

Fonony a Mössbauerův jev

I. Turek

Katedra fyziky kondenzovaných látek,
MFF UK, Praha

turek@ipm.cz

February 23, 2021

K přednášce obecně

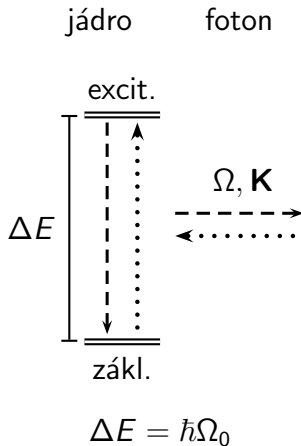
trochu smícháme následující položky:

- ▶ lineární harmonický oscilátor
- ▶ fonony (v harmonické aproximaci)
- ▶ klasická a kvantová statistika
- ▶ Fermiho zlaté pravidlo
- ▶ Mössbauerův jev
- ▶ teorie rozptylu na krystalech

(snad bude výsledná směs stravitelná ...)

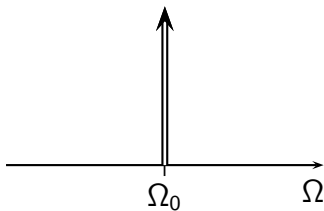
1 Úvod

- nehybné atomové jádro při přechodu z excitovaného do základního stavu vyzařuje foton s vlnovým vektorem $\mathbf{K}$ a s frekvencí Ω_0 danou energetickým rozdílem ΔE obou stavů; přechod je způsoben interakcí vnitřních stupňů volnosti jádra s elektromagnetickým polem
- v případě volného jádra se díky zpětnému rázu (zachování impulsu a energie) vyzáří foton s frekvencí Ω menší než Ω_0



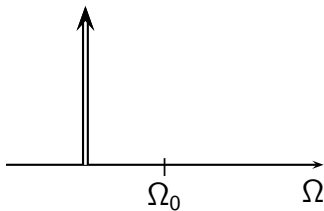
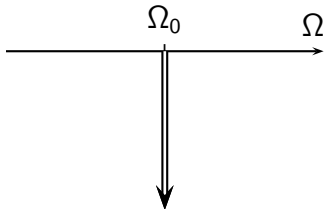
Spektra EM záření od jediného jádra (na počátku v klidu)

spektrum emisní

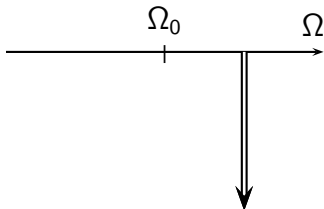


jádro
pevné

spektrum absorpční

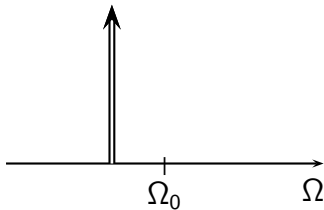


jádro
volné



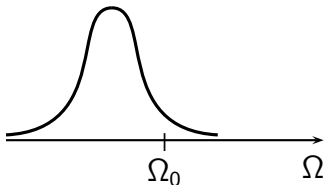
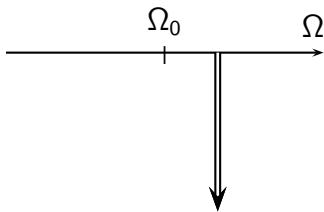
Spektra EM záření od souboru jader v ideálním plynu:
závislost na teplotě T

spektrum emisní

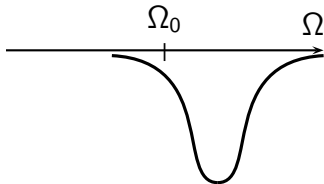


$T = 0$

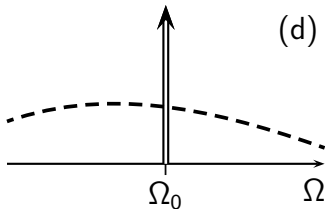
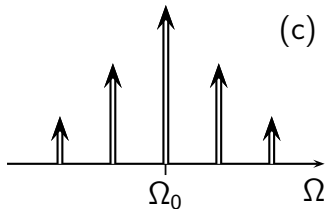
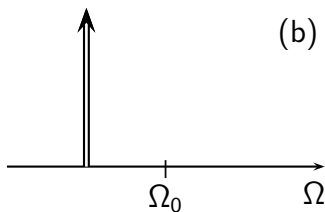
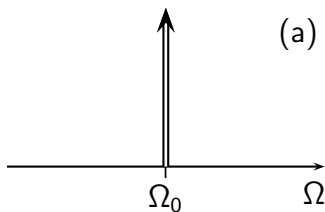
spektrum absorpční



$T > 0$



- pro jádra v ideálním plynu:
 - ▶ i přes vliv zpětného rázu na frekvenci fotonů může dojít k tzv. jaderné rezonanční absorpci, která je poměrně slabá – je možná jen díky překryvu emisního a absorpčního spektra
 - ▶ intenzita rezonanční absorpce s klesající teplotou klesá
- pro jádra v pevné látce (R. L. Mössbauer, 1958):
 - ▶ intenzita rezonanční absorpce s klesající teplotou roste
 - ▶ emisní a absorpční spektra el.-mag. záření se kvalitativně zásadně liší od spekter v plynech



Spektrální hustota (jako funkce frekvence Ω) el.-mag. záření emitovaného z jádra: (a) pevného, (b) volného, (c) v poli jediného harmonického oscilátoru, (d) v pevné látce.

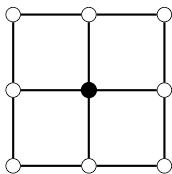
- jádro v pevné látce vyzařuje fotony s frekvencemi změněnými od Ω_0 o frekvence z fononového spektra; kromě toho je však v emisním spektru přítomna též složka s nezměněnou frekvencí Ω_0 (*Mössbauerův jev*)

⇒ možnost pozorování jaderné rezonanční absorpce

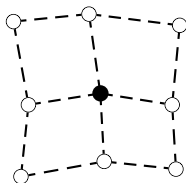
- jednoduché vysvětlení Mössbauerova jevu, založené na potlačení vlivu zpětného rázu v důsledku veliké hmoty krystalu (vzhledem ke hmotě jediného jádra), je nedostatečné, neboť zcela ignoruje vliv fononů (kmitů krystalové mřížky)

- hodnoty pro jádro ^{57}Fe :
energie jaderného přechodu 14 keV,
přirozená šířka čáry 5×10^{-9} eV,
energie zpětného rázu 2×10^{-3} eV
(typická energie fononů v bcc železe 3×10^{-2} eV)

Zabudování jednoho jádra do krystalu



naivně: tuhé vazby,
nehybná jádra



realisticky: elastické vazby,
kmitající jádra (fonony)

- v naší elementární teorii Mössbauerova jevu pojednáme:

složka problému	způsob popisu
elektromagnetické pole	klasicky
jádro: pohyb těžiště	klasicky/kvantově
jádro: vnitřní stupně volnosti	kvantově

a k tomu využijeme Fermiho zlatého pravidla

Fermiho zlaté pravidlo (malé repetitorium)

- uvažujeme dva vlastní stavy $|i\rangle$ a $|f\rangle$ a příslušné vlastní hodnoty E_i a E_f časově nezávislého neporušeného hamiltoniánu $\hat{H}_0$ a dále uvažujeme časově závislou poruchu

$$\hat{H}'(t) = \hat{V} \exp(i\Omega t) + \hat{V}^+ \exp(-i\Omega t)$$

- pravděpodobnost přechodu za jednotku času ze stavu $|i\rangle$ do stavu $|f\rangle$ vyvolaná tou poruchou je (při $\Omega > 0$ a $E_i > E_f$) dána vztahem

$$w_{i \rightarrow f} \sim \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\Omega + E_f - E_i),$$

přičemž konečné hodnoty se získají např. integrací přes spojitou frekvenci Ω

2 Klasický popis pohybu jader

- ▶ el.-mag. pole i kmity jader – klasicky
- ▶ vnitřní stupně volnosti jader – kvantově

2.1 Jádru v poli jednoho oscilátoru

- nejprve uvažujme jádro o hmotě M pohybující se pouze ve směru vlnového vektoru $\mathbf{K}$; jádro je pod vlivem jediného harmonického oscilátoru s frekvencí ω ($\omega \ll \Omega_0$), tj. časová závislost výchylky jádra $q(t)$ je dána periodickou funkcí

$$q(t) = q \cos(\omega t) + \frac{p}{M\omega} \sin(\omega t), \quad (1)$$

kde q a p značí hodnotu výchylky a hybnosti v čase $t = 0$

- frekvenci el.-mag. záření označíme Ω ; pro vlnové délky záření mnohem větší než rozměry jádra lze časově závislý interakční hamiltonián $\hat{H}'(t)$ psát ve tvaru

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}'_{\text{nucl}} \exp(i\Omega t) \exp[-iKq(t)] + \text{h.c.}, \quad (2)$$

kde operátor $\hat{H}'_{\text{nucl}}$ popisuje interakci vnitřních stupňů volnosti jádra s (časově i prostorově konstantním) el.-mag. polem

- poznámka:

Porucha $\hat{H}'_{\text{nucl}} \exp(i\Omega t)$ vede podle Fermiho zlatého pravidla k přechodu mezi stavem jádra počátečním ($|i\rangle$ – excitovaným) a konečným ($|f\rangle$ – základním) s pravděpodobností přechodu za jednotku času $\sim |\langle f | \hat{H}'_{\text{nucl}} | i \rangle|^2 \delta(\Omega - \Omega_0)$, což odpovídá emisnímu spektru nehybného jádra.

Nás ovšem zajímá vliv faktoru $\exp[-iKq(t)]$ v rov. (2).

- k periodické funkci $\exp[-iKq(t)]$ zavedeme Fourierovy koeficienty C_n (závislé na počátečních podmínkách p, q)

$$\exp[-iKq(t)] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp(in\omega t); \quad (3)$$

s nimi lze časovou závislost poruchy $\hat{H}'(t)$ (2) psát ve tvaru

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}'_{\text{nuc}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp[i(\Omega + n\omega)t] + \text{h.c.} . \quad (4)$$

Tato časová závislost obsahuje nekonečně mnoho frekvencí, což vede k pravděpodobnosti přechodu za jednotku času závislé na frekvenci Ω podle vztahu

$$w_{i \rightarrow f}(\Omega) \sim \sum_{n=-\infty}^{\infty} |C_n|^2 \delta(\Omega + n\omega - \Omega_0) , \quad (5)$$

tj. přechody budou nastávat pro frekvence Ω posunuté vzhledem k Ω_0 o celistvé násobky frekvence oscilátoru $n\omega$, a to s intenzitami úměrnými $|C_n|^2$.

- koeficienty C_n splňují sumační pravidlo (důsledek $|\exp[-iKq(t)]| = 1$ a Parsevalovy rovnosti)

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} |C_n|^2 = 1 , \quad (6)$$

takže relativní zastoupení složky s nezměněnou frekvencí Ω_0 v emisním spektru je dáno veličinou C_0^2 (C_0 je reálné)

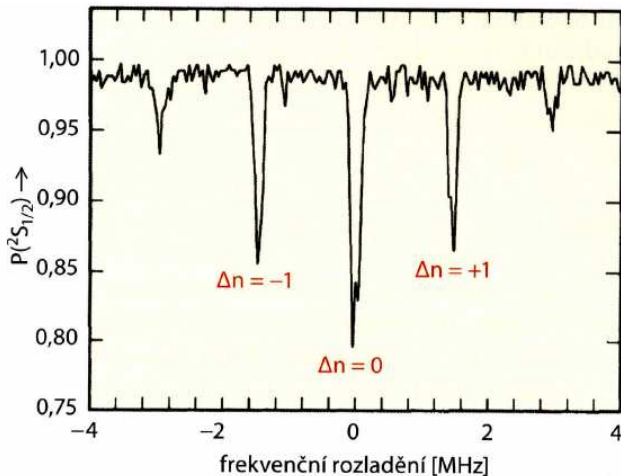
- explicitně lze C_n získat z Besselových funkcí $J_n(z)$ a ze vztahu

$$\exp(iz \sin t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(z) \exp(int); \quad (7)$$

vyjde mj. $C_0 = J_0(Kr)$ a $|C_n|^2 = J_n^2(Kr)$,
kde $r^2 = q^2 + [p/(M\omega)]^2$

- experimentální ověření spektra podle rov. (5) lze získat pomocí dvou stavů (základního a excitovaného) iontu (nikoliv jádra) uvězněného v mikroskopické pasti;
více např. v Čs. čas. fyz. 64 (2014), č. 1, str. 25

Spektroskopie na přechodu $^2S_{1/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$ iontu $^{199}\text{Hg}^+$



[Čs. čas. fyz. 64 (2014), č. 1, str. 25]

- při experimentech na souboru identických jader v termodynamické rovnováze s teplotou T bude frekvence Ω_0 zastoupena v emisním spektru s relativní intenzitou $\langle C_0^2 \rangle$, kde $\langle \dots \rangle$ značí statistické středování přes proměnné p, q , což jsou počáteční podmínky pro časovou závislost výchylky $q(t)$ podle rov. (1). Pro $\langle C_0^2 \rangle$ lze získat dolní odhad:

$$\langle C_0^2 \rangle \geq \langle C_0 \rangle^2, \quad \langle C_0 \rangle = \exp\left(-\frac{K^2}{2} \langle q^2 \rangle\right), \quad (8)$$

který dokazuje, že komponenta s původní frekvencí Ω_0 bude ve spektru vždy přítomna. Zde $\langle q^2 \rangle \sim T$ značí statistickou střední hodnotu kvadrátu výchylky jádra.

Poznamenejme, že $\langle C_0 \rangle$ udává statisticky vystředovanou hodnotu komplexní funkce (3), což je *amplituda* (nikoliv intenzita) studovaného děje.

Klasická statistika pro harmonický oscilátor

- pro jediný lineární harmonický oscilátor s hmotou M a frekvencí ω máme hamiltonián

$$H(P, Q) = \frac{P^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2} Q^2$$

- Boltzmannova statistika (kanonické rozdělení) při teplotě T pak dává následující vztahy pro statistické střední hodnoty (horní vztah – ekvipartiční teorém):

$$\frac{1}{M} \langle P^2 \rangle = M\omega^2 \langle Q^2 \rangle = \langle H(P, Q) \rangle = k_B T,$$
$$\langle \exp(cQ) \rangle = \exp\left(\frac{c^2}{2} \langle Q^2 \rangle\right),$$

kde c je libovolná (i komplexní) konstanta

2.2 Jádro v pevné látce

- uzlové body (vektory) Bravaisovy mřížky značíme $\mathbf{R}$ a bereme je ve velkém, ale konečném krystalu s periodickými okrajovými podmínkami;
celkový počet uzlů v tomto krystalu je $N = L^3$

- značení: výchylky jader

z rovnovážných poloh – $\mathbf{q}_{\mathbf{R}} = \{q_{\mathbf{R}\alpha}\} = (q_{\mathbf{R}x}, q_{\mathbf{R}y}, q_{\mathbf{R}z})$,

příslušné impulsy – $\mathbf{p}_{\mathbf{R}} = \{p_{\mathbf{R}\alpha}\} = (p_{\mathbf{R}x}, p_{\mathbf{R}y}, p_{\mathbf{R}z})$,

kde index $\alpha = x, y, z$ čísluje kartézské složky vektorů

- rovnovážnou polohu vyzařujícího jádra volíme v počátku Bravaisovy mřížky ($\mathbf{R} = \mathbf{0}$); faktor $\exp[-i\mathbf{K}q(t)]$ v rov. (2) nahradíme výrazem $\exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{q}(t)]$, kde $\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}_0(t)$

- od původních souřadnic $\{q_{\mathbf{R}\alpha}, p_{\mathbf{R}\alpha}\}$ přejdeme k tzv. normálním souřadnicím (fononovým módům) $\{Q_{\mathbf{k}j}, P_{\mathbf{k}j}\}$ pomocí vztahů

$$q_{\mathbf{R}\alpha} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^3 \cos[\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - (\pi/4)] e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}) Q_{\mathbf{k}j},$$

$$Q_{\mathbf{k}j} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} \cos[\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - (\pi/4)] e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}) q_{\mathbf{R}\alpha}, \quad (10)$$

a podobně pro impulsy $\{p_{\mathbf{R}\alpha}\}$ a $\{P_{\mathbf{k}j}\}$.

Zde $\mathbf{k}$ je kvazispojitý vektor z 1. Brillouinovy zóny (BZ), $j = 1, 2, 3$ čísluje větev fononového spektra a $\{e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})\} = \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{k})$ je polarizační vektor $\mathbf{k}j$ -tého fononového módu s obvyklou ortonormalizací: $\sum_{\alpha} e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}) e_{\alpha}^{(j')}(\mathbf{k}) = \delta^{(jj')}$.

- transformace (10) mezi $\{q_{\mathbf{R}\alpha}\}$ a $\{Q_{\mathbf{k}j}\}$
 (a též mezi $\{p_{\mathbf{R}\alpha}\}$ a $\{P_{\mathbf{k}j}\}$) je reálná ortogonální;
 transformace $\{q_{\mathbf{R}\alpha}, p_{\mathbf{R}\alpha}\} \longleftrightarrow \{Q_{\mathbf{k}j}, P_{\mathbf{k}j}\}$ je kanonická

- technická poznámka:

Transformace (10) odpovídá tzv. Hartleyově transformaci;
 obvykle se zde používá transformace Fourierova, daná
 záměnou $\cos[\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - (\pi/4)] \rightarrow \exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ v rov. (10).
 Vzhledem ke vztahům

$$\begin{aligned}\exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) &= \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \pm i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}), \\ \sqrt{2} \cos[\pm \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - (\pi/4)] &= \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \pm \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}),\end{aligned}$$

jsou obě transformace matematicky ekvivalentní. Výhodou Hartleyovy transformace je reálnost všech veličin v rov. (10).

- normální souřadnice pro Bravaisovy mřížky (pár poznámek)
- ▶ hamiltonián systému v původních souřadnicích je (systém $3N$ svázaných harmonických oscilátorů)

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}\alpha} p_{\mathbf{R}\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}'\alpha', \mathbf{R}\alpha} q_{\mathbf{R}'\alpha'} \Phi_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}^{\alpha'\alpha} q_{\mathbf{R}\alpha} ,$$

kde reálná symetrická matice $\Phi_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}^{\alpha'\alpha} (= \Phi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\alpha\alpha'})$

je invariantní vůči translacím ($\Phi_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}^{\alpha'\alpha} = \Phi_{\mathbf{0}, \mathbf{R}-\mathbf{R}'}^{\alpha'\alpha}$)

a prostorové inverzi ($\Phi_{\mathbf{0}, -\mathbf{R}}^{\alpha'\alpha} = \Phi_{\mathbf{0}\mathbf{R}}^{\alpha'\alpha}$)

- ▶ v obecném případě vyžaduje transformace k normálním souřadnicím nalezení spektra (tj. vlastních vektorů a vlastních hodnot) matice $\Phi_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}^{\alpha'\alpha}$ s dimenzí $3N \times 3N$

- ▶ v případě Bravaisových mřížek se problém silně zjednoduší využitím reciprokého prostoru
- ▶ pro reciproký vektor $\mathbf{k}$ zadefinujeme matici dimenze 3×3
 $\tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \{\tilde{\Phi}^{\alpha'\alpha}(\mathbf{k})\}$ s elementy

$$\tilde{\Phi}^{\alpha'\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \Phi_{0\mathbf{R}}^{\alpha'\alpha},$$

což je reálná symetrická matice

- ▶ její vlastní hodnoty jsou $M\omega_j^2(\mathbf{k})$, $j = 1, 2, 3$,
 kde $\omega_j(\mathbf{k})$ jsou frekvence (akustických) fononů;
 příslušné vlastní vektory $\{e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})\} = \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{k})$
 jsou polarizační vektory fononových módů

- původní hamiltonián soustavy kmitajících jader (všechna jádra shodná) přejde v normálních souřadnicích do tvaru

$$H = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^3 \left[\frac{P_{\mathbf{k}j}^2}{2M} + \frac{M\omega_j^2(\mathbf{k})}{2} Q_{\mathbf{k}j}^2 \right], \quad (11)$$

což odpovídá systému $3N$ nezávislých lineárních harmonických oscilátorů. Zde $\omega_j(\mathbf{k})$ jsou frekvence fononových módů.

- v normálních souřadnicích a se složeným indexem $s \equiv (\mathbf{k}j)$ vyjde pro výchylku emitujícího jádra $\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}_0(t)$:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{q}(t) = \sum_s \kappa_s Q_s(t), \quad \kappa_s = \frac{1}{\sqrt{N}} \mathbf{K} \cdot \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{k}), \quad (12)$$

tj. jednotlivé fononové módy vstupují do fáze el.-mag. vlny s efektivními vlnovými čísly κ_s , přičemž $\kappa_s \rightarrow 0$ pro $N \rightarrow \infty$

- z nezávislosti normálních módů plyne, že v emisním spektru budou obsaženy frekvence $\Omega = \Omega_0 + \sum_s n_s \omega_s$, kde všechna n_s jsou celá čísla a $\omega_s = \omega_j(\mathbf{k})$;
relativní intenzita f čáry s frekvencí Ω_0 (tj. všechna $n_s = 0$) bude pak dána součinem výrazů $\langle C_0^2 \rangle$ z rov. (9) přes všechny módy; vyjde nám pro ni vztah

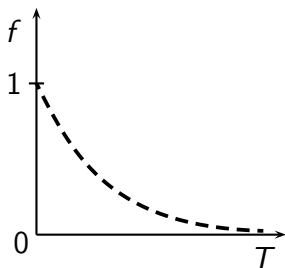
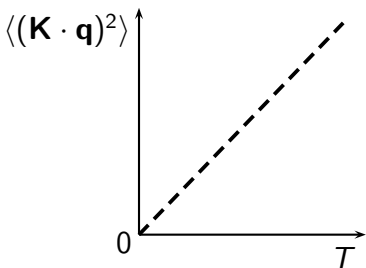
$$\begin{aligned} \ln f &= - \sum_s \kappa_s^2 \langle Q_s^2 \rangle + Z, \\ Z &= \sum_s \ln [J_0(i\kappa_s^2 \langle Q_s^2 \rangle)]. \end{aligned} \quad (13)$$

Zde první sumu lze podle rov. (12) ztotožnit s $\langle (\mathbf{K} \cdot \mathbf{q})^2 \rangle$ (díky nezávislosti normálních módů), zatímco člen Z v limitě nekonečného krystalu ($N \rightarrow \infty$) vymizí ($Z \rightarrow 0$).

- výsledek tedy je

$$f = \exp[-\langle(\mathbf{K} \cdot \mathbf{q})^2\rangle], \quad (14)$$

což je tzv. Lambův-Mössbauerův faktor: relativní intenzita čáry s neposunutou frekvencí Ω_0 je dána střední hodnotou kvadrátu výchylky jádra ve směru emitovaného fotonu



- důkaz vztahu $\sum_s \kappa_s^2 \langle Q_s^2 \rangle = \langle (\mathbf{K} \cdot \mathbf{q})^2 \rangle$:

Podle rov. (12) máme $\mathbf{K} \cdot \mathbf{q} = \sum_s \kappa_s Q_s$, což dává

$$\langle (\mathbf{K} \cdot \mathbf{q})^2 \rangle = \left\langle \sum_{ss'} \kappa_s \kappa_{s'} Q_s Q_{s'} \right\rangle = \sum_{ss'} \kappa_s \kappa_{s'} \langle Q_s Q_{s'} \rangle .$$

Ovšem díky statistické nezávislosti různých módů platí

pro $s \neq s'$: $\langle Q_s Q_{s'} \rangle = \langle Q_s \rangle \langle Q_{s'} \rangle = 0$,

a tedy pro všechny dvojice s, s' : $\langle Q_s Q_{s'} \rangle = \delta_{ss'} \langle Q_s^2 \rangle$,
takže

$$\sum_{ss'} \kappa_s \kappa_{s'} \langle Q_s Q_{s'} \rangle = \sum_s \kappa_s^2 \langle Q_s^2 \rangle ,$$

čímž je důkaz hotov.

- nástin důkazu limity $Z \rightarrow 0$ pro $N \rightarrow \infty$ v rov. (13):
- ▶ délkový rozměr krystalu je La , kde a je mřížkový parametr a $L = N^{1/3}$; nejmenší nenulový $\mathbf{k}$ vektor má tedy velikost $k_{\min} \sim 1/(La)$ a příslušná nejmenší frekvence ω_s je $\omega_{\min} \sim u/(La)$, kde u značí rychlost zvuku; příslušná největší hodnota $\langle Q_s^2 \rangle$ podle ekvipartičního teorému je $\sim k_B Ta^2 L^2 / (Mu^2)$, a tedy největší hodnota $(\kappa_s^2 \langle Q_s^2 \rangle)$ je $\sim B/L$, kde $B \approx K^2 k_B Ta^2 / (Mu^2)$, takže všechny argumenty Besselových funkcí v (13) jdou k nule pro $N \rightarrow \infty$
- ▶ s tím bude (sledujeme jen závislost na N):

$$Z \sim \sum_s \kappa_s^4 \langle Q_s^2 \rangle^2 \sim N^{-2} \sum_s k_s^{-4}, \text{ a tedy}$$

$$Z \sim N^{-1} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^{-4} k^2 dk \sim (Nk_{\min})^{-1} \sim N^{-2/3},$$

čímž je důkaz hotov

- poznámka k fononovým módům s $\mathbf{k} = \mathbf{0}$:

Pro tři fononové módy s nulovým $\mathbf{k}$ vektorem je jejich fononová frekvence nulová (akustické fonony), takže postup popsany výše se nedá použít. Příslušné příspěvky do hamiltoniánu (11) jsou $P_{0j}^2/(2M)$, $j = 1, 2, 3$, a význam veličin P_{0j} je zřejmý, neboť podle rov. (10) platí:

$$P_{0j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{p}_{\text{tot}}, \quad \mathbf{p}_{\text{tot}} = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{p}_{\mathbf{R}}.$$

Tedy: P_{0j} je úměrné průmětu celkové hybnosti krystalu $\mathbf{p}_{\text{tot}}$ do vektoru $\mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{0})$. Pak je: $\sum_{j=1}^3 P_{0j}^2/(2M) = \mathbf{p}_{\text{tot}}^2/(2NM)$, což odpovídá kinetické energii posuvného pohybu celého krystalu (s hmotou NM). Vliv tohoto pohybu je změna energie (frekvence) emitovaného fotonu o energii zpětného rázu; v limitě $N \rightarrow \infty$ lze tento vliv zanedbat.

3 Kvantový popis pohybu jader

- ▶ el.-mag. pole – klasicky
- ▶ kmity jader i vnitřní stupně volnosti jader – kvantově

3.1 Jádru v poli jednoho oscilátoru

- pro jádro v poli jediného lineárního harmonického oscilátoru s hamiltoniánem

$$\hat{H}_{\text{osc}} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2} \hat{q}^2, \quad (15)$$

jehož vlastní hodnoty jsou $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, $n = 0, 1, \dots$,
bude mít časově závislý interakční hamiltonián $\hat{H}'(t)$ tvar
[srv. s rov. (2)]

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}'_{\text{nucI}} \exp(-iK\hat{q}) \exp(i\Omega t) + \text{h.c.} . \quad (16)$$

Pro pravděpodobnost přechodu za jednotku času mezi

- ▶ počátečním stavem $|i\rangle$ s jádrem v excitovaném stavu a oscilátorem ve stavu n a
- ▶ konečným stavem $|f\rangle$ s jádrem v základním stavu a oscilátorem ve stavu n'

dostaneme frekvenční závislost (Fermiho zlaté pravidlo):

$$w_{i \rightarrow f}(\Omega) \sim |C_{n'n}|^2 \delta\left(\Omega - \Omega_0 + (n' - n)\omega\right), \quad (17)$$

kde $C_{n'n}$ značí maticový element

$$C_{n'n} = \langle n' | \exp(-iK\hat{q}) | n \rangle . \quad (18)$$

- vztah (17) znamená existenci přechodů s frekvencemi Ω posunutými vzhledem k Ω_0 o $(n' - n)\omega$;
intenzity jednotlivých přechodů jsou úměrné $|C_{n'n}|^2$
- maticové elementy $C_{n'n}$ splňují sumační pravidlo
[důsledek unitarity operátoru $\exp(-iK\hat{q})$]

$$\sum_{n'=0}^{\infty} |C_{n'n}|^2 = 1, \quad (19)$$

takže C_{nn}^2 udává relativní intenzitu komponenty s nezměněnou frekvencí Ω_0 (C_{nn} jsou reálné)

- porovnání klasického a kvantového popisu pohybu jádra:
- ▶ klasicky: posuv frekvence o $n\omega$ s intenzitou $|C_n|^2$,
kde C_n – Fourierův koeficient funkce $\exp[-iKq(t)]$
- ▶ kvantově: posuv frekvence o $(n' - n)\omega$ s intenzitou $|C_{n'n}|^2$,
kde $C_{n'n}$ – maticový element operátoru $\exp(-iK\hat{q})$

$\implies$ v obou případech jsou v emisním spektru obsaženy frekvence lišící se od Ω_0 o celočíselný násobek frekvence oscilátoru ω ;

kromě toho je v obou případech ve spektru přítomna též nezměněná frekvence Ω_0

- emisní spektrum souboru identických jader o teplotě T bude obsahovat čáru s frekvencí Ω_0 s relativní intenzitou $\langle C_{nn}^2 \rangle$, kde $\langle X_n \rangle \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \rho_n X_n$ značí statistické středování s boltzmannovským rozdělením, tj. $\rho_n \sim \exp(-\beta E_n)$; pro $\langle C_{nn}^2 \rangle$ lze získat dolní odhad

$$\begin{aligned} \langle C_{nn}^2 \rangle &\geq \langle C_{nn} \rangle^2, \\ \langle C_{nn} \rangle &= \langle \exp(-iK\hat{q}) \rangle = \exp\left(-\frac{K^2}{2} \langle \hat{q}^2 \rangle\right). \end{aligned} \quad (20)$$

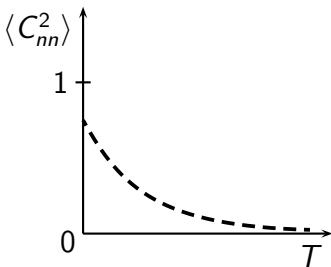
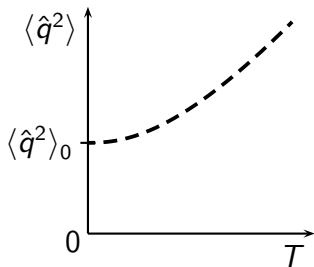
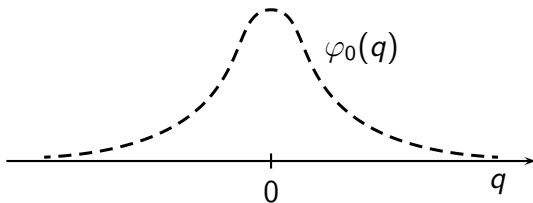
Přesný vztah zní:

$$\langle C_{nn}^2 \rangle = \exp(-K^2 \langle \hat{q}^2 \rangle) J_0\left(iK^2 \sqrt{\langle \hat{q}^2 \rangle^2 - \langle \hat{q}^2 \rangle_0^2}\right), \quad (21)$$

kde $\langle \hat{q}^2 \rangle_0 = \hbar/(2M\omega)$ značí kvadrát výchylky oscilátoru v základním stavu.

Toto jsou kvantové analogie klasických vztahů (8) a (9).

lineární harmonický oscilátor:
vlnová funkce základního stavu



Kvantová statistika pro harmonický oscilátor

- hamiltonián kvantového lineárního harmonického oscilátoru s frekvencí ω je ($\hat{n}$ – operátor počtu kvant, $\hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a}$)

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2} \hat{Q}^2 = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right)$$

- kvantové statistické středování $\langle \dots \rangle$ je obecně definováno pomocí

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[\exp(-\beta \hat{H}) \hat{A} \right], \quad Z = \text{Tr} \left[\exp(-\beta \hat{H}) \right],$$

kde $\hat{A}$ je libovolný hermitovský operátor, Tr značí stopu operátoru a $\beta = 1/(k_B T)$

- ze známého spektra hamiltoniánu oscilátoru lze (pomocí součtu nekonečné geometrické řady a dalších identit) odvodit:

$$\begin{aligned}\langle \hat{n} \rangle &= \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1}, \\ \langle \hat{H} \rangle &= \frac{1}{M} \langle \hat{P}^2 \rangle = M \omega^2 \langle \hat{Q}^2 \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right), \\ \langle \exp(c \hat{Q}) \rangle &= \exp\left(\frac{c^2}{2} \langle \hat{Q}^2 \rangle\right),\end{aligned}$$

kde c je libovolná (i komplexní) konstanta.

Horní vztah – Bose-Einsteinova distribuční funkce.

Vztahy na prostředním řádku přejdou pro $\hbar \omega \ll k_B T$

[tj. v klasické limitě ($\hbar \rightarrow 0$), nebo v limitě vysokých teplot ($T \rightarrow \infty$)] do odpovídajících vztahů klasických.

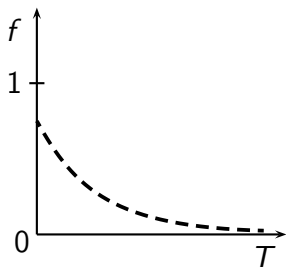
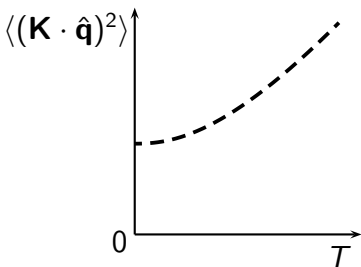
3.2 Jádro v pevné látce

- postup analogický s předchozím
- ▶ přechod k normálním souřadnicím je stejný jako v klasickém případě (pouze místo q, p, Q, P máme $\hat{q}, \hat{p}, \hat{Q}, \hat{P}$)
- ▶ fononové módy: $s \equiv (\mathbf{k}j)$ s frekvencemi ω_s
(a s efektivními vlnovými čísly κ_s)
- ▶ kvantové stavy: $|i\rangle = \text{jádro excit.} + \text{mřížka } n \equiv \{n_s\}$
 $|f\rangle = \text{jádro zákl.} + \text{mřížka } n' \equiv \{n'_s\}$
- ▶ v emisním spektru jsou obsaženy frekvence
$$\Omega = \Omega_0 + \sum_s (n_s - n'_s) \omega_s$$
- ▶ relativní intenzita f čáry s frekvencí Ω_0 (tj. $n'_s = n_s$ pro všechny módy s) je rovna součinu výrazů $\langle C_{nn}^2 \rangle$ z rov. (21) přes všechny módy

- vyjde, že intenzita čáry s nezměněnou frekvencí Ω_0 (tj. četnost jaderného přechodu bez změny fononového stavu krystalu) je dána kvantovým Lambovým-Mössbauerovým faktorem

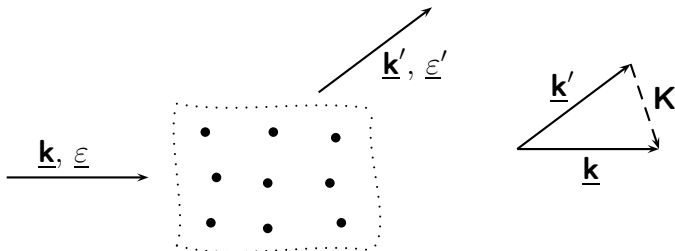
$$f = \exp[-\langle(\mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{q}})^2\rangle] ; \quad (22)$$

jeho hodnota je menší než v přístupu klasickém (14), zejména pro nízké teploty, avšak dostatečná pro pozorování i aplikace



4 Vztah k Debye-Wallerovu faktoru

- teplotní závislost intenzity difrakčních maxim (neutrony, rtg. záření)



- $\hbar \mathbf{K}$ – přenesený impuls pro přechod od dopadající částice (energie $\underline{\varepsilon}$, vlnový vektor $\underline{\mathbf{k}}$) k vylétávající částici (energie $\underline{\varepsilon}'$, vlnový vektor $\underline{\mathbf{k}}'$), tedy $\mathbf{K} = \underline{\mathbf{k}} - \underline{\mathbf{k}}'$ (pro elastický rozptyl: $\underline{\varepsilon}' = \underline{\varepsilon}$, $|\underline{\mathbf{k}}'| = |\underline{\mathbf{k}}|$)

- uvažujeme jen Bravaisovy mřížky (uzlové body $\mathbf{R}$) obsazené shodnými jádry/atomy s identickými rozptylovými vlastnostmi [neutrony: rozptylová délka (amplituda rozptylu, Fermiho pseudopotenciál), rtg. záření: atomový rozptylový faktor (formfaktor)]

- bez fononů je intenzita $I_{\mathbf{K}} \sim |A_{\mathbf{K}}|^2$, kde amplituda $A_{\mathbf{K}}$ je

$$A_{\mathbf{K}} \sim \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \sim \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G}), \quad (23)$$

tj. maxima nastávají pro $\mathbf{K} = \mathbf{G}$, kde $\mathbf{G}$ značí mřížové vektory reciproké mřížky (Braggova podmínka)
[rov. (23) platí pro nekonečně velké ideální krystaly]

- jaký je vliv fononů a jak je započíst?

- se zahrnutím fononů nutno uvažovat diferenciální účinný průřez s rozlišením energie i směru vylétávajících částic (podle Fermiho zlatého pravidla)

$$\frac{d^2\sigma}{d\underline{\Omega}' d\underline{\varepsilon}'} \sim \sum_{n,n'} \rho_n \left| \langle n' | \hat{V}_{\mathbf{K}} | n \rangle \right|^2 \delta(\underline{\varepsilon}' + E_{n'} - \underline{\varepsilon} - E_n), \quad (24)$$

kde element prostorového úhlu $d\underline{\Omega}'$ se vztahuje ke směru vektoru $\underline{\mathbf{k}}'$, indexy n, n' číslují vlastní stavy fononového hamiltoniánu příslušející vlastním energiím $E_n, E_{n'}$

a ρ_n je váhový faktor pro statistické středování přes počáteční fononové stavy, tj. $\rho_n \sim \exp(-\beta E_n)$, $\beta = (k_B T)^{-1}$.

Poruchový operátor $\hat{V}_{\mathbf{K}}$ působí na Hilbertově prostoru fononových stavů a je definován vztahem

$$\hat{V}_{\mathbf{K}} = \sum_{\mathbf{R}} \exp [i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} + \hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{R}})] , \quad (25)$$

kde $\hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{R}}$ je operátor výchylky jádra z rovnovážné polohy $\mathbf{R}$.

- pomocí Fourierovy reprezentace δ -funkce, tj. $\delta(a) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iat) dt$, přepíšeme rov. (24) na

$$\frac{d^2 \sigma}{d\underline{\Omega}' d\underline{\varepsilon}'} \sim \sum_{n, n'} \rho_n \langle n | \hat{V}_{\mathbf{k}}^+ | n' \rangle \langle n' | \hat{V}_{\mathbf{k}} | n \rangle \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(E_{n'} - E_n)t/\hbar] \exp[i(\underline{\varepsilon}' - \underline{\varepsilon})t/\hbar] dt. \quad (26)$$

Zavedeme-li časově závislý poruchový operátor $\hat{V}_{\mathbf{k}}(t)$ v Heisenbergově reprezentaci s fononovým hamiltoniánem $\hat{H}$,

$$\hat{V}_{\mathbf{k}}(t) = \exp(i\hat{H}t/\hbar) \hat{V}_{\mathbf{k}} \exp(-i\hat{H}t/\hbar), \quad (27)$$

pak lze pro maticový element v rov. (26) psát vztah

$$\exp[i(E_{n'} - E_n)t/\hbar] \langle n' | \hat{V}_{\mathbf{k}} | n \rangle = \langle n' | \hat{V}_{\mathbf{k}}(t) | n \rangle. \quad (28)$$

- s tím lze diferenciální účinný průřez (26) přepsat do kompaktního tvaru

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma}{d\underline{\Omega}' d\underline{\varepsilon}'} &\sim \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n,n'} \rho_n \langle n | \hat{V}_{\mathbf{k}}^+ | n' \rangle \langle n' | \hat{V}_{\mathbf{k}}(t) | n \rangle \\
 &\quad \times \exp[i(\underline{\varepsilon}' - \underline{\varepsilon})t/\hbar] dt \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n \rho_n \langle n | \hat{V}_{\mathbf{k}}^+ \hat{V}_{\mathbf{k}}(t) | n \rangle \exp[i(\underline{\varepsilon}' - \underline{\varepsilon})t/\hbar] dt \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle \hat{V}_{\mathbf{k}}^+ \hat{V}_{\mathbf{k}}(t) \rangle \exp[i(\underline{\varepsilon}' - \underline{\varepsilon})t/\hbar] dt, \tag{29}
 \end{aligned}$$

kde $\langle \dots \rangle$ zahrnuje kvantově-mechanické středování v jednotlivých vlastních stavech a statistické středování přes všechny vlastní stavy (při teplotě T)

- v nejjednodušším přiblížení (dobře splněném pro spojitá fononová spektra v limitě velkých časů, $t \rightarrow \pm\infty$) lze položit

$$\langle \hat{V}_{\mathbf{k}}^+ \hat{V}_{\mathbf{k}}(t) \rangle \approx \langle \hat{V}_{\mathbf{k}}^+ \rangle \langle \hat{V}_{\mathbf{k}}(t) \rangle, \quad (30)$$

což díky $\langle \hat{V}_{\mathbf{k}}(t) \rangle = \langle \hat{V}_{\mathbf{k}} \rangle$ zredukuje rov. (29) na elastický příspěvek k účinnému průřezu

$$\frac{d^2\sigma_{\text{el}}}{d\underline{\Omega}' d\underline{\varepsilon}'} \sim \left| \langle \hat{V}_{\mathbf{k}} \rangle \right|^2 \delta(\underline{\varepsilon}' - \underline{\varepsilon}). \quad (31)$$

Integrací přes energii vylétávající částice $\underline{\varepsilon}'$ z toho plyne diferenciální účinný průřez rozlišující pouze směr vylétávajících částic:

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}}{d\underline{\Omega}'} \sim \left| \langle \hat{V}_{\mathbf{k}} \rangle \right|^2. \quad (32)$$

- poznámky k rovnosti $\langle \hat{V}_{\mathbf{k}}(t) \rangle = \langle \hat{V}_{\mathbf{k}} \rangle$:

► obecně : $\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\}, \quad \hat{\rho} = Z^{-1} \exp(-\beta\hat{H}),$
 $Z = \text{Tr}\{\exp(-\beta\hat{H})\} \implies \text{Tr}\{\hat{\rho}\} = 1$

- v bázi vlastních stavů $\hat{H}$ [tj. $|n\rangle, E_n, n = \dots$] :

$$Z = \sum_n \exp(-\beta E_n), \quad \langle \hat{A} \rangle = \sum_n \rho_n \langle n|\hat{A}|n\rangle,$$

$$\rho_n = \exp(-\beta E_n)/Z$$

- pro stopu : $\text{Tr}\{\hat{A}\hat{B}\} = \text{Tr}\{\hat{B}\hat{A}\}, \quad \text{Tr}\{\hat{A}\hat{B}\hat{C}\} = \text{Tr}\{\hat{C}\hat{A}\hat{B}\}$

- pro $\hat{A}(t) = \exp(i\hat{H}t/\hbar) \hat{A} \exp(-i\hat{H}t/\hbar)$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(t) \rangle &= Z^{-1} \text{Tr}\{\exp(-\beta\hat{H}) \exp(i\hat{H}t/\hbar) \hat{A} \exp(-i\hat{H}t/\hbar)\} \\ &= Z^{-1} \text{Tr}\{\exp(-i\hat{H}t/\hbar) \exp(-\beta\hat{H}) \exp(i\hat{H}t/\hbar) \hat{A}\} \\ &= Z^{-1} \text{Tr}\{\exp(-\beta\hat{H}) \hat{A}\} = \langle \hat{A} \rangle \end{aligned}$$

- pravá strana aproximace (30) využívá jen střední hodnotu poruchového operátoru $\hat{V}_{\mathbf{K}}$, což odpovídá elastickému rozptylu s nezměněným fononovým stavem krystalu; příspěvky k neelastickému rozptylu (s emisí a/nebo absorpcí fononů) lze získat z rozdílu obou stran rov. (30)
- pro $\langle \hat{V}_{\mathbf{K}} \rangle$ s využitím normálních souřadnic vyjde

$$\langle \hat{V}_{\mathbf{K}} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \langle \exp(i\mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{R}}) \rangle,$$

$$\langle \exp(i\mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{R}}) \rangle = \exp(-W_{\mathbf{K}}), \quad W_{\mathbf{K}} = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{R}})^2 \rangle, \quad (33)$$

kde $W_{\mathbf{K}}$ je úměrné střední hodnotě kvadrátu výchylky jádra ve směru vektoru $\mathbf{K}$; přitom $W_{\mathbf{K}}$ závisí na směru i velikosti vektoru $\mathbf{K}$, ale nezávisí na $\mathbf{R}$

- pro intenzitu elastického rozptylu (difrakce) pak podle rov. (32) a rov. (33) vyjde

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}}{d\Omega'} \sim \left| \langle \hat{V}_{\mathbf{K}} \rangle \right|^2 = \exp(-2W_{\mathbf{K}}) \left| \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \right|^2, \quad (34)$$

čili maxima intenzity nastávají opět pro $\mathbf{K} = \mathbf{G}$, ale hodnoty těchto maxim jsou sníženy příslušným Debye-Wallerovým faktorem $\exp(-2W_{\mathbf{G}})$

- podobnost Lambova-Mössbauerova a Debye-Wallerova faktoru: srv. rov. (14), rov. (22) a rov. (33); oba faktory odrážejí přenos impulsu na krystalovou mřížku