Application of Quantum Mechanics

Talk 9-Phonons

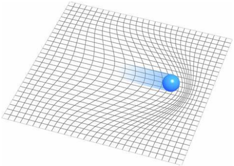
Haoting Xu

xuht9@mail2.sysu.edu.cn

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

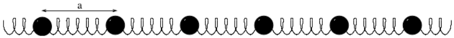
内容提要

1. 声音在固体中的传播–经典图像
2. 原子振动对于能带的影响
3. 波动方程量子化
4. 场量子化



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

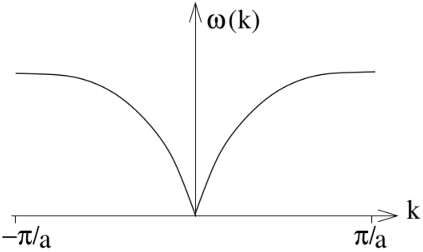
$$m\ddot{a}_k = -\lambda(2 - e^{ika} - e^{-ika})a_k$$

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

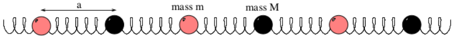


当k很小时，求得固体中的声速为

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

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

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

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

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

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

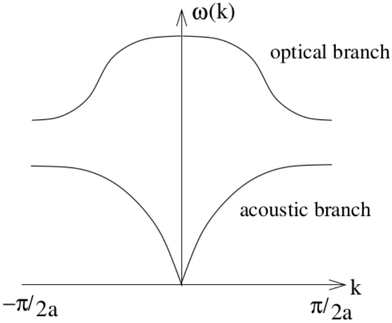
$$\det \begin{pmatrix} 2\lambda - m\omega^2 & -\lambda(1+e^{-2ika}) \\ -\lambda(1+e^{2ika}) & 2\lambda - M\omega^2 \end{pmatrix} = 0$$

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

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

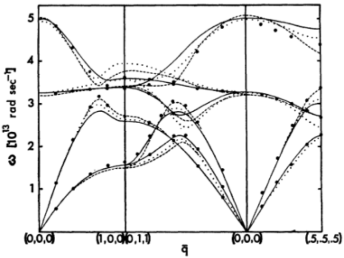
求解本征态，当ω分别为$\omega_-^2 = 0, \omega_+^2 = 2\lambda(1/M + 1/m)$时

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

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。

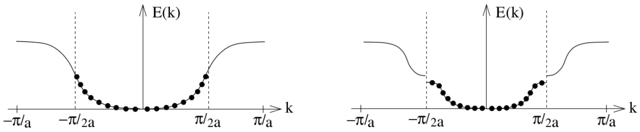
声学分支与光学分支

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$|k\rangle, |-k\rangle$做简并微扰，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$|k=\frac{\pi}{a}+\delta\rangle$, $|k'=-\frac{\pi}{a}+\delta\rangle$，这时我们仍然计算微扰矩阵的本征值，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)

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

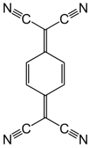
其中Λ为一个频率截断，这个Λ不能太小，满足$\nu\Lambda\gg\Delta$

导体–绝缘体转换

将上面的积分计算出来，取近似得到

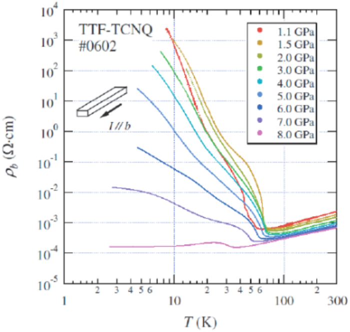
$$U_{\text{electron}} \simeq -\frac{Na}{\pi}\left[\frac{\Delta^2}{16\nu^2\Lambda} - \frac{\Delta^2}{8\nu}\ln\left(\frac{\Delta}{2\nu\lambda}\right)\right]$$

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$p_n(t) = m\dot{u}_n$

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

简单起见，我们令$t=0$，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

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

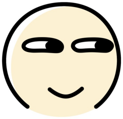
根据上面傅里叶变换系数的表达式，得到

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

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

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

前方有硬核推导，请做好战斗准备



哈密顿量的计算

将上面的定义带入经典力学的哈密顿量中

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

在这里我只计算比较重要的后半部分，前半部分大家可以自己验证。首先得到

$$u_n-u_{n-1}=\sum_{l\neq 0}\left[\left(1-e^{-ik_l a}\right)\alpha_l e^{-i(\omega_l t-k_l na)}+\left(1-e^{ik_l a}\right)\alpha_l^\dagger e^{i(\omega_l t-k_l na)}\right]$$

记上式中括号里面的东西为ξ_{nl}，则对上式平方再求和为

$$\sum_n (u_n-u_{n-1})^2=\sum_n\left(\sum_{l\neq 0}\xi_{nl}\right)\left(\sum_{l'\neq 0}\xi_{nl'}\right)=\sum_n\sum_{l,l'\neq 0}\xi_{nl}\xi_{nl'}$$

$$
\begin{aligned}
= \sum_{n} \sum_{l,l' \neq 0} \Big[& \left(1 - e^{-ik_l a}\right)\left(1 - e^{-ik_{l'} a}\right) \alpha_l \alpha_{l'} e^{-i(\omega_l + \omega_{l'})t + i(k_l + k_l')na} \\
& + \left(1 - e^{ik_l a}\right)\left(1 - e^{ik_{l'} a}\right) \alpha_l^\dagger \alpha_{l'}^\dagger e^{i(\omega_l + \omega_{l'})t - i(k_l + k_l')na} \\
& + \left(1 - e^{-ik_l a}\right)\left(1 - e^{ik_{l'} a}\right) \alpha_l \alpha_{l'}^\dagger e^{-i(\omega_l - \omega_{l'})t + i(k_l - k_l')na} \\
& + \left(1 - e^{ik_l a}\right)\left(1 - e^{-ik_{l'} a}\right) \alpha_l^\dagger \alpha_{l'} e^{i(\omega_l - \omega_{l'})t - i(k_l - k_l')na} \Big]
\end{aligned}
$$

现在交换对n求和与对l求和，由于k_l与l的关系是线性关系，故只有$l=-l'$的项被保留下来，前两项化简为

$$N\sum_{l\neq 0}4\sin^2\left(\frac{k_l a}{2}\right)\left[\alpha_l\alpha_{-l}e^{-2i\omega_l t}+\alpha_l^\dagger\alpha_{-l}^\dagger e^{2i\omega_l t}\right]$$

我也不知道为什么，上面的式子为0。(可以试试连续化并化求和为积分，有人试出来告诉我)。

对于第三项和第四项，我们采用同样的操作，交换求和次序，发现只有当$l = l'$时才不能为0，因此我们的工作量又缩小了许多,因此有

$$\frac{\lambda}{2}\sum_n (u_n - u_{n-1})^2 = \frac{\lambda}{2}N\sum_l 4\sin^2\left(\frac{k_l a}{2}\right)\left(\alpha_l^\dagger\alpha_l + \alpha_l\alpha_l^\dagger\right)$$

这时再请出我们的对易关系

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

并结合色散关系，准确无误地推导出了

$$\frac{\lambda}{2}\sum_n (u_n - u_{n-1})^2 = \sum_l \hbar\omega_l\left(a_l^\dagger a_l + \frac{1}{2}\right)$$

哈密顿量

最后我们得到

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

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，做完量子化之后(又被叫做二次量子化)，它表现得像一个量子化的粒子，具有离散化的能量和动量。这个粒子叫做声子。它的态函数表示为

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

小结

到目前为止，我们对**波动方程**进行量子化，得到了声子。前面的u_n可以叫做位移场。那么现在我们大胆猜测，是不是自然界所有的粒子都可以由某个波动方程量子化得到？比如说，将麦克斯韦方程拿来量子化就得到了光子？爱因斯坦场方程拿来量子化就得到引力子？？？？
但是这样的观点有一点缺陷，那就是所有的粒子难道都对应着某个物理实在的波动？我们无法对此做出回答，但是我们可以另辟蹊径，我们知道从最小作用量原理也可以得到波动方程，那么我们把拉氏量拿过来做量子化，不也可以得到粒子？这便是量子场论的基本观点，场量子化得到粒子。

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

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

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

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

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

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

根据前面的论述，我们试图将场量子化得到粒子。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

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

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

因此可以看到，对于经典的振动，将拉格朗日量拿来做量子化，确实得到了声子。这样便理解了量子场论的核心观点，场量子化得到粒子。

至此，我们关于凝聚态物理学的介绍就完结了。

未完结的课题

那么，如果每一种粒子的场都是像声子这样，是更小尺度上的粒子的振动呢？这样就可以无限迭代了。诚实的回答是，我们不知道。但是现在所有的理论和实验都否定这一有趣的猜想。在理论上，手征费米子和拓扑有关理论表明，不可能找到一个离散的系统使得现有的物理定律成立。也许我们的宇宙不喜欢这样的格点吧。为了深入的理解这些问题，还需要在凝聚态物理和高能物理上做很多的研究。