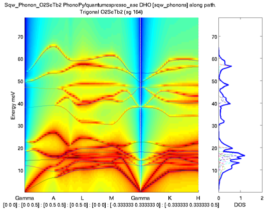


Application of Quantum Mechanics

Talk 9-Phonons

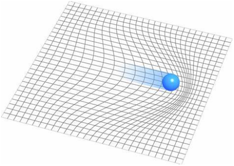
Haoting Xu

xuht9@mail2.sysu.edu.cn

https://github.com/HaotingXu/seminar_lec/phonons

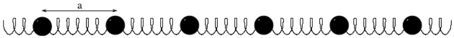
前情回顾

前面两章我们学习了电子如何在固定的原子中运动。在实际的材料中，原子在平衡位置附近作微小振动。原子的这样振动产生了我们通常所说的声波——在量子力学中叫做声子(类比光子和光波)。那么原子究竟如何振动，原子振动会对以前电子的能带结构有什么改变?我们还将看到，声子的方法也可以运用到场中。



一维全同经典声子

我们先研究一个最简单的情况，N个小球通过“弹簧”链接，并被限制在一条线上运动。平衡位置间距为a。



记第n个小球的位置为x_n，平衡位置则为$x_n = na$，我们只考虑相邻原子的相互作用，将相互作用势能展开到二阶项

$$V = \sum_n V(x_n - x_{n-1}) \simeq \sum_n \frac{\lambda}{2}(x_n - x_{n-1} - a)^2$$

如果记$u_n(t) = x_n(t) - na$，则系统的哈密顿量为

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{\lambda}{2}\sum_n (u_n - u_{n-1})^2$$

求解运动方程

由哈密顿正则方程

$$\dot{p}_n = -\frac{\partial H}{\partial q_n}$$

得到运动方程

$$m\ddot{u}_n = -\lambda(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$$

上述运动方程可以使用离散傅里叶变换快速求解，离散傅里叶变换即将数列u_n分解为e^{ikna}的线性组合，即$u_n = \sum_k a_k e^{ikan}$，在这里我们加入周期性边界条件，我们认为第1个原子和第N个原子在无穷远处相连，即$u_1 = u_{N+1}$，如果引入了这样的边界条件，得到k的限制为

$$k = \frac{2\pi}{Na}l,\ l = -\frac{N}{2}, \cdots, \frac{N}{2}$$

k的取值为$[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$，这被称作第一个布里渊区。

离散傅里叶变换

根据公式

$$\sum_k e^{ika(m-n)} = N\delta_{mn}, \sum_n e^{ina(k-k')} = N\delta_{kk'}$$

得到离散傅里叶变换的表达式

$$a_k = \frac{1}{N}\sum_n u_n e^{-ikan}$$

显然，如果u_n的傅里叶变换是a_k，则u_{n+d}的傅里叶变换是$a_k e^{ikda}$。对上面的运动方程做离散傅里叶变换，得到

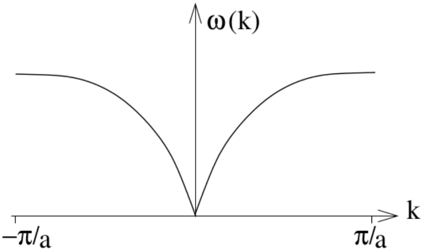
$$m\ddot{a}_k = -\lambda(2 - e^{ika} - e^{-ika})a_k$$

进而假设$a_k = e^{-i\omega t}$得到色散关系

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\lambda}{m}}|\sin(\frac{ka}{2})|$$

固体中的声速

在第一个布里渊区将色散关系画出，如下图

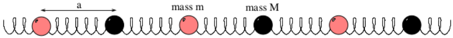


当k很小时，求得固体中的声速为

$$c_s = \frac{d\omega}{dk} \simeq \sqrt{\frac{\lambda}{m}}a$$

双原子链

我们更进一步，将全同原子换成两个不同质量的原子交替出现，如下图所示



这时运动方程变为

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_{2n} &= -\lambda(2u_{2n} - u_{2n-1} - u_{2n+1}) \\ M\ddot{u}_{2n+1} &= -\lambda(2u_{2n+1} - u_{2n} - u_{2n+2}) \end{aligned} \quad (1)$$

这时由于双原子出现的周期为$2a$，故作傅里叶变换时，应当将a换成$2a$，相应的布里渊区缩小一倍。对上面的方程进行离散傅里叶变换，设奇数项的傅里叶变换为b_{2n-1}，偶数项的傅里叶变换为a_{2n}，则有

$$\begin{aligned} m\ddot{a}_{2n} &= -\lambda(2a_{2n} - b_{2n+1}(1 + e^{-2ika})) \\ m\ddot{b}_{2n+1} &= -\lambda(2b_{2n+1} - a_{2n}(1 + e^{2ika})) \end{aligned} \quad (2)$$

色散关系

如果假设$a_{2n} = Ae^{-i\omega t}$，$b_{2n+1} = Be^{-i\omega t}$则有

$$\omega^2 \begin{pmatrix} m & 0 \\ 0 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} 2 & -(1+e^{-2ika}) \\ -(1+e^{2ika}) & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$$

若要方程有非零解，则要求

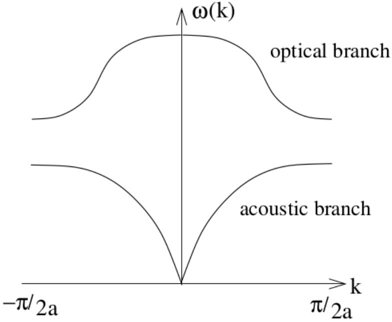
$$\det \begin{pmatrix} 2\lambda - m\omega^2 & -\lambda(1+e^{-2ika}) \\ -\lambda(1+e^{2ika}) & 2\lambda - M\omega^2 \end{pmatrix} = 0$$

解出色散关系

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\lambda}{Mm}\left[m + M \pm \sqrt{(m-M)^2 + 4Mm\cos^2(ka)}\right]$$

色散关系

将上面的色散关系画图



其中上面的分支(对应于ω_+)叫做光学分支，下面的分支(对应于ω_-)叫做声学分支。下面来解释这两个名词。

声学分支与光学分支

我们考虑$k \to 0$的情况，这时，上面的关系为

$$\begin{pmatrix} 2\lambda - m\omega^2 & -2\lambda \\ -2\lambda & 2\lambda - M\omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0$$

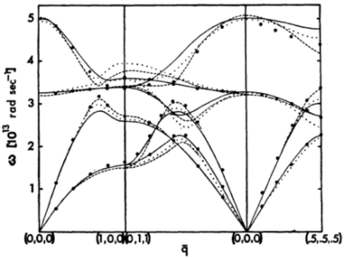
求解本征态，当ω分别为$\omega_-^2 = 0, \omega_+^2 = 2\lambda(1/M + 1/m)$时

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M \\ -m \end{pmatrix}$$

可见，在声学分支相邻两个原子振动同相位，在光学分支相邻两个原子振动相位恰好相反。

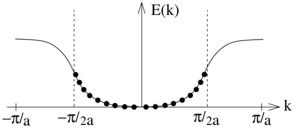
声学分支与光学分支

因此声学分支意味着振动是同相位的，就像声音在固体中传播。在光学分支，相邻两个原子振动反相，在晶体中，相邻两个原子一般电荷相反(如$NaCl$晶体)，反相意味着每两个原子会靠的很近，形成电偶极子，电偶极距的大小会有一个角频率ω_+的振动，这意味着这些小电偶极子可以吸收或发射光子，因此称为光学分支。在实验中确实观察到了这些特点，下图是实验测得的$NaCl$晶体的色散曲线



Peierls跃迁

现在我们知道了原子如何振动，我们现在考虑原子振动对电子的价带结构的影响。如果原子不动，我们解出过电子的色散关系，由于周期势的微扰，使得布里渊区分界点附近的色散曲线产生分裂。但是现在由于两个原子不停振动，势能周期减半，布里渊区从$k \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$变为$k \in [-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}]$，所以电子的色散曲线如下图所示变化



能带断裂后的色散曲线

电子的哈密顿量为

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

其中$V(x)$为周期势。在第二章，我们用微扰理论计算了能带的分裂，即取两个本征态为$|k\rangle, |-k\rangle$做简并围绕，即计算矩阵元

$$\begin{pmatrix} \langle k|V|k\rangle & \langle -k|V|k\rangle \\ \langle k|V|-k\rangle & \langle -k|V|-k\rangle \end{pmatrix}$$

其中对角元大部分都为0，只有当$k \simeq \frac{\pi}{a}$时才有对角项，所以我们解出了能带的断裂

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \pm V_1$$

现在我们要求解在$k = \pm\frac{\pi}{a}$附近，断裂后的能量本征值的近似$E_\pm(k)$。

能带断裂后的色散曲线

显然我们不太会求，但是我们可以在已经求好的E_0上做文章。现在重新来计算那个微扰矩阵元，不过取本征态为$|k=\frac{\pi}{a}+\delta\rangle$, $|k'=-\frac{\pi}{a}+\delta\rangle$，这时我们仍然计算围绕矩阵的本征值，得到

$$(E_0(k)+V_0-E)(E_0(k')+V_0-E)-|V_n|^2=0$$

进而得到

$$E_\pm=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n^2\pi^2}{a^2}+\delta^2\right)+V_0\pm\sqrt{|V_n|^2+\left(\frac{\hbar^2 2n\pi\delta}{2ma}\right)^2}$$

由原子振动引起的能带结构

同样地，现在能量跃变发生在$k=\pm\frac{\pi}{2a}$处，我们现在假设一个一般的色散曲线，其在$k=\pm\frac{\pi}{2a}$附近可以近似表达为

$$E_0(k)\simeq\mu+\nu q,\ q=k-\frac{\pi}{2a}$$

由于原子不动则没有跃变，所以能量分裂大小Δ正比于原子的移动幅度δx，经过上面同样的操作，得到$k=\pm\frac{\pi}{2a}$附近色散曲线的近似表达式

$$E_\pm(q)=\mu\pm\sqrt{\nu^2q^2+\frac{\Delta^2}{4}}$$

然后我们来计算恢复平衡态需要对电子做的功(假如每个原子贡献一个电子，只计算右半边)

$$U_{\mathrm{electron}}\simeq\frac{-Na}{\pi}\int_{-\Lambda}^{0}\left(\nu q+\sqrt{\nu^2q^2+\frac{\Delta^2}{4}}\right)$$

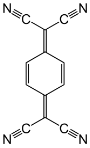
其中Λ为一个频率截断，这个Λ不能太小，满足$\nu\Lambda\gg\Delta$

导体–绝缘体转换

将上面的积分计算出来，取近似得到

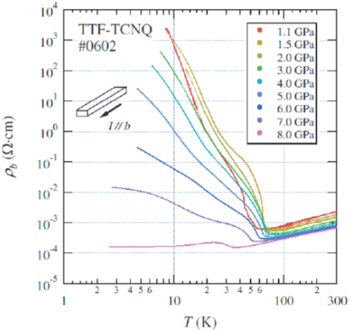
$$U_{\text{electron}} \simeq -\frac{Na}{\pi}\left[\frac{\Delta^2}{16\nu^2\Lambda} - \frac{\Delta^2}{8\nu}\ln\left(\frac{\Delta}{2\nu\lambda}\right)\right]$$

我们可以看到，当Δ很小时，上式发散。所以让电子恢复原来的状态，不可能。于是我们得到了一个神奇的结论：对于一维情况，电子填满一半能带的状态不稳定。系统会立刻将导体变为绝缘体！这种现象又叫做Peierls 跃迁。实验中，我们对于多边形导体环观测到了这样的现象(例如，对于TTF-TCNQ)。



TTF-TCNQ

在实验中，观察到TTF-TCNQ电阻率随温度变化如下图所示。当温度变化到Δ/k量级时，电阻率显著上升。压强较大时上述定律失效，这是因为电子之间的相互作用主导的缘故。



从经典到量子

我们写出经典情况下的通解

$$u_n(t) = X_0(t) + \sum_{l\neq 0}\left[\alpha_l e^{-i(\omega_l t - k_l na)} + \alpha_l^\dagger e^{i(\omega_l t - k_l na)}\right]$$

动量为$p_n(t) = m\dot{u}_n$

$$p_n(t) = P_0(t) + \sum_{l\neq 0} im\omega_l\left[\alpha_l e^{-i(\omega_l t - k_l na)}\right]$$

反解出傅里叶变换的系数

$$\alpha_l = \frac{1}{2m\omega_l N}\sum_n e^{-ik_l na}(m\omega_l u_n + ip_n) \tag{3}$$

$$\alpha_l^\dagger = \frac{1}{2m\omega_l N}\sum_n e^{ik_l na}(m\omega_l u_n - ip_n) \tag{4}$$

引入对易关系

引入量子力学中的易关系

$$[u_n, p_{n'}] = i\hbar\delta_{n,n'}$$

根据上面傅里叶变换系数的表达式，得到

$$\left[\alpha_l, \alpha_{l'}^\dagger\right] = \frac{\hbar}{2m\omega_l N}\delta_{ll'}$$

这让我们回想起了量子力学课中，一维谐振子的产生湮灭算符。于是我们做归一化$\alpha_l = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_l N}}a_l$，于是得到产生湮灭算符的易关系

$$\left[a_l, a_{l'}^\dagger\right] = \delta_{ll'}$$

哈密顿量

将上面的定义带入经典力学的哈密顿量中，得到

$$H = \frac{P_0^2}{2Nm} + \sum_l \hbar\omega_l \left(a_l^\dagger a_l + \frac{1}{2} \right)$$

上式P_0表示系统整体的运动，取为0。 $\frac{1}{2}$项为常数项，可以省略。哈密顿量为

$$H = \sum_l \hbar\omega_l \left(a_l^\dagger a_l \right)$$

于是，格点的这种振动行为可以认为具有动量$\hbar k_l$，因此它表现得像一个量子化的粒子，这个粒子就是格点的振动，叫做声子。态函数表示为

$$|\psi\rangle = \prod_l \frac{(a_l^\dagger)^{n_l}}{\sqrt{n_l!}} |0\rangle$$

对原子位移连续化得到经典场论

可以将原来的$u_n(t)$连续化，定义位移场$u(x,t)$，则原来的方程变为

$$\rho\frac{\partial^2 u}{\partial^2 t} = -\lambda'\frac{\partial^2 u}{\partial^2 x}$$

其中$\rho = m/a$，$\lambda' = \lambda a$，则声速可以表述为$c_s^2 = \lambda'/\rho$，上面的方程可以由下面的作用量变分得到

$$\mathcal{S} = \int dtdx\left[\frac{\rho}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 - \frac{\lambda'}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2\right]$$

这便是一维固体声子的场论。

三维空间的声子

在三维空间，格点沿着三个方向都可以有形变，我们预测拉格朗日量与$\partial u_i/\partial x^j$的平方成正比，将其分解为对称部分和反对称部分

$$\frac{\partial u_i}{\partial x^j} = u_{ij} + B_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x^j} + \frac{\partial u_j}{\partial x^i}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x^j} - \frac{\partial u_j}{\partial x^i}\right)$$

第二项表征晶体的剪切形变。简单起见，我们假设波长很长，没有剪切效应。我们猜测拉格朗日量

$$\mathcal{S} = \int dt d^3x\, \mathcal{L} = \int dt d^3x \frac{1}{2}\left[\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 - 2\mu u_{ij}u_{ij} - \lambda u_{ii}u_{jj}\right]$$

其中μ, λ被叫做拉梅(Lamé)系数。

三维声子

变分得到运动方程

$$\rho\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = (\mu+\lambda)\frac{\partial^2 u_j}{\partial x^i \partial x^j} + \mu\frac{\partial^2 u_i}{\partial x^j \partial x^j}$$

作试探解$u_i(\vec{x},t) = \epsilon_i e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}+\omega t)}$,得到色散关系

$$\rho\omega^2\epsilon_i = \mu k^2\epsilon_i + (\mu+\lambda)(\vec{\epsilon}\cdot\vec{k})k_i$$

对于纵波和横波，色散关系分别为

$$\omega^2 = \frac{2\mu+\lambda}{\rho}k^2,\ \omega^2 = \frac{\mu}{\rho}k^2$$

将场量子化得到量子的声子

上面的通解为

$$u_i(\vec{x}, t) = \sum_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{2\rho\omega_s(k)} \epsilon_i^s \left(a_s(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega_s t)} + a_s^\dagger(\vec{k}) e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega_s t)} \right)$$

将原子的行为使用经典场论来描述丢失了声子的离散性质，为了显现他们，需要将场量子化。将场$u(\vec{x})$变为算符，动量算符为

$$\pi_i(\vec{x}) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}_i} = \rho \dot{u}_i$$

利用上面的通解，有

$$\pi_i(\vec{x}, t)$$

$$= \rho \sum_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{2\rho\omega_s(k)} \epsilon_i^s \cdot (-i\omega_s) \left(a_s(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega_s t)} + a_s^\dagger(\vec{k}) e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega_s t)} \right.$$

对易关系

引入对易关系

$$\left[u_i(\vec{x}), \pi_j(\vec{x'})\right] = i\hbar\delta_{ij}\delta^3\left(\vec{x} - \vec{x}'\right)$$

然后从上面的式子反解出$a_s, a_s^\dagger$，然后求得产生湮灭算符的对易关系

$$[a_s(\vec{k}), a_{s'}^\dagger(\vec{k}')] = \delta_{ss'}\delta^3(\vec{k} - \vec{k}')$$

据说还能推出哈密顿量

$$H = \sum_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\hbar\omega_s(k)a_s^\dagger(\vec{k})a_s(\vec{k})$$

哈密顿量的计算

太难了，不算了。

量子场论

我们将上面的观点进行推广，自然界中所有的基本粒子，比如电子、夸克、光子等等，都是一些量子化的场。这些观点都是由上面的声子引起的。

未来有什么?

Is there also a lesson to take away from the first idea above? Could it be that the fundamental fields of Nature themselves arise from coarse-graining something smaller? The honest answer is that we don't know. However, perhaps surprisingly, all signs point towards this not being the case. First, and most importantly, there is no experimental evidence that the fundamental fields in our Universe have a discrete underpinning. But at the theoretical level, there are some deep mathematical reasons – to do with chiral fermions and topology – which suggest that it is not possible to find a discrete system from which the known laws of physics emerge. It would appear that our Universe does not have something akin to the atomic lattice which underlies the phonon field. Understanding these issues remains a vibrant topic of research, both in condensed matter physics and in high energy physics.