

12. Kvantová teória kmitov mriežky

V tejto prednáške ukážeme, že v kvanovej teórii harmonického kryštálu je spektrum kmitov mriežky totožné s klasickým výsledkom, ale amplitúda kmitov je kvantovaná: energia kmitavého stavu v móde λ s vlnovým vektorom $\mathbf{k}$ môže byť iba celočíselným násobkom $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$. Preto kmitavý stav interpretujeme ako stav obsahujúci daný počet častíc nesúcich energiu $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$, tzv. fonónov. Budeme diskutovať experimenty, ktoré potvrdzujú takúto interpretáciu.

Kvantová teória kmitov jednorozmerného kryštálu

Pre jednoduchosť budeme opäť skúmať najjednoduchší model, t.j. lineárnu retiazku atómov s hmotnosťou M , s mriežkovou konštantou a a s harmonickým potenciálom s konštantou pružnosti K . Výchylku atómu n budeme označovať u_n . Budeme uvažovať kryštál s N atómami a budeme žiadať periodické okrajové podmienky $u_{n+N} = u_n$. Lagranžián systému potom je

$$L(u, \dot{u}) = \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2 - \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2$$

Videli sme, že normálne módy majú povahu roviných vln. Preto prejdime od amplitúd výchyliek v bodoch mriežky u_n k amplitúdam roviných vln Q_k s vlnovými vektormi $k = \frac{2\pi}{Na}m$, kde m je celé číslo:

$$Q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{ikna}, \quad u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k Q_k e^{-ikna} \quad (1)$$

Všimnime si, že súbor posunutí u_n je totožný pre vlny s vlnovými vektormi k a $k + 2\pi/a$. Preto sa obmedzíme na súbor roviných vln ležiacich v intervale $(-\pi/a, \pi/a)$. Potom N súradníc u_n bude nahradených N súradnicami Q_k . Vyjadrieme teraz lagranžián v nových premenných:

$$\begin{aligned} \sum_n \dot{u}_n^2 &= \sum_{kk'} \dot{Q}_k \dot{Q}_{k'} \frac{1}{N} \sum_n e^{i(k+k')na} = \sum_k \dot{Q}_k \dot{Q}_{-k} \\ \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 &= \sum_{kk'} (e^{ika} - 1)(e^{ik'a} - 1) \dot{Q}_k \dot{Q}_{k'} \frac{1}{N} \sum_n e^{i(k+k')na} = 2 \sum_k (1 - \cos ka) Q_k Q_{-k} \\ L(Q, \dot{Q}) &= \frac{M}{2} \sum_k \dot{Q}_k \dot{Q}_{-k} - K \sum_k (1 - \cos ka) Q_k Q_{-k} \end{aligned}$$

Pri výpočtoch sme pritom použili vzťah $\frac{1}{N} \sum_n e^{iqna} = \delta_{q0}$, ktorý sme odvodili pri analýze difrakčných experimentov.¹ Všimnime si, že v premenných Q_k má lagranžián jednoduchý tvar: módy s rôznymi vlnovými vektormi sú nezávislé.²

Naším cieľom je kvantový popis kryštálu, preto potrebujeme problém formulovať v hamiltonovskom formalizme. Definujme zovšeobecnenú hybnosť združenú k súradnici Q_k ,

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} = M \dot{Q}_{-k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n p_n e^{-ikna}, \quad p_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k P_k e^{ikna} \quad (2)$$

kde sme zaviedli hybnosť atómu n , $p_n = M \dot{u}_n$. Potom hamiltonián kryštálu je

$$H = \sum_k P_k \dot{Q}_{-k} - L = \frac{1}{2M} \sum_k P_k P_{-k} + \frac{M}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_k Q_{-k}$$

kde sme zaviedli klasickú frekvenciu kmitov $\omega_k = \sqrt{\frac{2K}{M}} \sqrt{1 - \cos ka}$.

Teraz sme pripravení sformulovať kvantovú teóriu. Použijeme pritom metódu kánonického kvantovania, t.j. klasické súradnice a im združené hybnosti nahradíme operátormi spĺňajúcimi kánonické komutačné vzťahy,

$$[Q_k, P_{k'}] = i\hbar \delta_{kk'}$$

¹V skutočnosti sme odvodili vzťah $\frac{1}{N} \sum_n e^{iqna} = \sum_K \delta_{qK}$, kde K je vektor inverznej mriežky, t.j. $K = 2\pi m/a$. Keďže obidva vektory k, k' patria do 1. Brillouinovej zóny, súčet $k + k'$ môže byť totožný iba s vektorom $K = 0$ inverznej mriežky. Túto skutočnosť sme použili v hlavnom texte. Veľmi presne hovoriac, ak $k = k' = -\pi/a$, potom $k + k' = -2\pi/a$, t.j. dostaneme vektor inverznej mriežky. Na druhej strane ak $k = -\pi/a$, potom $-k = \pi/a$, t.j. $-k$ leží mimo 1.BZ. Preto v prípade $k = -\pi/a$ treba namiesto $-k$ zobrať $-\pi/a$ a všetky výsledky zostávajú v platnosti.

²Okrem väzby medzi k a $-k$, ktorej sa budeme venovať neskôr.

Pri tejto operácii nahradíme klasický hamiltonián operátorom H . Ak teória má byť zmysluplná, potom H musí byť hermitovský operátor. Skúmame, či je tomu tak. Z rovnice (1) vyplýva³ $Q_k^\dagger = Q_{-k}$, t.j. operátor zovšeobecnenej súradnice (ktorá nie je merateľná), nie je hermitovský. Podobne z rovnice (2) vyplýva $P_k^\dagger = P_{-k}$. Potom hamiltonián možno písať v tvare

$$H = \sum_k \left[\frac{1}{2M} P_k P_k^\dagger + \frac{M\omega_k^2}{2} Q_k Q_k^\dagger \right] \quad (3)$$

Vzťah (3) explicitne ukazuje, že harmonický kryštál možno chápať ako sadu nezávislých lineárnych harmonických operátorov (s hermitovskými hamiltoniánmi).⁴ Z kvantovej mechaniky vieme, že jednotlivé módy možno diagonalizovať nasledovnou reprezentáciou Q_k a P_k pomocou kreačných a anihilačných operátorov:

$$Q_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_k}} (a_k + a_{-k}^\dagger), \quad P_k = i\sqrt{\frac{\hbar M\omega_k}{2}} (-a_{-k} + a_k^\dagger)$$

pričom kreačné operátory $a_k^\dagger$ a anihilačné operátory a_k spĺňajú komutačné vzťahy (ktoré sa tiež nazývajú kánonickými)

$$[a_k, a_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}, \quad [a_k, a_{k'}] = [a_k^\dagger, a_{k'}^\dagger] = 0$$

Cvičenie. Ukážte, že ak kreačné a anihilačné operátory spĺňajú kánonické komutačné vzťahy, potom aj operátory Q_k a P_k reprezentované cez a_k a $a_k^\dagger$ spĺňajú komutačné vzťahy.

Poznámka k voľbe indexov. Je zrejmé, že operátor Q_k treba reprezentovať cez kreačné a anihilačné operátory závislé od vlnového vektora k . Povedzme, že anihilačný operátor ponesie index k . Zo vzťahu $Q_k^\dagger = Q_{-k}$ potom vyplýva, že kreačný operátor v reprezentácii operátora Q_{-k} ponesie index k . Preto operátor Q_k musí byť úmerný $a_k + a_{-k}^\dagger$. Z požiadavky nenulovosti komutátora $[Q_k, P_k]$ a zo vzťahu $P_k^\dagger = P_{-k}$ potom vyplýva úmernosť operátora P_k kombinácii $-a_{-k} + a_k^\dagger$.

Ak reprezentujeme P_k a Q_k pomocou kreačných a anihilačných operátorov a využijeme komutačné vzťahy pre $a, a^\dagger$, dostaneme

$$\frac{1}{2M} P_k P_k^\dagger + \frac{M\omega_k^2}{2} Q_k Q_k^\dagger = \frac{\hbar\omega_k}{4} (a_k^\dagger a_k + a_k a_k^\dagger + a_{-k}^\dagger a_{-k} + a_{-k} a_{-k}^\dagger) = \frac{\hbar\omega_k}{2} (a_k^\dagger a_k + a_{-k}^\dagger a_{-k} + 1).$$

Keďže $\omega_{-k} = \omega_k$, môžeme potom hamiltonián kryštálu písať v tvare

$$H = \sum_k \hbar\omega_k \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right)$$

Toto je hlavný výsledok tohto paragrafu: kmity kryštálu možno reprezentovať ako systém nezávislých harmonických operátorov. Vlastné stavy hamiltoniánu možno charakterizovať počtom n_k excitácií v stave s hybnosťou k . Energia takýchto stavov potom je $E = \sum_k \hbar\omega_k (n_k + 1/2)$. Túto formulu interpretujeme ako energiu n_k častíc k -teho typu. Tieto častice nazývame fonóny. Všimnime si tiež, že minimálna energia kmitov mriežky (ktorá sa realizuje keď $n_k = 0$ pre všetky k) je rôzna od nuly. To znamená, že oscilátory vykonávajú tzv. nulové kmity aj pri teplote $T = 0$.⁵

Vlastnosti fonónov

1. Ku každému vlnovému vektoru k existuje vlastný typ častíc (fonónov).
2. Energia fonónu s vlnovým vektorom k je $\hbar\omega_k$.
3. Hybnosť fonónu s vlnovým vektorom k je $\hbar k$. Keďže vlnový vektor možno definovať iba modulo vektor inverznej mriežky K , aj hybnosť fonónu je potom definovaná modulo $\hbar K$. Niekedy preto radšej hovoríme o kvázihybnosti fonónov.

³Keďže operátor výchylky je hermitovský, $u_n^\dagger = u_n$.

⁴Mód $-k$ je pritom v tesnom vzťahu s módom k , pretože platí

$$\frac{1}{2M} P_{-k} P_{-k}^\dagger + \frac{M\omega_k^2}{2} Q_{-k} Q_{-k}^\dagger = \frac{1}{2M} P_k^\dagger P_k + \frac{M\omega_k^2}{2} Q_k^\dagger Q_k.$$

⁵Keby sa oscilátor nachádzal v absolútnom minime potenciálnej energie, jeho hybnosť by musela mať veľkú nepresnosť.

4. Vlnový balík z fonónov s hybnosťami blízskymi ku k sa šíri rýchlosťou $v_k = \partial\omega/\partial k$.

Operátory výchylky a hybnosti atómu n možno reprezentovať pomocou fonónových kreačných a anihilačných operátorov nasledovne:

$$\begin{aligned} u_n &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_k}} (a_k + a_{-k}^\dagger) e^{-ikna} \\ p_n &= \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_k \sqrt{\frac{\hbar M\omega_k}{2}} (-a_{-k} + a_k^\dagger) e^{ikna} \end{aligned}$$

Na základe týchto vzťahov možno všetky pozorovateľné veličiny vyjadriť pomocou fonónových kreačných a anihilačných operátorov.

Fonóny v trojrozmerných kryštáloch (bez dôkazu)

1. Pre každú vetvu vibračného spektra λ a ku každému vlnovému vektoru $\mathbf{k}$ existuje vlastný typ častíc (fonónov).
2. Energia fonónu s kvantovými číslami λ a $\mathbf{k}$ je $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$. Vibračný hamiltonián kryštálu je

$$H = \sum_{\lambda\mathbf{k}} \hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}} \left(a_{\lambda\mathbf{k}}^\dagger a_{\lambda\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right)$$

3. Hybnosť fonónu s kvantovými číslami λ a $\mathbf{k}$ je $\hbar\mathbf{k}$. Keďže vlnový vektor možno definovať iba modulo vektor inverznej mriežky $\mathbf{K}$, aj hybnosť fonónu je potom definovaná modulo $\hbar\mathbf{K}$. Niekedy preto radšej hovoríme o kvázihybnosti fonónov.

4. Vlnový balík z fonónov s hybnosťami blízskymi ku $\mathbf{k}$ sa šíri rýchlosťou $\mathbf{v}_\mathbf{k} = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$.

Príspevok kmitov mriežky k mernému teplu kryštálov

Skúmame merné teplo pri konštantnom objeme $c_V = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\Omega$. Pri teplote T je rovnovážna energia vibračného stavu mriežky daná vzťahom

$$\frac{E(T)}{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\lambda\mathbf{k}} \hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}} \left(n_{\lambda\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) = \frac{E(0)}{\Omega} + \int_0^{\omega_{\max}} \frac{d\omega N(\omega) \hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}$$

kde $E(0) = \sum_{\lambda\mathbf{k}} \hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}/2$ je energia nulových kmitov mriežky, $N(\omega)$ je hustota stavov pre fonóny a $\omega_{\max}$ je maximálna fonónová frekvencia. Rovnovážny počet fonónov je daný Boseho-Einsteinovým rozdelením $n(\omega)$.⁶ V limite vysokých teplôt $T \gg \hbar\omega_{\max}$ môžeme použiť aproximáciu $n(\omega) \approx T/\hbar\omega$ a vtedy pre energiu dostaneme

$$\frac{E(T) - E(0)}{\Omega} = T \int_0^{\omega_{\max}} N(\omega) d\omega = \frac{3NrT}{\Omega}, \quad c_V = \frac{3Nr}{\Omega}.$$

Keďže $n = Nr/\Omega$ je koncentrácia atómov, vo vysokoteplotnej limite sme teda dostali klasický výsledok $c_V = 3n$.⁷ V limite nízkych teplôt budú k energii prispievať iba malé frekvencie, môžeme preto použiť $N(\omega) \approx 3\omega^2/(2\pi^2v^3)$ a dostávame

$$\frac{E(T) - E(0)}{\Omega} = \frac{3\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^\infty \frac{d\omega \omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{3T^4}{2\pi^2(\hbar v)^3} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{10} \frac{T^4}{(\hbar v)^3}, \quad c_V = \frac{2\pi^2}{5} \left(\frac{T}{\hbar v} \right)^3$$

Výsledok, podľa ktorého mriežkové merné teplo pri nízkych teplotách je úmerné T^3 , patrí Debyeovi a je v dobrej zhode s experimentom. Pri odvodení sme najprv zamenili hornú hranicu integrovania na nekonečno, keďže príspevok veľkých frekvencií je odrezaný Boseho-Einsteinovou funkciou. Okrem toho sme zaviedli bezrozmernú premennú $x = \hbar\omega/T$ a použili sme identitu $\int_0^\infty dx x^3/(e^x - 1) = \pi^4/15$.

⁶Podobne ako pre fotóny, aj pre fonóny je chemický potenciál $\mu = 0$, pretože počet fonónov nijako nie je ohraňovaný.

⁷V klasickej teórii pripadá na každý stupeň voľnosti (v konvenčných jednotkách) $k_B/2$. Každý atóm má 3 kinetické a 3 potenciálne stupne voľnosti. Preto $c_V = 3nk_B$ (Dulong a Petit).

Debyeova teplota θ_D je (veľmi zhruba) definovaná ako teplota, pri ktorej mriežkové merné teplo dosiahne zhruba 95% klasickej hodnoty. θ_D je približným meradlom sily väzby:

	C	Si	LiF	NaCl	Na	Pb
θ_D (K)	1860	625	730	321	150	88

Nepružný rozptyl neutrónov na kryštáli

Priamočiary dôkaz časticovej povahy fonónov podávajú experimenty, v ktorých sa študuje rozptyl monochromatických neutrónov s hybnosťou $\mathbf{p}$ nalietaujúcich na kryštál. Je experimentálnym faktom, že ak fixujeme smer neutrónov vylietavajúcich zo vzorky, potom energia takýchto neutrónov sa môže líšiť od energie nalietaujúcich neutrónov $\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_n}$ iba o diskkrétne hodnoty energie. V rámci klasickej teórie, v ktorej sa amplitúda kmitov mení spojitou, takýto výsledok nemožno vysvetliť.

Kvantová interpretácia rozptylových experimentov je nasledovná. Rozptylový proces si možno predstaviť ako zrážku neutrónu s fonónom. Nech hybnosť a energia neutrónu po zrážke sú $\mathbf{p}'$ a $\varepsilon' = \frac{\mathbf{p}'^2}{2m_n}$ a nech kvázihybnosť fonónu a jeho energia sú $\hbar\mathbf{q}$ a $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})$. Pri zrážke musia platiť zákony zachovania energie a hybnosti:

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} \pm (\hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K}), \quad \varepsilon' = \varepsilon \pm \hbar\omega_\lambda(\mathbf{q})$$

kde sme uvážili, že skutočná hybnosť fonónu je $\hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K}$ kde $\mathbf{K}$ je vektor inverznej mriežky. Znamienko plus popisuje absorpciu fonónu, znamienko mínus emisiu. Ak zo zákona zachovania hybnosti vyjadríme $\hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K}$ a využijeme periodicitu disperzie fonónov, $\omega_\lambda(\mathbf{q} + \mathbf{K}) = \omega_\lambda(\mathbf{q})$, obidva zákony zachovania môžeme zapísať

$$\frac{\mathbf{p}'^2}{2m_n} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_n} \pm \hbar\omega_\lambda(\mathbf{p}' - \mathbf{p})$$

Pre fixovanú počiatočnú hybnosť neutrónov $\mathbf{p}$ a fixovanú orientáciu kryštálu udávajú riešenia $\mathbf{p}'$ tejto rovnice možné hybnosti vylietavajúcich neutrónov. Máme teda jednu rovnicu pre 3 neznáme zložky $\mathbf{p}'$, preto riešenia sa budú nachádzať (pre rôzne fonónové vetvy λ) na plochách v hybnostnom priestore. Fixujme teraz smer vylietavajúcich neutrónov. V danom smere bude vo všeobecnosti existovať iba diskrétne počty riešení, t.j. bude možných iba diskkrétne veľa dĺžok vektorov $\mathbf{p}'$ v danom smere. Teda neutrón vylietavajúci v danom smere môže stratiť len niekoľko hodnôt energie. Výsledkom merania energetického spektra neutrónov vylietavajúcich v danom smere by teda mala byť sada delta funkcií. Z takého spektrálneho merania teda možno určiť energiu a hybnosť fonónu. Zmenou počiatočnej energie neutrónov a ich smeru, ako aj zmenou smeru detekcie vylietavajúcich neutrónov možno mapovať celé fonónové spektrum.

Cvičenie. Neutrón v rozptylovom experimente môže utrpieť aj viacero zrážok, kým opustí vzorku. Presvedčte sa, že takéto zrážky sa v spektre neutrónov vylietavajúcich v danom smere prejavajú ako spojitý pozadie.