rozšířením k tlumeným harmonickým oscilátorům).
- Kubova transportní formule popisuje shodně volné náboje jako klasické modely (diamagnetická část odpovídá vztahu pro řídké plasma a z Lorenzovským rozšířením obdržíme Drudeho formuli).
- V případě, že studujeme vázané stavy, V principu není v pohledu na dielektrickou odezvu u disipativních systémů pro konečnou frekvenci rozdíl mezi popisem pomocí polarizace nebo pomocí proudové hustoty. Je nutné ale vzít v úvahu vícečásticové efekty.

Obsah

Rozšiřování distribuční funkce

Sdružená hustota stavů

$$J(E) = \frac{(eh)^2}{4\pi\epsilon_0 m_\mathrm{e}^2 V} \sum_{i,f}^{f\neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_\mathrm{B}T}\right) |\langle f|\hat{p}_{x\mathrm{e}}|i\rangle|^2 [\delta(E_f - E_i - E) - \delta(E_i - E_f - E)]$$

Funkce síly přechodu

$$F(E) = \frac{(eh)^2}{4\pi\epsilon_0 m_\mathrm{e}^2 V} \sum_{i,f}^{f\neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_\mathrm{B}T}\right) \frac{|\langle f|\hat{p}_{x\mathrm{e}}|i\rangle|^2}{(E_f - E_i)} [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)]$$

Distribuční funkce dipólů

$$D(E) = \frac{(eh)^2}{4\pi\epsilon_0 m_\mathrm{e}^2 V} \sum_{i,f}^{f\neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_\mathrm{B}T}\right) \frac{|\langle f|\hat{p}_{x\mathrm{e}}|i\rangle|^2}{(E_f - E_i)^2} [\delta(E_f - E_i - E) - \delta(E_i - E_f - E)]$$

Pro které platí

$$F(E) = ED(E) \qquad J(E) = EF(E) = E^2 D(E) \qquad D(E) \equiv \varepsilon_\mathrm{i}(E) \qquad F(E) \sim \sigma_\mathrm{r}(E)$$

Sumační pravidlo spojující hustotu s integrálními hodnotami

$$\int_0^\infty F(E)\mathrm{d}E = \int_0^\infty ED(E)\mathrm{d}E = \int_0^\infty \frac{J(E)}{E}\mathrm{d}E = N \qquad [\mathrm{eV}^2]$$

N je úměrné hustotě nabitých částic $\sim \omega_\mathrm{p}^2$

Dielektrickou odezvu (rozšířenou dielektrickou funkci) lze potom definovat následovně pomocí konvoluce se se symetrickou normalizovanou distribuční funkcí:

$$\varepsilon_\mathrm{i}(E) = \beta * D(E) \qquad \text{nebo} \qquad \varepsilon_\mathrm{i}(E) = \frac{1}{E}[\beta * F(E)] \qquad \text{ale ne} \quad \varepsilon_\mathrm{i}(E) = 1 + \frac{1}{E^2}[\beta * J(E)]$$

kde

$$\beta * D(E) = \int_{-\infty}^{\infty} D(X)\ \beta(X-E)\ \mathrm{d}X \qquad \text{atd.}$$

protože

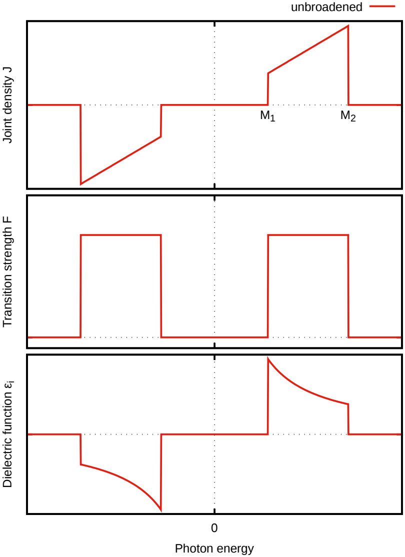
1. pouze rozšiřování funkce síly přechodu $F(E)$ a distribuční funkce dipólů $D(E)$ zachovává sumační pravidlo a potom není nutné zavádět normalizaci.
2. rozšiřovací procedury jsou dvě, protože je nutné rozlišit jestli se jedná o vázané nebo volné částice. Vztah s $D(E)$ je vhodný pro vázané částice a vztah s $F(E)$ je vhodný pro volné částice.

Co se stane, když se prohodí rozšiřovací procedury?

Obsah

Mezipásové přechody

Rozšíření budeme demonstrovat na hranatém absorpčním pásu (ve veličině F). Použijeme gaussovské rozšíření. Tento jednoduchý model může reprezentovat příspěvek mezipásových elektronových přechodů mezi kritickými body M_1 a M_2.

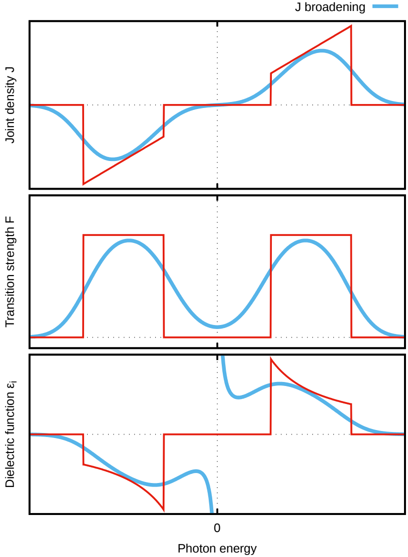


Mezipásové přechody

J rozšíření:

$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \frac{1}{E^2}\beta * J(E)\,,$$

vyrobí silnou singularitu typu volných nositelů náboje $E \to 0$.



Mezipásové přechody

J rozšíření:

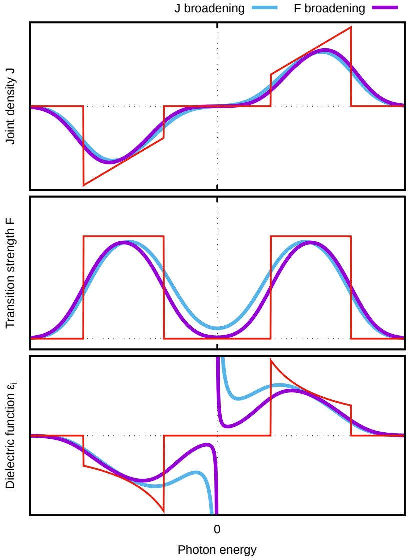
$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \frac{1}{E^2}\beta * J(E)\,,$$

vyrobí silnou singularitu typu volných nositelů náboje $E \to 0$.

F rozšíření:

$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \frac{1}{E}\beta * F(E)\,,$$

vyrobí též singularitu typu volných nositelů náboje, ale slabší než J rozšíření. Navíc gaussovské rozšíření dává mnohem slabší singularitu, než lorentzovské rozšíření.



Mezipásové přechody

J **rozšíření:**

$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \frac{1}{E^2}\beta * J(E)\,,$$

vyrobí silnou singularitu typu volných nositelů náboje $E \to 0$.

F **rozšíření:**

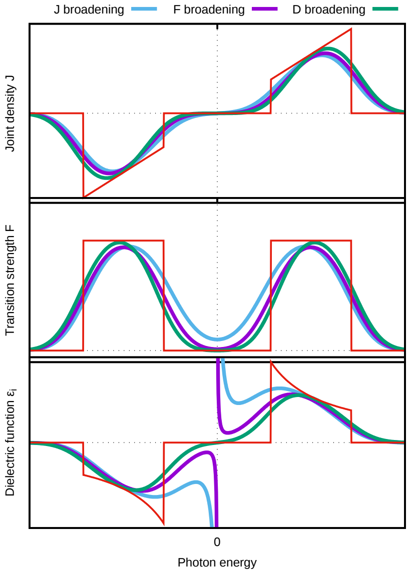
$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \frac{1}{E}\beta * F(E)\,,$$

vyrobí též singularitu typu volných nositelů náboje, ale slabší než J rozšíření. Navíc gaussovské rozšíření dává mnohem slabší singularitu, než lorentzovské rozšíření.

D **rozšíření:**

$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \beta * D(E)\,,$$

funkci rozšíří, ale singularitu nevyrobí.

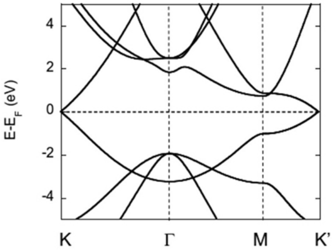


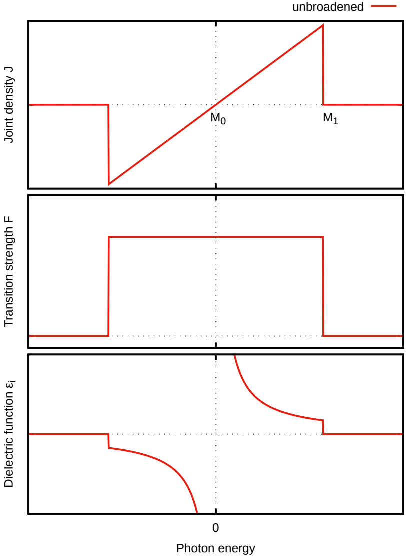
Obsah

Vnitropásové přechody

- Pro pokojovou teplotu a malé energie dominují nepřímé vnitropásové elektronové přechody.
- Pro nízké teploty ($T \to 0$) existují přímé vnitropásové přechody pouze jestliže dvě větve začínají v jednom bodě s Fermiho energií.

Pásová struktura grafenu





Vnitropásové přechody

F rozšíření:

$$\varepsilon_\mathrm{i}(E) = \frac{1}{E}\beta * F(E)\,,$$

D rozšíření:

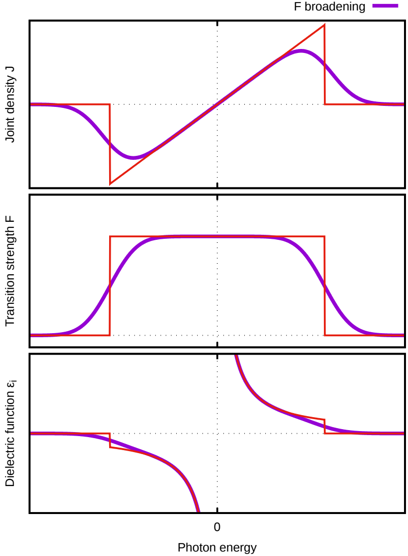
$$\varepsilon_\mathrm{i}(E) = \beta * D(E)\,,$$

Jestliže jsou finální a počáteční stavy blízko Fermiho energie ($E \lessapprox k_\mathrm{B}T$) je nutné vztah pro rozšířenou dielektrickou funkci vynásobit teplotním faktorem f_T:

$$f_\mathrm{T} = f_\mathrm{e}^\mathrm{FD}(E_i) - f_\mathrm{e}^\mathrm{FD}(E_f)$$

FT rozšíření:

$$\varepsilon_\mathrm{i}(E) = \frac{1}{E}\left[f_\mathrm{e}^\mathrm{FD}(-E/2) - f_\mathrm{e}^\mathrm{FD}(E/2)\right]\beta * F(E)$$



Vnitropásové přechody

F **rozšíření:**

$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \frac{1}{E}\beta * F(E)\,,$$

D **rozšíření:**

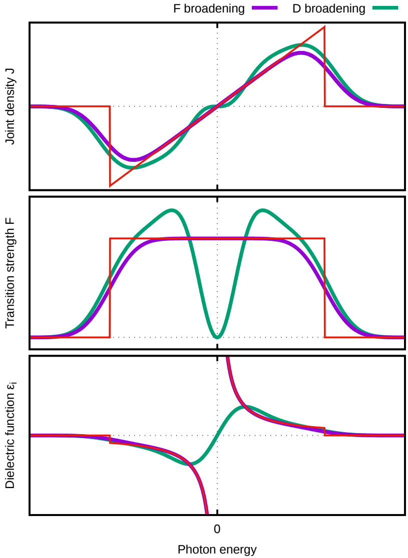
$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \beta * D(E)\,,$$

Jestliže jsou finální a počáteční stavy blízko Fermiho energie ($E \lessapprox k_{\mathrm{B}}T$) je nutné vztah pro rozšířenou dielektrickou funkci vynásobit teplotním faktorem f_{T}:

$$f_{\mathrm{T}} = f_{\mathrm{e}}^{\mathrm{FD}}(E_i) - f_{\mathrm{e}}^{\mathrm{FD}}(E_f)$$

FT **rozšíření:**

$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(E) = \frac{1}{E}\left[f_{\mathrm{e}}^{\mathrm{FD}}(-E/2) - f_{\mathrm{e}}^{\mathrm{FD}}(E/2)\right]\beta * F(E)$$



Vnitropásové přechody

***F* rozšíření:**

$$\varepsilon_\mathrm{i}(E) = \frac{1}{E}\beta * F(E)\,,$$

***D* rozšíření:**

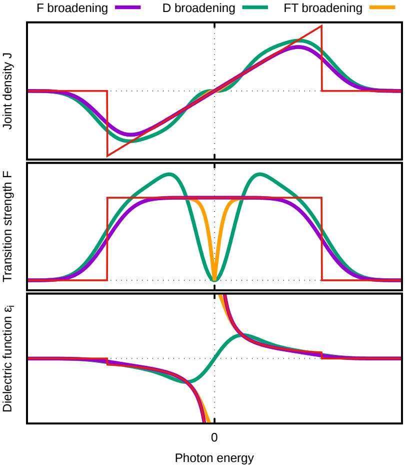
$$\varepsilon_\mathrm{i}(E) = \beta * D(E)\,,$$

Jestliže jsou finální a počáteční stavy blízko Fermiho energie ($E \lessapprox k_\mathrm{B}T$) je nutné vztah pro rozšířenou dielektrickou funkci vynásobit teplotním faktorem f_T:

$$f_\mathrm{T} = f_\mathrm{e}^\mathrm{FD}(E_i) - f_\mathrm{e}^\mathrm{FD}(E_f)$$

***FT* rozšíření:**

$$\varepsilon_\mathrm{i}(E) = \frac{1}{E}\left[f_\mathrm{e}^\mathrm{FD}(-E/2) - f_\mathrm{e}^\mathrm{FD}(E/2)\right]\beta * F(E)$$

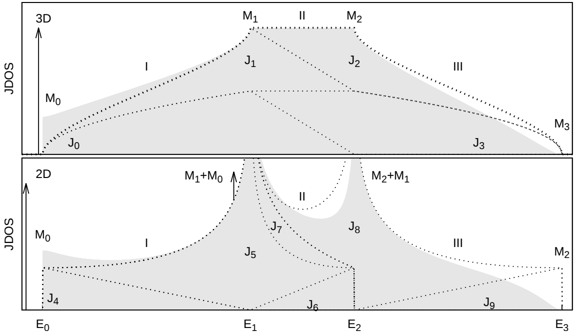


Obsah

Numerický výpočet gaussovského rozšíření

Jelikož pro většinu fyzikálně rozumných funkcí popisující nerozšířenou dielektrickou odezvu není možné hledat gausovské rozšíření na třídě speciálních funkcí je nutné problém řešit numericky.

Příklad nerozšířené sdružené hustoty stavů krystalické látky



Nerozšířenou imaginární část odezvové funkce (hustotu dipólů) jednoduše vyjádříme ze sdružené hustoty

$$D(E) = \frac{J(E)}{E^2}$$

Tuto funkci je nutné rozšířit (obecně numericky). Reálná část se potom spočítá z KK integrálu.

Aby nebylo nutné provádět dvojný integrál, je vhodné zavést komplexní rozšiřovací funkce.

Obsah

Komplexní rozšiřovací funkce

Jestliže imaginární část dielektrické funkce je počítána numericky pomocí konvoluce, tak kompletní dielektrická funkce vede na výpočet dvojného integrálu:

$$\varepsilon_\mathrm{r}(E) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_\mathrm{i}(x)}{x - E} \mathrm{d}x \equiv H[\varepsilon_\mathrm{i}(E)] \ ,$$

kde H značí Hilbertovu transformaci.
V případě D rozšíření lze prohodit pořadí integrálů (pro toto je důležitý předpoklad, že v rámci příspěvku rozšiřovací parametr B je konstantní):

$$\varepsilon_\mathrm{r}(E) = H[\varepsilon_\mathrm{i}(E)] = H[\beta * D(E)] = H[\beta] * D(E),$$

kde Hilbertova transformace gaussovky je Dawsonova funkce:

$$H[\beta](x) = -\frac{\sqrt{2}}{\pi B} \mathrm{D}\left(\frac{x}{\sqrt{2}\, B} \right) \ .$$

Tedy ve výsledku místo dvojného integrálu numericky počítáme dva jednoduché integrály reprezentující konvoluci s Gaussovou a Dawsonovou funcí.

V případe F rozšíření lze provést podobný trik:

$$\varepsilon_\mathrm{r}(E) = H[\frac{\beta * F(E)}{E}] = \frac{1}{E}(H[\beta] * F(E)) \ .$$

Z hlediska zjednodušení zápisu můžeme zavést komplexní rozšiřovací funkce:

$$\hat{\beta} = H[\beta] + \mathrm{i}\beta$$

a pro rozšířenou dielektrickou funkci potom psát:

$$\hat{\varepsilon}(E) = \hat{\beta} * D(E)$$

nebo

$$\hat{\varepsilon}(E) = \frac{1}{E}(\hat{\beta} * F(E)) \ ,$$

což ale z praktického hlediska nic nemění na tom, že počítáme dva jednoduché integrály, protože Gaussova a Dawsonova funkce mají jiné asymptotické chování.

Obsah

Kvantově mechanická interpretace klasických modelů

Vázané stavy – Lorentzův model

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{\omega_\mathrm{p}^2}{\omega_\mathrm{c}^2 - \omega^2 - \mathrm{i}\gamma\omega} \qquad \equiv \qquad \hat{\chi}(\omega) = \frac{\pi\omega_\mathrm{p}^2}{2\omega_\mathrm{r}}\, \hat{\beta} * (\delta(\omega - \omega_\mathrm{r}) - \delta(\omega + \omega_\mathrm{r}))$$

kde $\hat{\beta}(x) = -\frac{1}{\pi}\frac{1}{x + \mathrm{i}\gamma/2}$ a $\omega_\mathrm{c}^2 = \omega_\mathrm{r}^2 + \gamma^2/4$

Volné částice – Drudeho model

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{-\omega_\mathrm{p}^2}{\omega^2 + \mathrm{i}\gamma\omega} \qquad \equiv \qquad \hat{\chi}(\omega) = \frac{\pi\omega_\mathrm{p}^2}{\omega}\, \hat{\beta} * \delta(\omega)$$

kde $\hat{\beta}(x) = -\frac{1}{\pi}\frac{1}{x + \mathrm{i}\gamma}$

Komplexní rozšiřovací funkce

$$\hat{\beta}(x) = H[\beta(x)] + \mathrm{i}\beta(x)$$

Hilbertova transformace

$$H[\beta(x)] = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\beta(\xi)}{\xi - x}\mathrm{d}\xi$$

- Pro klasické modely platí, že Drudeho model je Lorentzův model pro $\omega_\mathrm{c} \to 0$.
- Pro kvantově mechanickou interpretaci neplatí, že Drudeho model je Lorentzův model pro $\omega_\mathrm{r} \to 0$.
- Lorenzův model pro $0 < \omega_\mathrm{c} \leq \gamma/2$ se nedá interpretovat jako Lorenzovsky rozšířené diskrétní spektrum.
- Drudeho model má dvojnásobně širší rozšiřovací Lorentzovu funkci než Lorentzův model.

Obsah

Rozšíření odezvové funkce popsané polynomem

Definujme distribuční funkce dipólů pomocí polynomu:

$$D(E) = \sum_{n=0}^{m} a_{j,n} E^n \qquad \text{na intervalu} \qquad E_1 \le E \le E_2$$

$$\hat{\varepsilon}(E) = \sum_{n=0}^{m} \sum_{k=n}^{m} a_{j,k} \binom{k}{n} (-E)^{k-n} \Big[(-1)^k \left(\hat{b}_n(E - E_1) - \hat{b}_n(E - E_2) \right) + \hat{b}_n(E + E_1) - \hat{b}_n(E + E_2) \Big]$$

kde $\hat{b}_n(x)$ jsou speciální funkce definované následovně

$$\hat{b}_n(x) = \int x^n \, \hat{\beta}(x) \, \mathrm{d}x$$

V případě Lorenzovy rozšiřovací funkce $\hat{\beta}_\mathrm{L}(x)$ dostaneme analytický vztah vztah:

$$\hat{\beta}_\mathrm{L}(x) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{x + \mathrm{i}B/2}$$

$$\hat{b}_{\mathrm{L},n}(x) = -\frac{1}{\pi} \left(\frac{-\mathrm{i}B}{2} \right)^n \left[\ln\left(1 - \frac{\mathrm{i}2x}{B} \right) + \sum_{k=0}^{n-1} \binom{n}{k} \frac{1}{n-k} \left(\frac{\mathrm{i}2x}{B} - 1 \right)^{n-k} \right]$$

V případě Gaussovy rozšiřovací funkce

$$\hat{\beta}_{\mathrm{G}}(x) = -\frac{\sqrt{2}}{\pi B}\mathrm{D}\left(\frac{x}{\sqrt{2}B}\right) + \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2\pi}B}\exp\left(-\frac{x^2}{2B^2}\right)$$

kde $\mathrm{D}(x)$ je Dawsonův integrál (Dawsonova funkce)

$$\mathrm{D}(x) = \exp(-x^2)\int_0^x \exp(t^2)\mathrm{d}t$$

$$\hat{b}_n(x) = (\sqrt{2}\,B)^n\left[-\frac{2}{\pi}d_n\left(\frac{x}{\sqrt{2}\,B}\right) + \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\pi}}g_n\left(\frac{x}{\sqrt{2}\,B}\right)\right]$$

kde neurčité integrály

$$d_n(x) = \int t^n\mathrm{D}(t)\mathrm{d}t \qquad g_n(x) = \int t^n\exp(-t^2)\mathrm{d}t$$

lze vyjádřit následujícím rekurentním vztahem na základě tří speciálních funkcí:

$$d_0(x) = \mathrm{D_i}(x) \qquad g_0(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\mathrm{erf}(x)$$

$$d_1(x) = \frac{x}{2} - \frac{1}{2}\mathrm{D}(x) \qquad g_1(x) = -\frac{1}{2}\exp(-x^2)$$

$$d_n(x) = \frac{n-1}{2}d_{n-2}(x) + \frac{x^n}{2n} - \frac{x^{n-1}}{2}\mathrm{D}(x) \qquad g_n(x) = \frac{n-1}{2}g_{n-2}(x) - \frac{x^{n-1}}{2}\exp(-x^2)$$

Obsah

Závěr

- Fermiho zlaté pravidlo, tedy kvantově mechanický popis polarizovatelnosti hmotného média, je vhodný popis pro vázané stavy (dielektrika).
- Kubova transportní formule, tedy kvantově mechanický popis indukovaných proudů v hmotného média, je vhodný popis pro volné stavy (vodivé materiály).
- Abychom z kvantově mechanických výpočtů obdrželi odezvovou funkce je nutné provést rozšíření, které reprezentuje konečnou dobu života vlastních stavů nebo neurčitosti hodnoty energie vlastních stavů.
- Fermiho zlaté pravidlo vede k modelu harmonického oscilátoru, po rozšíření susceptibility Lorentzovskou distribuční funkcí obdržíme Lorentzův model tlumeného harmonického oscilátoru.
- Diamagnetická část Kubovy transportní formule vede k modelu řídkého plazmatu, po rozšíření optické vodivosti Lorentzovskou distribuční funkcí obdržíme Drudeho model volných částic.
- Ukázali jsme si, že má smysl zavést komplexní rozšiřovací funkce.
- Z fyzikálního hlediska má cenu provést rozšíření dvou distribučních funkcí, tj. hustoty dipólového momentu (imaginární část susceptibility) a distribuční funkce síly přechodu (reálná část optické vodivosti).
- Gaussovské rozšíření funkce polynomu vede k nutnosti definovat tři speciální reálné funkce $\mathrm{D_i}(x)$, $\mathrm{D}(x)$, $\mathrm{erf}(x)$.