

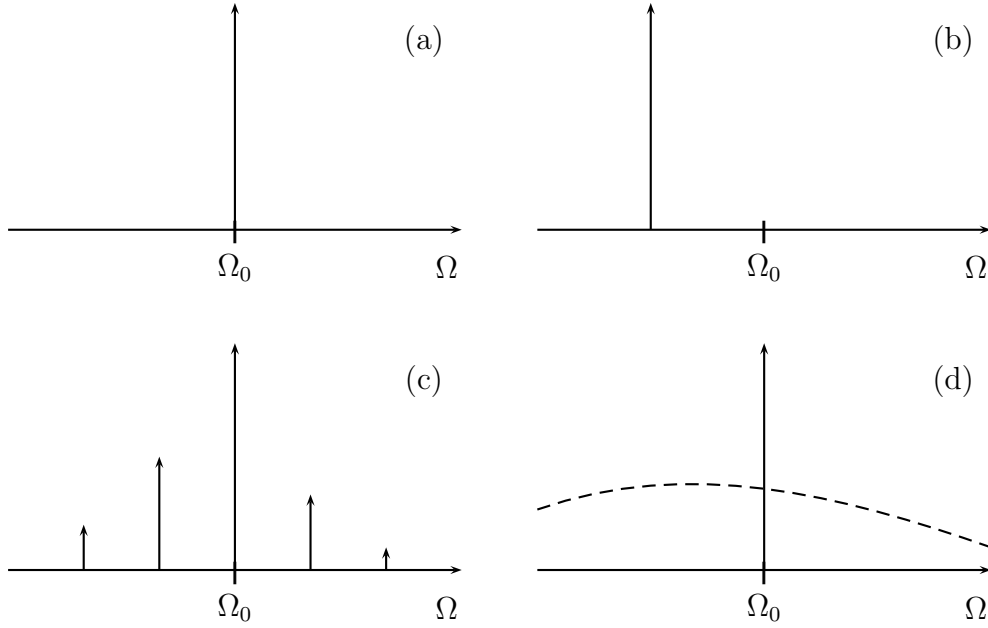
Fonony a Mössbauerův jev

Ilja Turek

February 18, 2010

1 Úvod

- pevné jádro při přechodu z excitovaného do základního stavu vyzařuje foton s vlnovým vektorem $\mathbf{K}$ a s frekvencí Ω_0 danou energetickým rozdílem obou stavů; přechod je způsoben interakcí vnitřních stupňů volnosti jádra s elektromagnetickým polem
- při uvažování pohybu těžiště volného jádra se díky zpětnému rázu (zachování impulsu a energie) vyzaří foton s frekvencí menší než Ω_0
- jádro v PL vyzařuje fotony s frekvencemi změněnými od Ω_0 o frekvence z fononového spektra; kromě toho je však v emisním spektru přítomna též komponenta s původní frekvencí Ω_0 (*Mössbauerův jev* - viz obr.) $\Rightarrow$ možnost pozorování jaderné rezonanční absorpce
- jednoduché vysvětlení Mössbauerova jevu, založené na potlačení vlivu zpětného rázu v důsledku mnohonásobně větší hmoty celé PL ve srovnání s hmotou jediného jádra, je nedostatečné, neboť ignoruje možný 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



Obrázek znázorňující spektrální hustotu (jako funkci frekvence Ω) el.-mag. záření emitovaného z jádra: (a) pevného, (b) volného, (c) v poli jediného harmonického oscilátoru, (d) v pevné látce.

2 Klasický popis pohybu jader

- v tomto případě popíšeme el.-mag. pole i kmity jader klasicky; kvantově pojednáme pouze jaderné vnitřní stupně volnosti
- nejprve uvažujeme jádro o hmotě M pohybující se pouze ve směru vlnového vektoru $\mathbf{K}$; jádro se nachází v poli 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 $\hat{H}'_{\text{nuc}}$ popisuje interakci vnitřních stupňů volnosti jádra s (časově i prostorově konstantním) el.-mag. polem. Porucha $\hat{H}'_{\text{nuc}} \exp(i\Omega t)$ vede podle Fermiho zlatého pravidla k přechodu mezi stavem jádra počátečním (i - excitovaným) a konečným (f - základním) s pravděpodobností přechodu za jednotku času $\sim |\langle f | \hat{H}'_{\text{nuc}} | i \rangle|^2 \delta(\Omega - \Omega_0)$.

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

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

pak můžeme časovou závislost poruchy $\hat{H}'(t)$ (2) přepsat do 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

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

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

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

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

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

- explicitní vyjádření C_n lze získat pomocí Besselových funkcí $J_n(z)$ a 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 $r^2 = q^2 + (p/M\omega)^2$

- 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 (viz dodatek A); pro $\langle C_0^2 \rangle$ lze díky (43) 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. Poznamenejme, že $\langle C_0 \rangle$ udává vystředovanou hodnotu *amplitudy* komplexní funkce (3).

- přesný výpočet $\langle C_0^2 \rangle$ s využitím (7) vede k výsledku

$$\begin{aligned} \langle C_0^2 \rangle &= \exp(-K^2 \langle q^2 \rangle) J_0(iK^2 \langle q^2 \rangle) \\ &= \exp(-K^2 \langle q^2 \rangle) \left(1 + \frac{K^4}{4} \langle q^2 \rangle^2 + \dots\right), \end{aligned} \quad (9)$$

který ukazuje, že dolní odhad (8) je velice dobrým vyjádřením pro malé hodnoty $K^2 \langle q^2 \rangle$, s relativní chybou řádu $K^4 \langle q^2 \rangle^2$

- pro jádro v PL je nutno nahradit faktor $\exp[-iKq(t)]$ v (2) obecným výrazem $\exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{q}(t)]$, kde $\mathbf{q}(t)$ je výchylka mössbauerovského jádra, jehož rovnovážnou polohu volíme v uzlovém bodě Bravaisovy mřížky $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, tj. $\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}_0(t)$

- výchylku atomu $\mathbf{q}_\mathbf{R}(t)$ z rovnovážné polohy v uzlovém bodě $\mathbf{R}$ Bravaisovy mřížky lze psát pomocí normálních souřadnic $Q_j(\mathbf{k}, t)$ takto:

$$\mathbf{q}_{\mathbf{R}\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^3 e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) Q_j(\mathbf{k}), \quad (10)$$

kde $\alpha = x, y, z$ značí složku výchylky, N značí počet atomů ve velkém rovnoběžnostěnu (periodické okrajové podmínky), $\mathbf{k}$ je kvazispojitý vektor z 1. Brillouinovy zóny (BZ), $j = 1, 2, 3$ čísluje větve fononového spektra a $e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})$ značí α -tou složku polarizačního vektoru $j\mathbf{k}$ -tého fononového módu. Vztah mezi hybnostmi $\mathbf{p}_\mathbf{R}(t)$ a $P_j(\mathbf{k}, t)$ kanonicky sdruženými k $\mathbf{q}_\mathbf{R}(t)$ a $Q_j(\mathbf{k}, t)$ zní

$$P_j(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) p_{\mathbf{R}\alpha}. \quad (11)$$

Při obvyklém normování polarizačních vektorů na jednotku, tj. při

$$\sum_{\alpha} |e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})|^2 = 1, \quad (12)$$

přejde původní hamiltonián soustavy kmitajících jader v nových proměnných do tvaru

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^3 \left[\frac{P_j^2(\mathbf{k})}{2M} + \frac{M\omega_j^2(\mathbf{k})}{2} Q_j^2(\mathbf{k}) \right], \quad (13)$$

což odpovídá systému $3N$ nezávislých harmonických oscilátorů.

- po přechodu k normálním souřadnicím $Q_s(t) = Q_j(\mathbf{k}, t)$ podle (10) pro výchylku emitujícího jádra $\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}_0(t)$ dostaneme

$$\begin{aligned} \mathbf{K} \cdot \mathbf{q}(t) &= \sum_s \kappa_s Q_s(t), \quad s \equiv (j\mathbf{k}), \quad \mathbf{k} \in \text{BZ}, \quad j = 1, 2, 3, \\ \kappa_s &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} K_{\alpha} e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (14)$$

kde jsme zavedli kvazispojitý složený index s fononových módů s frekvencemi $\omega_s = \omega_j(\mathbf{k})$. Jednotlivé fononové módy přitom vstupují do fáze el.-mag. vlny s efektivními vlnovými čísly κ_s , přičemž $\kappa_s \rightarrow 0$ pro $N \rightarrow \infty$.

- vzhledem k nezávislosti normálních módů je zřejmé, že v emisním spektru budou obsaženy frekvence $\Omega = \Omega_0 + \sum_s n_s \omega_s$, kde všechna n_s jsou celá čísla; relativní intenzita čáry s frekvencí Ω_0 (tj. všechna $n_s = 0$) bude pak dána součinem výrazů (9) přes všechny módy; vyjde výraz

$$f = \exp\left(-\sum_s \kappa_s^2 \langle Q_s^2 \rangle\right) \left(1 + \frac{1}{4} \sum_s \kappa_s^4 \langle Q_s^2 \rangle^2 + \dots\right), \quad (15)$$

kde sumu v argumentu exponenciály lze podle (14) ztotožnit s $\langle (\mathbf{K} \cdot \mathbf{q})^2 \rangle$ (nezávislost normálních módů), zatímco druhá suma i další vytečkované členy pro nekonečnou PL ($N \rightarrow \infty$) vymizí; výsledek tedy je

$$f = \exp\left\{-\langle (\mathbf{K} \cdot \mathbf{q})^2 \rangle\right\}, \quad (16)$$

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

3 Kvantový popis pohybu jader

- v tomto případě popisujeme klasicky pouze el.-mag. pole; pro kmity jader i jaderné vnitřní stupně volnosti použijeme kvantový popis

- pro jádro v poli jediného harmonického oscilátoru s hamiltoniánem

$$\hat{H}_{\text{osc}} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2}\hat{q}^2, \quad (17)$$

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

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}'_{\text{nuc}} \exp(-iK\hat{q}) \exp(i\Omega t) + \text{h.c.} . \quad (18)$$

Pro pravděpodobnost přechodu za jednotku času mezi počátečním kvantovým 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):

$$w_{fi}(\Omega) \sim |C_{n'n}|^2 \delta(\Omega - \Omega_0 + (n' - n)\omega), \quad (19)$$

kde $C_{n'n}$ značí maticový element

$$C_{n'n} = \langle n' | \exp(-iK\hat{q}) | n \rangle . \quad (20)$$

Vztah (19) 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

$$\sum_{n'=0}^{\infty} |C_{n'n}|^2 = 1, \quad (21)$$

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

- 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. $\rho_n \sim \exp(-\beta E_n)$ (viz dodatek A); s užitím (47) lze pro $\langle C_{nn}^2 \rangle$ získat dolní odhad

$$\begin{aligned} \langle C_{nn}^2 \rangle &\geq \langle C_{nn} \rangle^2, \\ \langle C_{nn} \rangle &= \langle \exp(-iK\hat{q}) \rangle = \exp\left(-\frac{K^2}{2} \langle \hat{q}^2 \rangle\right), \end{aligned} \quad (22)$$

který je kvantovou analogií klasického odhadu (8)

- přesnější výpočet $\langle C_{nn}^2 \rangle$ lze snadno provést jen ve fyzikálně významné limitě $K \rightarrow 0$; z Taylorova rozvoje exponenciály v (20) do členů $\sim K^4$ se získá

$$\langle C_{nn}^2 \rangle - \langle C_{nn} \rangle^2 \approx \frac{K^4}{4} \left(\langle \langle n | \hat{q}^2 | n \rangle^2 \rangle - \langle \hat{q}^2 \rangle^2 \right). \quad (23)$$

Díky vztahu $\langle n|\hat{q}^2|n\rangle = E_n/(M\omega^2)$ lze pravou stranu v (23) vyjádřit pomocí stavové sumy harmonického oscilátoru; výsledek lze psát ve tvaru [srv. (9)]

$$\langle C_{nn}^2 \rangle = \exp(-K^2 \langle \hat{q}^2 \rangle) \left[1 + \frac{K^4}{4} (\langle \hat{q}^2 \rangle^2 - \langle \hat{q}^2 \rangle_0^2) + \dots \right], \quad (24)$$

kde $\langle \hat{q}^2 \rangle_0 = \hbar/(2M\omega)$ značí kvadrát výchylky oscilátoru v základním stavu. Poznamenejme pro úplnost, že přesný vztah zní:

$$\langle C_{nn}^2 \rangle = \exp(-K^2 \langle \hat{q}^2 \rangle) J_0\left(iK^2 \sqrt{\langle \hat{q}^2 \rangle^2 - \langle \hat{q}^2 \rangle_0^2}\right), \quad (25)$$

což je opět analogické výrazu klasickému (9).

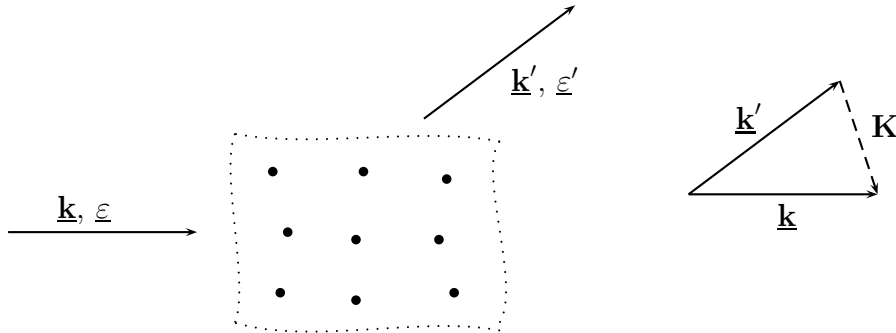
- pro jádro v nekonečné PL lze opět přejít k normálním souřadnicím; vyjde, že intenzita čáry s nezměněnou frekvencí Ω_0 (tj. četnost jaderného přechodu nedoprovázeného změnou fononového stavu PL) je dána kvantovým Lamb-Mössbauerovým faktorem

$$f = \exp\left\{-\langle (\mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{q}})^2 \rangle\right\}. \quad (26)$$

Jeho hodnota je menší než v přístupu klasickém (16), zejména pro nízké teploty, avšak dostatečná pro pozorování a využití Mössbauerova jevu.

4 Vztah k Debye-Wallerovu faktoru

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



- ◊ $\hbar\mathbf{K}$ značí přenesený impuls pro přechod od dopadající částice (energie $\underline{\varepsilon}$, vlnový vektor $\underline{k}$) k vylétávající částici (energie $\underline{\varepsilon}'$, vlnový vektor $\underline{k}'$), tedy $\mathbf{K} = \underline{k} - \underline{k}'$ (pro elastický rozptyl je samozřejmě $\underline{\varepsilon}' = \underline{\varepsilon}$, $\underline{k}' = \underline{k}$)
- ◊ uvažujeme jen Bravaisovy mřížky (uzlové body $\mathbf{R}$) obsazené shodnými atomy s identickými rozptylovými vlastnostmi [neutrony: rozptylová délka

(amplituda rozptylu, Fermiho pseudopotenciál), rtg. záření: atomový rozptylový faktor (formfaktor)]

- bez fononů je intenzita $I \sim A_{\mathbf{K}} A_{\mathbf{K}}^*$, kde amplituda $A_{\mathbf{K}}$ je

$$A_{\mathbf{K}} \sim \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \sim \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G}) , \quad (27)$$

tj. maxima nastávají pro $\mathbf{K} = \mathbf{G}$ (Braggova podmínka)

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

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega' d\varepsilon'} \sim \sum_{n,n'} \rho_n \left| \langle n' | \hat{V}_{\mathbf{K}} | n \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon' + E_{n'} - \varepsilon - E_n) , \quad (28)$$

kde element prostorového úhlu $d\Omega'$ se vztahuje ke směru vektoru $\underline{\mathbf{k}}'$, indexy n, n' číslovají vlastní stavy fononového hamiltoniánu příslušející vlastním energiím $E_n, E_{n'}$ a ρ_n značí váhový faktor pro boltzmannovské statistické středování přes počáteční fononové stavy, tj. $\rho_n \sim \exp(-\beta E_n)$, kde $\beta = (k_B T)^{-1}$. Poruchový operátor $\hat{V}_{\mathbf{K}}$ působí na Hilbertově prostoru fononových stavů a je definován vztahem

$$\hat{V}_{\mathbf{K}} = \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} + \hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{R}})] , \quad (29)$$

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

- pomocí Fourierovy reprezentace δ -funkce, tj. $\delta(a) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iat) dt$, lze (28) přepsat na

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega' d\varepsilon'} &\sim \sum_{n,n'} \rho_n \langle n | \hat{V}_{\mathbf{K}}^+ | n' \rangle \langle n' | \hat{V}_{\mathbf{K}} | n \rangle \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(E_{n'} - E_n)t/\hbar] \exp[i(\varepsilon' - \varepsilon)t/\hbar] dt . \end{aligned} \quad (30)$$

Se zavedením časově závislého poruchového operátoru $\hat{V}_{\mathbf{K}}(t)$ v Heisenbergově reprezentaci s fononovým hamiltoniánem $\hat{H}$, tj.

$$\hat{V}_{\mathbf{K}}(t) = \exp(i\hat{H}t/\hbar) \hat{V}_{\mathbf{K}} \exp(-i\hat{H}t/\hbar) , \quad (31)$$

lze psát pro maticový element v (30) vztah

$$\exp[i(E_{n'} - E_n)t/\hbar] \langle n' | \hat{V}_{\mathbf{K}} | n \rangle = \langle n' | \hat{V}_{\mathbf{K}}(t) | n \rangle . \quad (32)$$

S tím lze diferenciální účinný průřez (30) přepsat do kompaktního tvaru

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\underline{\Omega}' d\underline{\varepsilon}'} &\sim \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n,n'} \rho_n \langle n | \hat{V}_{\mathbf{K}}^+ | n' \rangle \langle n' | \hat{V}_{\mathbf{K}}(t) | n \rangle \exp[i(\underline{\varepsilon}' - \underline{\varepsilon})t/\hbar] dt \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n \rho_n \langle n | \hat{V}_{\mathbf{K}}^+ \hat{V}_{\mathbf{K}}(t) | n \rangle \exp[i(\underline{\varepsilon}' - \underline{\varepsilon})t/\hbar] dt \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \langle \hat{V}_{\mathbf{K}}^+ \hat{V}_{\mathbf{K}}(t) \rangle \exp[i(\underline{\varepsilon}' - \underline{\varepsilon})t/\hbar] dt ,
\end{aligned} \tag{33}$$

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

$$\langle \hat{V}_{\mathbf{K}}^+ \hat{V}_{\mathbf{K}}(t) \rangle \approx \langle \hat{V}_{\mathbf{K}}^+ \rangle \langle \hat{V}_{\mathbf{K}}(t) \rangle , \tag{34}$$

což díky $\langle \hat{V}_{\mathbf{K}}(t) \rangle = \langle \hat{V}_{\mathbf{K}} \rangle$ zredukuje (33) na elastický příspěvek k účinnému průřezu

$$\frac{d^2\sigma_{\text{el}}}{d\underline{\Omega}' d\underline{\varepsilon}'} \sim |\langle \hat{V}_{\mathbf{K}} \rangle|^2 \delta(\underline{\varepsilon}' - \underline{\varepsilon}) . \tag{35}$$

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

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}}{d\underline{\Omega}'} \sim |\langle \hat{V}_{\mathbf{K}} \rangle|^2 . \tag{36}$$

Pravá strana aproximace (34) využívá jen střední hodnotu poruchového operátoru $\hat{V}_{\mathbf{K}}$, což odpovídá elastickému rozptylu s nezměněným fononovým stavem krystalu. Příspěvky k neelastickému rozptylu (doprovázenému emisí a/nebo absorpcí fononů) lze získat z rozdílu obou stran (34).

- pro střední hodnotu $\langle \hat{V}_{\mathbf{K}} \rangle$ s využitím normálních souřadnic a vztahu (47) vyjde

$$\begin{aligned}
\langle \hat{V}_{\mathbf{K}} \rangle &= \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \langle \exp(i\mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{R}}) \rangle , \\
\langle \exp(i\mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{R}}) \rangle &= \exp(-W_{\mathbf{K}}) , \quad W_{\mathbf{K}} = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{R}})^2 \rangle ,
\end{aligned} \tag{37}$$

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 elasticky rozptýlenou intenzitu pak podle (36) a (37) vyjde

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}}{d\underline{\Omega}'} \sim |\langle \hat{V}_{\mathbf{K}} \rangle|^2 = \exp(-2W_{\mathbf{K}}) \left| \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \right|^2 , \tag{38}$$

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

- podobnost Lamb-Mössbauerova a Debye-Wallerova faktoru: srv. (16), (26) a (37); oba faktory odrážejí přenos impulsu na krystalovou mřížku

A Statistické vlastnosti harmonického oscilátoru

A.1 Klasický případ

Pro jediný harmonický oscilátor s hmotou M a frekvencí ω máme hamiltonián [srv. (13)]

$$H(P, Q) = \frac{P^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2} Q^2 . \quad (39)$$

Při teplotě T je statistické středování $\langle \dots \rangle$ definováno vztahem

$$\langle f(P, Q) \rangle = \frac{\int \int \exp(-\beta H(P, Q)) f(P, Q) dP dQ}{\int \int \exp(-\beta H(P, Q)) dP dQ} , \quad (40)$$

kde $f(P, Q)$ je libovolná funkce ve fázovém prostoru a $\beta = (k_B T)^{-1}$. S užitím gaussovského integrálu

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2} + bx\right) dx = \sqrt{2\pi} \exp\left(\frac{b^2}{2}\right) \quad (41)$$

lze dokázat platnost následujících vztahů:

$$\frac{1}{M} \langle P^2 \rangle = M\omega^2 \langle Q^2 \rangle = \langle H(P, Q) \rangle = k_B T , \quad (42)$$

$$\langle \exp(cQ) \rangle = \exp\left(\frac{c^2}{2} \langle Q^2 \rangle\right) , \quad (43)$$

kde c je libovolná (i komplexní) konstanta.

A.2 Kvantový případ

Kvantovou analogií klasického hamiltoniánu (39) je [srv. (17)]

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2} \hat{Q}^2 = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) , \quad (44)$$

kde $\hat{n}$ je operátor počtu kvant. Kvantové statistické středování $\langle \dots \rangle$ je definováno pomocí

$$\langle \hat{f} \rangle = \frac{\text{Tr} [\exp(-\beta \hat{H}) \hat{f}]}{\text{Tr} [\exp(-\beta \hat{H})]} , \quad (45)$$

kde $\hat{f}$ je libovolný operátor a Tr značí stopu operátoru. Ze známého spektra hamiltoniánu (44) lze pomocí součtu nekonečné geometrické řady a pomocí viriálového teorému odvodit vztahy

$$\begin{aligned} \langle \hat{n} \rangle &= \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} , \\ \langle \hat{H} \rangle &= \frac{1}{M} \langle \hat{P}^2 \rangle = M\omega^2 \langle \hat{Q}^2 \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) . \end{aligned} \quad (46)$$

Pro $\hbar \rightarrow 0$ (klasická limita), nebo pro $T \rightarrow \infty$ (limita vysokých teplot) přejde kvantový výraz pro střední hodnotu hamiltoniánu v klasický (42). Dále lze dokázat platnost vztahu

$$\langle \exp(c\hat{Q}) \rangle = \exp\left(\frac{c^2}{2} \langle \hat{Q}^2 \rangle\right), \quad (47)$$

v naprosté analogii s klasickým vztahem (43).

A.3 Důkazy některých vztahů

• *Důkaz vztahu (47):*

Počítanou střední hodnotu lze vyjádřit ve tvaru

$$\langle \exp(c\hat{Q}) \rangle = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \langle n | \exp(c\hat{Q}) | n \rangle, \quad (48)$$

kde $n = 0, 1, \dots$ čísluje vlastní stavy $|n\rangle$ hamiltoniánu $\hat{H}$ (44) a $\mathcal{Z}$ značí příslušnou stavovou sumu, tj. $\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n = (1 - \lambda)^{-1}$, kde $\lambda = \exp(-\beta\hbar\omega)$. Zavedeme anihilační a kreační operátory

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} \left(\hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{M\omega} \right), \quad \hat{a}^+ = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} \left(\hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{M\omega} \right), \quad (49)$$

pomocí nichž přepíšeme exponenciálu v (48) na

$$\exp(c\hat{Q}) = \exp(\xi\hat{a} + \xi\hat{a}^+), \quad \xi = c\sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}}. \quad (50)$$

Další krok spočívá na obecné identitě platné pro dva operátory $\hat{A}$, $\hat{B}$, které oba komutují se svým komutátorem $[\hat{A}, \hat{B}]$:

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \exp(\hat{A}) \exp(\hat{B}) \exp(-[\hat{A}, \hat{B}]/2). \quad (51)$$

Její aplikace na $\hat{A} = \xi\hat{a}$, $\hat{B} = \xi\hat{a}^+$ při využití $[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1$ dává

$$\exp(\xi\hat{a} + \xi\hat{a}^+) = \exp(\xi\hat{a}) \exp(\xi\hat{a}^+) \exp(-\xi^2/2). \quad (52)$$

Pomocí relace $\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$ lze vyjádřit $\exp(\xi\hat{a}^+)|n\rangle$, což dá

$$\exp(\xi\hat{a}^+)|n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^m}{m!} (\hat{a}^+)^m |n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^m}{m!} \sqrt{\frac{(n+m)!}{n!}} |n+m\rangle, \quad (53)$$

a podobně

$$\langle n | \exp(\xi\hat{a}) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^m}{m!} \sqrt{\frac{(n+m)!}{n!}} \langle n+m|. \quad (54)$$

Z rovnic (50, 52, 53, 54) plyne maticový element v (48) ve tvaru

$$\begin{aligned}
\langle n | \exp(c\hat{Q}) | n \rangle &= \exp(-\xi^2/2) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{(m!)^2} \frac{(n+m)!}{n!} \\
&= \exp(-\xi^2/2) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{m!} \binom{n+m}{n} \\
&= \exp(-\xi^2/2) (-1)^n \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{m!} \binom{-m-1}{n} , \quad (55)
\end{aligned}$$

kde jsme využili obecnou vlastnost binomického koeficientu,

$$\binom{x}{n} \equiv \frac{x(x-1)\dots(x-n+1)}{n!} = (-1)^n \binom{n-x-1}{n} , \quad (56)$$

platnou pro všechna (i komplexní) x a pro celá nezáporná n [pro $n=0$ jsou oba binomické koeficienty v (56) rovny jedné pro všechna x]. Dosazení (55) do (48) vede na dvojnou sumu, která po záměně pořadí sčítání dává výraz

$$\begin{aligned}
\langle \exp(c\hat{Q}) \rangle &= \mathcal{Z}^{-1} \exp(-\xi^2/2) \sum_{n=0}^{\infty} (-\lambda)^n \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{m!} \binom{-m-1}{n} \\
&= (1-\lambda) \exp(-\xi^2/2) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-m-1}{n} (-\lambda)^n \\
&= (1-\lambda) \exp(-\xi^2/2) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{m!} (1-\lambda)^{-m-1} \\
&= \exp\left(\frac{\xi^2}{1-\lambda} - \frac{\xi^2}{2}\right) = \exp\left(\frac{\xi^2}{2} \frac{1+\lambda}{1-\lambda}\right) , \quad (57)
\end{aligned}$$

který je už ekvivalentní pravé straně dokazované rovnosti (47).

• *Důkaz vztahu (25):*

Zdefinujeme nejprve periodickou funkci času $\mathcal{D}(t)$ vztahem

$$\mathcal{D}(t) = \sum_{n,n'=0}^{\infty} \rho_n \langle n | \exp(iK\hat{q}) | n' \rangle \exp[i(n'-n)\omega t] \langle n' | \exp(-iK\hat{q}) | n \rangle , \quad (58)$$

kde $\rho_n \sim \exp(\beta E_n)$ jsou boltzmannovské pravděpodobnosti pro středování při teplotě T . Pak $\langle C_{nn}^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \rho_n C_{nn}^2$ je rovno konstantnímu členu ve Fourierově řadě funkce $\mathcal{D}(t)$. S definicí časově závislého operátoru $\hat{q}(t)$ podle Heisenbergovy reprezentace s hamiltoniánem $\hat{H}_{\text{osc}}$ (17),

$$\hat{q}(t) = \exp(i\hat{H}_{\text{osc}}t/\hbar) \hat{q} \exp(-i\hat{H}_{\text{osc}}t/\hbar) , \quad (59)$$

můžeme funkci $\mathcal{D}(t)$ přepsat do tvaru

$$\mathcal{D}(t) = \langle \exp[iK\hat{q}(-t/2)] \exp[-iK\hat{q}(t/2)] \rangle , \quad (60)$$

kde $\langle \dots \rangle$ značí kvantové statistické středování podle (45). Pro harmonický oscilátor platí explicitně

$$\begin{aligned}\hat{q}(t) &= \hat{q} \cos(\omega t) + \frac{\hat{p}}{M\omega} \sin(\omega t) , \\ \hat{q}(\pm t/2) &= \hat{q} \cos(\omega t/2) \pm \frac{\hat{p}}{M\omega} \sin(\omega t/2) ,\end{aligned}\quad (61)$$

ve shodě s klasickým časovým vývojem (1). Aplikace identity (51) na případ $\hat{A} = iK\hat{q}(-t/2)$, $\hat{B} = -iK\hat{q}(t/2)$ a využití (61) vedou na tvar

$$\mathcal{D}(t) = \left\langle \exp \left[-i \frac{2K\hat{p}}{M\omega} \sin(\omega t/2) \right] \right\rangle \exp \left[i \frac{K^2 \hbar}{2M\omega} \sin(\omega t) \right] . \quad (62)$$

Poslední středování lze provést pomocí vztahu (47) (platného i při záměně $\hat{Q} \rightarrow \hat{p}$) a s využitím (46). Po úpravách se získá výsledek

$$\begin{aligned}\mathcal{D}(t) &= \exp \left[-K^2 \frac{\hbar}{2M\omega} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right] \\ &\times \exp \left[K^2 \frac{\hbar}{2M\omega} \sinh^{-1} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \cos \left(i \frac{\beta \hbar \omega}{2} - \omega t \right) \right] .\end{aligned}\quad (63)$$

Fourierovu řadu periodické funkce $\mathcal{D}(t)$ lze nyní snadno dostat z rovnosti $\cos x = \sin(\frac{\pi}{2} - x)$ a z rozvoje (7). Konstantní člen v této Fourierově řadě pak dává vyjádření

$$\begin{aligned}\langle C_{nn}^2 \rangle &= \exp \left[-K^2 \frac{\hbar}{2M\omega} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right] \\ &\times J_0 \left[iK^2 \frac{\hbar}{2M\omega} \sinh^{-1} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right] ,\end{aligned}\quad (64)$$

které je už ekvivalentní dokazovanému vztahu (25).