Pokročilé disperzní modely v optice tenkých vrstev

Lekce 2: 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

jaro 2014

Obsah

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:

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

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:

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

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:

$$\hat{p}_{xj} = \frac{\mathrm{i}m_j}{\hbar}[\hat{H}_0, \hat{x}_j]\,, \qquad \hat{p}_{yj} = \frac{\mathrm{i}m_j}{\hbar}[\hat{H}_0, \hat{y}_j]\,, \qquad \hat{p}_{zj} = \frac{\mathrm{i}m_j}{\hbar}[\hat{H}_0, \hat{z}_j]\,.$$

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:

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

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:

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

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 $\hat{p}_{x\mathrm{e}}$ a jader $\hat{p}_{xn}$ následovně:

$$\hat{p}_{x\mathrm{e}} = \sum_{j\in\text{electrony}} \hat{p}_{xj} \qquad \text{a} \qquad \hat{p}_{xn} = \sum_{j\in\text{jádra } n} \hat{p}_{xj}\,,$$

které nám umožní definovat následující sumy:[1]

$$\frac{2}{m_\mathrm{e}}\sum_f^{f\neq i}\frac{|\langle f|\hat{p}_{x\mathrm{e}}|i\rangle|^2}{E_f - E_i} = \mathrm{N}_\mathrm{e} \qquad \text{a} \qquad \frac{2}{m_n}\sum_f^{f\neq i}\frac{|\langle f|\hat{p}_{xn}|i\rangle|^2}{E_f - E_i} = \mathrm{N}_n$$

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

[1] H. A. Bethe, E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Springer-Verlag, Berlin, 1957

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

$$\sum_{f}^{f\neq i} f_{if}^{k} = \sum_{f}^{f\neq i} \frac{2}{m_k}\frac{|\langle f|\hat{p}_{xk}|i\rangle|^2}{E_f - E_i} = \mathsf{N}_k\,, \qquad k = \mathrm{e}, n1, n2, \ldots$$

- $|i\rangle$ 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

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

Potom TRK sumační pravidlo má následující integrální formu:

$$\int_0^\infty \mathcal{F}_k(E) \mathrm{d}E = \frac{\mathsf{N}_k}{V} = \mathcal{N}_k \, ,$$

kde $\mathcal{N}_k$ je hustota k částic.[2]

- 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?

[2] D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, Application of Thomas–Reiche–Kuhn sum rule to construction of advanced dispersion models, Thin Solid Films 534 (2013) 432–441

Obsah

Fermiho zlaté pravidlo

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

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

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

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

A_0 amplituda elektrického pole

n index lomu

k extinční koeficient

k_0 velikost vnového vektoru ve vákuu

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:

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

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**:

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

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

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

Obsah

Dipólová aproximace

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

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

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:

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

respektive úměrný intenzitě světla a síle oscilátoru daného přechodu:

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

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

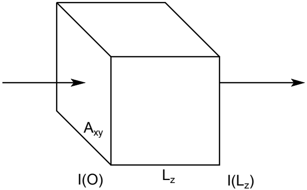
Obsah

Dielektrická odezva

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

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

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



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

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

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

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

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

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

Dielektrická odezva

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

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

kde reálná část může být získána pomocí KK relací:

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

- Zvláštní popis. Nekonečná odezva v bodě rezonance. Kde je disipace?
- 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:

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

můžeme redefinovat funkci síly přechodu následovně:

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

nebo integrálně sumační pravidlo stejné jako u klasického modelu:

$$\int_0^\infty \varepsilon_\mathrm{i}(E)\,E\,\mathrm{d}E = \mathcal{M}\,\mathcal{N}_\mathrm{e}\,\mathcal{U} \qquad \text{kde} \qquad \mathcal{U} \approx 1 + \frac{m_\mathrm{e}}{2u} = 1.000274\,.$$

Dielektrická odezva

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

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

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

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

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:

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

kde β_{if} je Gaussova nebo Lorentzova funkce. Nebo též jejich kombinace Voigtův profil. Takovéto rozšíření též nemá vliv na sumační pravidlo.[3]

[3] D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, Broadening of dielectric response and sum rule conservation, Thin Solid Films (in print)

Obsah

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.