



Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Спецкурсы

**«Физика ядерного гамма-резонанса
в твердом теле»
«Ядерный гамма-резонанс, как метод
исследования твердых тел»**

Русаков Вячеслав Серафимович

Москва – 2024

МАТЕРИАЛЫ К ГЛАВЕ III. ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕССБАУЭРОВСКИХ ЯДЕР

§1. Колебательный спектр ядра в твердом теле

1.1. Классическое рассмотрение. Нормальные колебания, частоты, координаты

1.2. Квантово-механическое описание. Колебательный спектр

§2. Вероятность эффекта Мессбауэра и колебательный спектр ядра

§3. Температурный сдвиг и колебательный спектр ядра

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.1. Произвольное твердое тело

4.2. Регулярный кристалл

4.3. Акустические и оптические ветви колебаний

4.4. Дебаевское приближение

4.5. Эйнштейновское приближение

§5. Вероятность эффекта и площадь мессбауэровского спектра

§6. Эффект насыщения

§1. Колебательный спектр ядра в твердом теле

1.1. Классическое рассмотрение. Нормальные колебания, частоты, координаты

При классическом описании произвольное **собственное** (свободное) **колебание линейной динамической системы** (атомов в твердом теле), состояние которой описывается системой линейных дифференциальных уравнений с постоянными параметрами, представляет собой суперпозицию нормальных колебаний (мод).

Нормальные колебания – собственные гармонические колебания.

Координаты атомов в твердом теле относительно их равновесного положения можно представить в виде (замена переменных $\{u_i(t)\} \rightarrow \{q_j(t)\}$):

$$u_i(t) = \sum_{j=1}^s \eta_{ij} q_j(t) = \sum_{j=1}^s \eta_{ij} a_j \cos(\omega_j t + \varphi_j) = \sum_{j=1}^s A_{ij} \cos(\omega_j t + \varphi_j), i, j = 1, 2, \dots, s.$$

$s = 3N -$ **число степеней свободы**, N – число атомов (ядер) в системе;

$\{q_j(t) = a_j \cos(\omega_j t + \varphi_j)\}$ – **нормальные координаты**, задающие состояние системы;

$\{a_j\}$ и $\{\varphi_j\}$ – амплитуды и начальные фазы, определяемые начальными условиями (выбор нач. условий – возбуждение колебаний всех элементов системы с одной норм. частотой ω_j);

$\{\omega_j\}$ и $\{\eta_{ij}\}$ – **нормальные частоты и спектр колебаний** (распределение координат атомов по нормальным частотам) – определяются параметрами системы.

Нормальные колебания полностью независимы друг от друга. Энергия от одной моды во времени (гораздо большем, чем периоды колебаний $t \gg T_j$) не переходит к другой. При этом отдельные части связанной системы обмениваются энергией. Система ведет себя как набор независимых гармонических осцилляторов с нормальными частотами.

Полная энергия движения системы (усредненная за $t \gg T_j$) представляется в виде суммы:

$E = \sum_{j=1}^s E_j$ (для разных гармонических функций среднее от квадрата суммы равно сумме средних квадратов).

§1. Колебательный спектр ядра в твердом теле

1.2. Квантово-механическое описание. Колебательный спектр

При квантово-механическом описании колебаний атомов в твердом теле в гармоническом приближении вводят в рассмотрение **нормальные** (обобщенные) **координаты** $\{q_j\}$ (путем замены переменных $\{u_i\} \rightarrow \{q_j\}$) таким образом, чтобы **гамильтониан** \hat{H} системы колеблющихся атомов распадался на сумму слагаемых – гамильтонианов независимых гармонических осцилляторов \hat{H}_j , соответствующих отдельным нормальным координатам:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^s \hat{H}_j, \quad \hat{H}_j = \hat{H}_j^k + \hat{H}_j^p = \frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \frac{m_j \omega_j^2 \hat{q}_j^2}{2}, \quad \hat{p}_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j}, \quad \hat{q}_j = q_j.$$

При этом **волновая функция** системы атомов ψ имеет мультипликативный вид:

$\psi = \prod_{j=1}^s \psi_j$ (ψ_j – решение стационарного уравнения Шредингера – $\hat{H}_j \psi_j = E \psi_j$), где ψ_j – волновая функция j -го ($j = 1, 2, 3, \dots, s$) независимого осциллятора с частотой ω_j .

Одномерный гармонический квантовый осциллятор

Полная энергия $E_n(\omega)$ одномерного гармонического квантового осциллятора с частотой ω квантуется и в состоянии с **квантовым числом** n ($= 0, 1, 2, 3, \dots$) равна:

$$E_n(\omega) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega.$$

При этом для совокупности осцилляторов (с частотами ω_j) $\{n_j\}$ – **числа заполнения**.

1.2. Квантово-механическое описание. Колебательный спектр

Кинетическая $E_n^k(\omega)$ и потенциальная $E_n^p(\omega)$ энергии одномерного гармонического квантового осциллятора с частотой ω в состоянии n равны:

$$E_n^k(\omega) = E_n^p(\omega) = \frac{1}{2} E_n(\omega) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega}{2},$$

а их средние значения, $E^k(\omega)$ и $E^p(\omega)$, по всем возможным состояниям n , которые с некоторой вероятностью принимает осциллятор в макроскопическом состоянии системы атомов — твердого тела (например, в состоянии термодинамического равновесия):

$$E^p(\omega) = E^k(\omega) = \left\langle E_n^{k,p}(\omega) \right\rangle = \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Рассмотрим гармонический квантовый осциллятор в твердом теле как **каноническую систему**, т.е. квантовомеханическую систему, находящуюся в термодинамическом равновесии с термостатом при температуре T , и запишем для нее вероятность находиться в состоянии n . Воспользуемся для этого случая **каноническим распределением Гиббса**:

$$P_n = P(E_n) = \frac{e^{-\frac{E_n(\omega)}{k_B T}}}{Z},$$

где $Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n(\omega)}{k_B T}}$ — **статистическая сумма** ($\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1$).

1.2. Квантово-механическое описание. Колебательный спектр

В результате (с учетом $E_n(\omega) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$ и известной формулы для суммы $S = \frac{a_0}{(1-q)}$ бесконечной геометрической прогрессии $\{a_i\} = \{a_0 q^i\}$, где $i = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ и знаменатель прогрессии $q < 1$) для среднего значения числа заполнения получим **формулу Планка**:

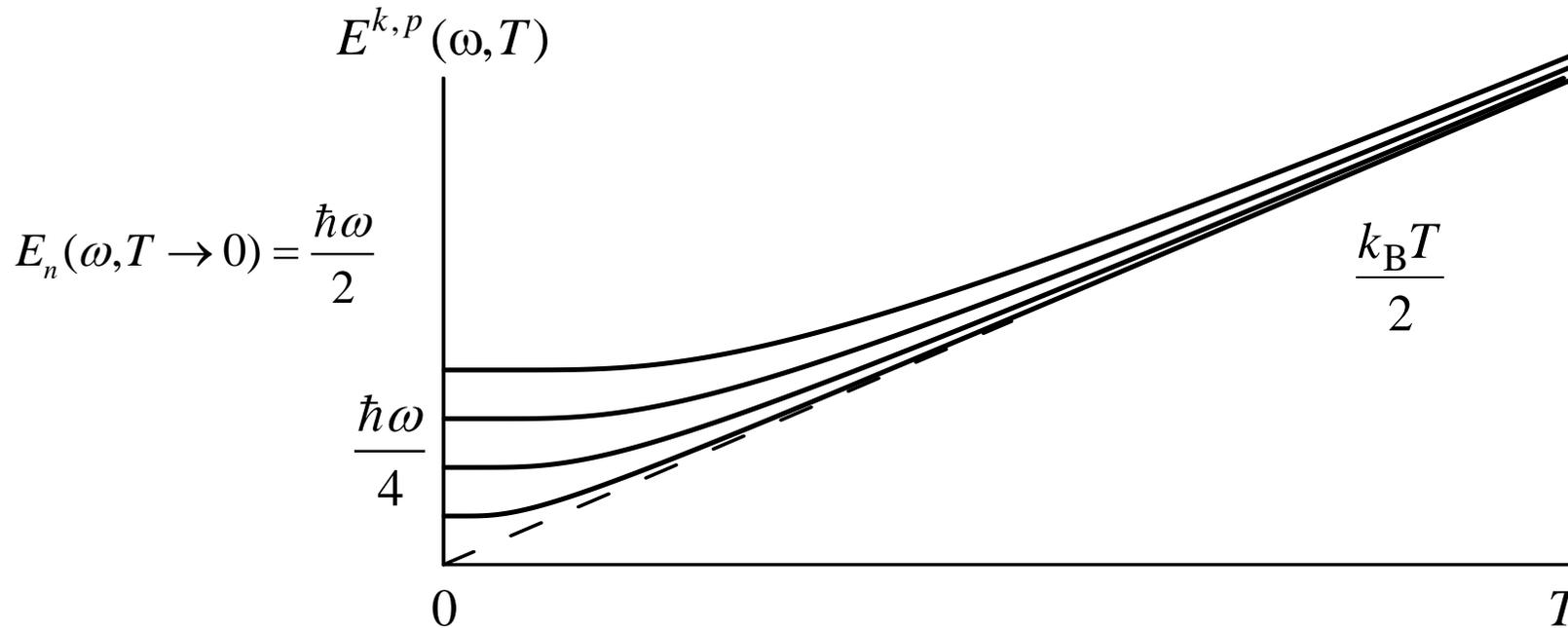
$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} n P_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{E_n(\omega)}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n(\omega)}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T} n}}{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T} n}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}} = -\frac{\partial S(\beta)}{\partial \beta} = \frac{e^{-\beta}}{(1-e^{-\beta})^2} = \frac{e^{-\beta}}{1-e^{-\beta}} = \\ &= \frac{1}{e^{\beta} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \Rightarrow \langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \end{aligned}$$

Здесь $\beta \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ и $S(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} = \frac{1}{1-e^{-\beta}}$.

1.2. Квантово-механическое описание. Колебательный спектр

В результате, для средних значений кинетической и потенциальной энергий осциллятора с частотой ω будем иметь (см. рис.):

$$E^k(\omega) = E^p(\omega) = \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{2} = \left(\frac{1}{e^\beta - 1} + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{\hbar\omega}{4} \cdot \frac{e^\beta + 1}{e^\beta - 1} = \frac{\hbar\omega}{4} \operatorname{cth} \left(\frac{\beta}{2} \right) = \frac{\hbar\omega}{4} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right).$$



Зависимость средних значений кинетической и потенциальной энергий осциллятора от температуры.

Гиперболический котангенс: $\operatorname{cth}(\alpha) \equiv \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}}$; $\operatorname{cth}(\alpha) \xrightarrow{\alpha \rightarrow 0} \frac{1 + \alpha + 1 - \alpha}{1 + \alpha - 1 + \alpha} = \frac{1}{\alpha} = \frac{2k_B T}{\hbar\omega}$, $\operatorname{cth}(\alpha) \xrightarrow{\alpha \rightarrow \infty} 1$.

1.2. Квантово-механическое описание. Колебательный спектр

С другой стороны, кинетическая энергия одномерного осциллятора с частотой ω может быть выражена через массу m и скорость v теплового движения атомов:

$$E^k(\omega) = \left\langle \frac{m(v_\omega^j)^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \langle (v_\omega^j)^2 \rangle = \frac{\hbar\omega}{4} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right),$$

где $\langle (v_\omega^j)^2 \rangle$ – среднее (по времени или по ансамблю одинаковых осцилляторов) значение квадрата скорости теплового движения атома с частотой ω и поляризацией j (в направлении, задаваемом единичным вектором \mathbf{j}) (одномерный осциллятор). Таким образом:

$$\langle (v_\omega^j)^2 \rangle = \frac{\hbar\omega}{2m} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right).$$

Если учесть, что в гармоническом приближении

$$\langle (v_\omega^j)^2 \rangle = \omega^2 \langle (u_\omega^j)^2 \rangle,$$

где $\langle (u_\omega^j)^2 \rangle$ – среднее значение квадрата смещения атома с частотой ω и поляризацией j , то:

$$\langle (u_\omega^j)^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right).$$

1.2. Квантово-механическое описание. Колебательный спектр

Теперь сделаем дополнительное усреднение по всем нормальным частотам колебания атома (по ансамблю различных одномерных осцилляторов) в твердом теле:

$$\langle (v^j)^2 \rangle = \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega}{2m} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g^j(\omega) d\omega,$$
$$\langle (u^j)^2 \rangle = \int_0^{\infty} \frac{\hbar}{2m\omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g^j(\omega) d\omega.$$

Здесь $g^j(\omega)$ – плотность вероятности распределения (нормальных) частот колебания атома (ядра) вдоль направления \mathbf{j} , или **колебательный спектр атома вдоль направления \mathbf{j}** .

При этом $\int_0^{\infty} g^j(\omega) d\omega = 1$.

Подынтегральные выражения в полученных формулах являются **спектральными плотностями квадрата скорости и смещения атома вдоль направления \mathbf{j}** соответственно.

Примечание:

Поскольку энергия отдачи R и упругая энергия $\hbar \omega_{\text{упр}}$ гораздо меньше энергии связи электрона в атоме E_e : $R \cong 2 \cdot 10^{-3}$ эВ, $\hbar \omega_{\text{упр}} \cong 4 \cdot 10^{-2}$ эВ $\ll E_e = 1 \div 10$ эВ, то в процессе испускания и поглощения, а также колебаний ядро и атом ведут себя как единое целое.

Колебательные спектры ядра и атома совпадают !!!

§2. Вероятность эффекта Мессбауэра и колебательный спектр ядра

Вероятность эффекта в гармоническом приближении для t -ого ядра в кристалле ($t = 1, \dots, r$, где r – число атомов в элементарной ячейке) при излучении вдоль направления $\boldsymbol{\gamma} \equiv \mathbf{k}_\gamma / k_\gamma$ с учетом теплового смещения атома из положения равновесия $\mathbf{u}_t = \sum_j u_t^j \mathbf{j}$ ($j = x, y, z$) можно представить в виде:

$$f_t^\gamma = e^{-2W_t^\gamma}, \quad 2W_t^\gamma = \left\langle (\mathbf{k}_\gamma \cdot \mathbf{u}_t)^2 \right\rangle = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \sum_j (\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{j})^2 \langle (u_t^j)^2 \rangle; \quad \langle (u_t^j)^2 \rangle = \int_0^\infty \frac{\hbar}{2m_t \omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g_t^j(\omega) d\omega.$$

Здесь $g_t^j(\omega)$ – колебательный спектр t -го ядра (атома) вдоль направления \mathbf{j} , а в качестве осей координат $\{\mathbf{j}\}$ выбраны главные оси симметричного тензора смещений $\{u_t^i u_t^j\}$ ($u_t^i u_t^j = 0$, при $i \neq j$), которые совпадают с кристаллографическими осями при симметрии кристалла не ниже ромбической ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

В гармоническом приближении получим:

$$2W_t^\gamma = R_t \sum_j (\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{j})^2 \int_0^\infty \frac{1}{\hbar \omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g_t^j(\omega) d\omega = R_t \int_0^\infty \frac{1}{\hbar \omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g_t^\gamma(\omega) d\omega = \sum_j (\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{j})^2 2W_t^j.$$

Здесь $g_t^\gamma(\omega) = \sum_j (\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{j})^2 g_t^j(\omega)$ – колебательный спектр t -го ядра (атома) вдоль направления $\boldsymbol{\gamma}$ (заметим, что $\int_0^\infty g_t^\gamma(\omega) d\omega = 1$, поскольку $\sum_j (\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{j})^2 = 1$).

$$R_t = \frac{E_0^2}{2m_t c^2} - \text{энергия отдачи свободного ядра} \left(\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{cT} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{\omega}{c} = \frac{E_0}{\hbar c} \right).$$

§2. Вероятность эффекта Мессбауэра и колебательный спектр ядра

Для монокристалла зависимость вероятности эффекта от направляющих косинусов $\gamma = (\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma)$ волнового вектора \mathbf{k}_γ в выбранной декартовой системе координат:

$$f_t^\gamma = e^{-\sum_j (\gamma \cdot \mathbf{j})^2 2W_t^j} = e^{-2W_t^x \cos^2 \alpha} \cdot e^{-2W_t^y \cos^2 \beta} \cdot e^{-2W_t^z \cos^2 \gamma} = (f_t^x)^{\cos^2 \alpha} \cdot (f_t^y)^{\cos^2 \beta} \cdot (f_t^z)^{\cos^2 \gamma}.$$

Для поликристаллического образца необходимо провести усреднение показателя экспоненты $2W_t^\gamma$ по телесному углу Ω :

$$\underline{2W_t} = \langle 2W_t^\gamma \rangle_\Omega = R_t \int_0^\infty \frac{1}{\hbar \omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \left\langle \sum_j (\gamma \cdot \mathbf{j})^2 g_t^j(\omega) \right\rangle_\Omega d\omega = R_t \int_0^\infty \frac{1}{\hbar \omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g_t(\omega) d\omega$$

где $g_t(\omega)$ – **колебательный спектр t -го ядра (атома)**, который с учетом

$$\langle (\dots) \rangle_\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} (\dots) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\dots) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \text{ и } \gamma = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta)$$

равен:

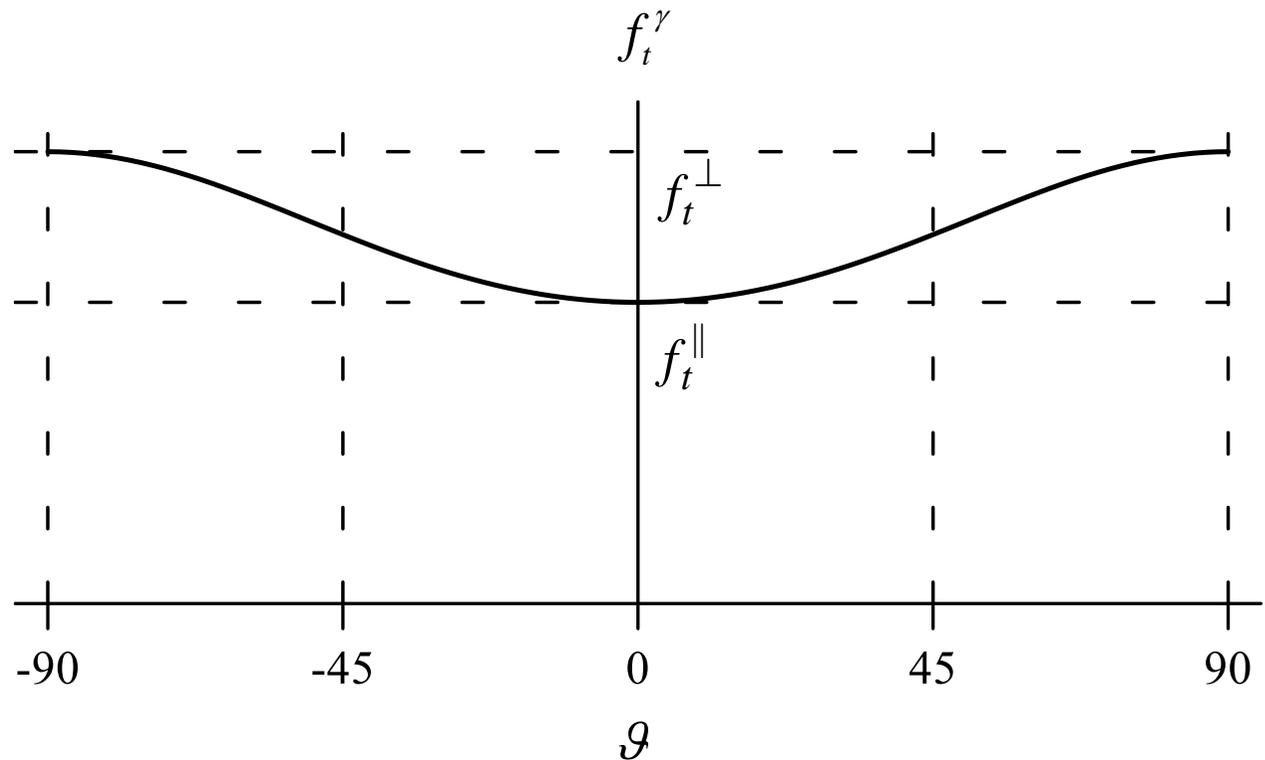
$$\begin{aligned} \underline{g_t(\omega)} &\equiv \left\langle \sum_j (\gamma \cdot \mathbf{j})^2 g_t^j(\omega) \right\rangle_\Omega = \sum_j \left\langle (\gamma \cdot \mathbf{j})^2 \right\rangle_\Omega g_t^j(\omega) = \\ &= \left\langle \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \right\rangle_\Omega g_t^x(\omega) + \left\langle \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \right\rangle_\Omega g_t^y(\omega) + \left\langle \cos^2 \vartheta \right\rangle_\Omega g_t^z(\omega) = \underline{\frac{1}{3} \sum_j g_t^j(\omega)}. \end{aligned}$$

§2. Вероятность эффекта Мессбауэра и колебательный спектр ядра

Рассмотрим частный случай осевой симметрии динамических свойств атома. Направим ось Z вдоль оси симметрии. В сферической системе координат, введя полярный ϑ и азимутальный φ углы, запишем $\gamma = (\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma) = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta)$.

Так как $f_t^x = f_t^y \equiv f_t^\perp$, $f_t^z \equiv f_t^\parallel$, то (см. рис.):

$$f_t^\gamma = \left(f_t^\perp\right)^{\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi} \cdot \left(f_t^\perp\right)^{\sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi} \cdot \left(f_t^\parallel\right)^{\cos^2 \vartheta} = \left(f_t^\perp\right)^{\sin^2 \vartheta} \cdot \left(f_t^\parallel\right)^{\cos^2 \vartheta} = f_t^\parallel \left(\frac{f_t^\perp}{f_t^\parallel}\right)^{\sin^2 \vartheta}.$$



Зависимость вероятности эффекта Мессбауэра f_t^γ от угла вылета (прилета) γ -кванта.

§3. Температурный сдвиг и колебательный спектр ядра

Учтем релятивистский эффект изменения массы ядра из-за уменьшения его энергии на E_0 при переходе из возбужденного состояния в основное без потери энергии на отдачу:

$$mc^2 = E, \quad \delta mc^2 = \delta E = -E_0, \quad \delta m = -\frac{E_0}{c^2}.$$

Изменение кинетической энергии ядра E^k при испускании γ -кванта без отдачи ядра ($P = \text{const}$) и релятивистском изменении массы (v – скорость тепловых колебаний атома):

$$\delta E^k = \delta \left(\frac{P^2}{2m} \right) = -\frac{P^2}{2m^2} \delta m = \frac{P^2}{2m^2} \cdot \frac{E_0}{c^2} = \frac{E_0}{2c^2} v^2,$$

Следовательно, изменение энергии γ -кванта при этом равно:

$$\delta E_\gamma = -\delta E^k = -\frac{E_0}{2c^2} v^2.$$

В среднем за время излучения ($\tau \sim 10^{-7} \text{ с} \gg \tau_T \sim 10^{-12} \text{ с}$): $\langle \delta E_\gamma \rangle = -\frac{E_0}{2c^2} \langle v^2 \rangle$.

Следовательно, мессбауэровский спектр будет испытывать так называемый **температурный сдвиг** δ_T мессбауэровского спектра вдоль шкалы доплеровских скоростей:

$$\delta_T = \frac{c}{E_0} \langle \delta E_\gamma \rangle = -\frac{1}{2c} \langle v^2 \rangle.$$

§3. Температурный сдвиг и колебательный спектр ядра

Температурный сдвиг мессбауэровского спектра для t -го атома:

$$\delta_{T,t} = -\frac{1}{2c} \langle v_t^2 \rangle = -\frac{1}{2c} \sum_j \langle (v_t^j)^2 \rangle = -\frac{1}{2c} \sum_j \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{2m_t} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g_t^j(\omega) d\omega,$$

$$\delta_{T,t} = -\frac{3}{4m_t c} \int_0^\infty \hbar\omega \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g_t(\omega) d\omega; \quad g_t(\omega) - \text{колебательный спектр } t\text{-го ядра (атома)}.$$

Среднее значение полной внутренней энергии тела E (на элементарную ячейку из r ат.):

$$\langle E \rangle = \sum_{t=1}^r \sum_{j=1}^3 2 \langle E_t^{k,j} \rangle = \sum_{t=1}^r \sum_{j=1}^3 m_t \langle (v_t^j)^2 \rangle = \sum_{t=1}^r \sum_{j=1}^3 \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g_t^j(\omega) d\omega = \frac{3r}{2} \int_0^\infty \hbar\omega \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega.$$

Фононный спектр кристалла: $g(\omega) \equiv \frac{1}{3r} \sum_{t=1}^r \sum_{j=1}^3 g_t^j(\omega) = \frac{1}{r} \sum_{t=1}^r g_t(\omega)$ ($\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 1$).

Теплоемкость кристалла (на элементарную ячейку) при постоянном объеме:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3r}{4k_B T^2} \int_0^\infty (\hbar\omega)^2 \operatorname{sh}^{-2} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega; \quad (\operatorname{th}(\alpha) \equiv \frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{e^\alpha + e^{-\alpha}}, \operatorname{sh}(\alpha) \equiv \frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{2}).$$

Оценка величины температурного сдвига δ_T :

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T; \quad \delta_T = -\frac{1}{2c} \langle v^2 \rangle = -\frac{3k_B T}{2cm} \cong -\frac{3 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 57 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}} \cong -0.2 \text{ мм/с}.$$

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.1. Произвольное твердое тело

Разложим потенциальную энергию твердого тела $V(\{\mathbf{u}_k\})$, состоящего из N атомов ($k = 1, 2, \dots, N$), в ряд по координатам $\{u_k^j\}$ смещений $\{\mathbf{u}_k\}$ его атомов из положения равновесия вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений $j = 1, 2, 3$ (X, Y, Z):

$$V(\{\mathbf{u}_k\}) = V_0 + \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial u_k^j} \right)_0 u_k^j + \frac{1}{2} \sum_{k,k'=1}^N \sum_{j,j'=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_k^j \partial u_{k'}^{j'}} \right)_0 u_k^j u_{k'}^{j'} + \dots = V_0 + V_1(\{\mathbf{u}_k\}) + V_2(\{\mathbf{u}_k\}) + \dots$$

Здесь: \mathbf{u}_k – смещение k -го атома из положения равновесия (в результате тепловых колебаний);

$V_0 \equiv V(\{\mathbf{u}_k = 0\}) = 0$ – нормировка потенциальной энергии;

$V_1(\{\mathbf{u}_k\}) = 0$, $V_2(\{\mathbf{u}_k\}) > 0$ – условие устойчивого равновесия.

В гармоническом приближении:

$$V(\{\mathbf{u}_k\}) \cong \frac{1}{2} \sum_{k,k'=1}^N \sum_{j,j'=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_k^j \partial u_{k'}^{j'}} \right)_0 u_k^j u_{k'}^{j'} = \frac{1}{2} \sum_{k,k'=1}^N \sum_{j,j'=1}^3 G_{kk'}^{jj'} u_k^j u_{k'}^{j'}.$$

Здесь $G_{kk'}^{jj'}$ – силовая матрица $3N \times 3N$ симметрична и вещественна – эрмитова ($a_{ij} = a_{ji}^*$).

Уравнения движения атомов в твердом теле в проекциях на оси координат j
($3N$ дифференциальных уравнений с вещественными коэффициентами):

$$m_k \ddot{u}_k^j(t) = F_k^j(t) = - \frac{\partial V(t)}{\partial u_k^j} = - \sum_{k'=1}^N \sum_{j'=1}^3 G_{kk'}^{jj'} u_{k'}^{j'}(t), \text{ где } m_k \text{ – масса } k\text{-го атома.}$$

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.1. Произвольное твердое тело

Ищем решение системы $3N$ линейных дифференциальных уравнений с веществ. коэфф. в виде **гармонических колебаний** с частотой ω , представленных в комплексной форме:

$$\underline{u_k^j(t) = u_k^j e^{i\omega t}},$$

где u_k^j – **комплексная амплитуда колебаний k -го атома в направлении j** . Тогда получим систему $3N$ не зависящих от времени линейных однородных уравнений для этих амплитуд:

$$\omega^2 m_k u_k^j = \sum_{k'=1}^N \sum_{j'=1}^3 G_{kk'}^{jj'} u_{k'}^{j'},$$

$$\underline{\sum_{k'=1}^N \sum_{j'=1}^3 (G_{kk'}^{jj'} - \delta_{kk'} \delta^{jj'} \omega^2 m_k) u_{k'}^{j'} = 0.}$$

Эта система $3N$ линейных однородных уравнений для ω^2 справедлива для любого твердого тела. Решение системы будет нетривиальным, если равен нулю определитель ее матрицы:

$$\boxed{|G_{kk'}^{jj'} - \delta_{kk'} \delta^{jj'} \omega^2 m_k| = 0.}$$

Так как силовая матрица $G_{kk'}^{jj'}$ эрмитова, то ее собственные значения вещественны. Если привести эту матрицу к диагональному виду, то получим на диагонали вещественные положительные значения $\omega_\alpha^2 m_k$, где $\alpha = 1, 2, \dots, 3N$ – номер решения.

Полученный в результате решения набор из $3N$ значений частот $\{\omega_\alpha\}$ является набором частот собственных гармонических колебаний – **нормальных частот**.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.2. Регулярный кристалл

В этом случае существует **трансляционная симметрия в расположении атомов**, и каждый атом характеризуется вместо одного ($k = 1, 2, \dots, N$) двумя индексами:

$l = 1, 2, \dots, n$ – номером элементарной ячейки (всего n элементарных ячеек),

$t = 1, 2, \dots, r$ – номером атома в ячейке (всего r атомов в ячейке, при этом $N = nr$).

Уравнения движения атомов в регулярном кристалле в гармоническом приближении для комплексных амплитуд колебаний u_{tl}^j t -го атома в l -ой эл. яч. в направлении j имеют вид:

$$\omega^2 m_k u_k^j = \sum_{k'=1}^N \sum_{j'=1}^3 G_{kk'}^{jj'} u_{k'}^{j'} \Rightarrow \omega^2 m_t u_{tl}^j = \sum_{t'=1}^r \sum_{l'=1}^n \sum_{j'=1}^3 G_{tlt'l'}^{jj'} u_{t'l'}^{j'}.$$

Вследствие трансляционной симметрии кристалла силовая матрица $G_{tlt'l'}^{jj'}$ зависит только от относительного расположения элементарных ячеек в решетке кристалла.

Зададим положение элементарной ячейки с номером l вектором l , тогда вектор $h \equiv l' - l$ будет определять относительное положение ячеек с номерами l' и l :

$$G_{tlt'l'}^{jj'} = G_{tt'}^{jj'}(l' - l) = G_{tt'}^{jj'}(h).$$

Будем искать решение (комплексную амплитуду колебаний) в виде упругих **плоских волн**:

$$u_{tl}^j = u_t^j e^{-iq \cdot l},$$

где q – **волновой вектор плоской волны** ($|q| \equiv q = 2\pi/\lambda$; $\lambda = 2\pi/q$ – длина волны),

u_t^j – **комплексная амплитуда колебаний t -го атома в направлении j , одинаковая в различных элементарных ячейках** (не зависит от l), $q \cdot l$ – набег фазы в плоской волне.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.2. Регулярный кристалл

В случае упругих плоских волн уравнения движения атомов в кристалле примут вид:

$$\omega^2 m_t u_{tl}^j = \sum_{t'=1}^r \sum_{l'=1}^n \sum_{j'=1}^3 G_{tt'l'}^{jj'} u_{t'l'}^{j'} \Rightarrow \omega^2 m_t u_t^j e^{-iq \cdot l} = \sum_{t'=1}^r \sum_{l'=1}^n \sum_{j'=1}^3 G_{tt'l'}^{jj'} u_{t'}^{j'} e^{-iq \cdot l'}$$

$$\omega^2 m_t u_t^j = \sum_{t'=1}^r \sum_{l'=1}^n \sum_{j'=1}^3 G_{tt'}^{jj'} (l' - l) u_{t'}^{j'} e^{-iq \cdot (l' - l)} = \sum_{t'=1}^r \sum_{h=1}^n \sum_{j'=1}^3 G_{tt'}^{jj'} (\mathbf{h}) u_{t'}^{j'} e^{-iq \cdot \mathbf{h}} = \sum_{t'=1}^r \sum_{j'=1}^3 \sum_h G_{tt'}^{jj'} (\mathbf{h}) e^{-iq \cdot \mathbf{h}} u_{t'}^{j'}$$

Так как в уравнение входит только разность векторов $\mathbf{h} \equiv \mathbf{l}' - \mathbf{l}$, то всегда можно перейти от суммирования по l' к суммированию по \mathbf{h} ($h = 1, 2, \dots, n$; см. формулу), т.е. можно ввести в рассмотрение **комплексную силовую матрицу для заданного волнового вектора \mathbf{q}** :

$$G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_h G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{h}) e^{-iq \cdot \mathbf{h}}$$

Эта силовая матрица порядка $3r$ ($h = 1, 2, \dots, n$; $t = 1, 2, \dots, r$) не зависит от номера элементарной ячейки так же, как и амплитуда колебаний t -го атома вдоль направления $j - u_t^j$, а зависит от волнового вектора плоской волны \mathbf{q} , номеров атомов t и t' в элементарной ячейке и направлений смещений этих атомов вдоль направлений j и j' .

Так как силовая матрица $G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{h}) = G_{t't}^{j'j}(-\mathbf{h})$ симметрична ($jtl \leftrightarrow j't'l'$) и вещественна (т.е. эрмитова), то для комплексной силовой матрицы для заданного волнового вектора \mathbf{q} :

$$\left(G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{q}) \right)^* = \sum_h G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{h}) e^{iq \cdot \mathbf{h}} = \sum_h G_{t't}^{j'j}(-\mathbf{h}) e^{-iq \cdot (-\mathbf{h})} = G_{t't}^{j'j}(\mathbf{q}),$$

т.е. матрица $G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{q})$ также **эрмитова**, а значит, имеет вещественные собственные значения.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.2. Регулярный кристалл

В итоге, получим систему уравнений порядка $3r$ для комплексных амплитуд $u_t^{j'}$ колебаний атома t' в направлении j' для волны с заданным волновым вектором \mathbf{q} :

$$\omega^2 m_t u_t^{j'} = \sum_{t'=1}^r \sum_{j'=1}^3 G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{q}) u_{t'}^{j'}, \quad \sum_{t'=1}^r \sum_{j'=1}^3 \left(G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{q}) - \delta_{tt'} \delta^{jj'} \omega^2 m_t \right) u_{t'}^{j'} = 0.$$

Нетривиальное решение системы уравнений для комплексной амплитуды $u_t^{j'}$ при волновом векторе \mathbf{q} получится при равенстве нулю определителя матрицы порядка $3r$ ($\ll 3N$!!!):

$$\left| G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{q}) - \delta_{tt'} \delta^{jj'} \omega^2 m_t \right| = 0.$$

Это и есть уравнение для определения квадрата частот нормальных колебаний $\omega^2(\mathbf{q})$ при заданном волновом векторе \mathbf{q} в любом периодическом кристалле.

Поскольку квадрат частоты зависит кроме волнового вектора \mathbf{q} от номера решения $\alpha = 1, 2, 3, \dots, 3r - \omega_\alpha^2(\mathbf{q})$, то говорят о ветвях колебаний.

Ветвь колебания – это конкретная дисперсионная зависимость частоты колебания ω от волнового вектора $\mathbf{q} - \omega_\alpha^2(\mathbf{q})$ или $\omega_\alpha(\mathbf{q})$, которая соответствует определенному номеру α решения уравнения движения.

Данному волновому вектору \mathbf{q} (данной длине волны и направлению ее распространения) соответствует в кристалле в общем случае $3r$ различных нормальных колебаний с частотами $\omega_\alpha(\mathbf{q})$, число которых равно числу степеней свободы атомов в элементарной ячейке и числу ветвей колебаний – $3r$.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.2. Регулярный кристалл

Определим, какие и сколько значений может принимать волновой вектор \mathbf{q} . В случае трансляционной симметрии волновые векторы \mathbf{q} и $\mathbf{q} + 2\pi\mathbf{g}$ физически эквивалентны! Здесь $\mathbf{g} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$ – произвольный вектор обратной решетки ($n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) с тройкой базисных векторов $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ и \mathbf{b}_3 обратной решетки:

$$\mathbf{b}_1 \equiv \frac{1}{v}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3], \mathbf{b}_2 \equiv \frac{1}{v}[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1], \mathbf{b}_3 \equiv \frac{1}{v}[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2],$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – тройка базисных векторов пространственной (прямой) решетки и $v \equiv (\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])$ – объем элементарной ячейки.

Действительно, поскольку для вектора $\mathbf{l} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$ ($m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), задающего положение элементарной ячейки, $\mathbf{g} \cdot \mathbf{l} = n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3$ и $e^{-i2\pi\mathbf{g} \cdot \mathbf{l}} = 1$, то для комплексной амплитуды колебаний u_{tl}^j и комплексной силовой матрицы $G_{tt'}^{jj'}$ получим:

$$\begin{aligned} \underline{u_{tl}^j(\mathbf{q} + 2\pi\mathbf{g})} &= u_t^j e^{-i(\mathbf{q} + 2\pi\mathbf{g}) \cdot \mathbf{l}} = u_t^j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} e^{-i2\pi\mathbf{g} \cdot \mathbf{l}} = u_t^j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} = \underline{u_{tl}^j(\mathbf{q})}, \\ \underline{G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{q} + 2\pi\mathbf{g})} &= \sum_{\mathbf{h}} G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{h}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}} e^{-i2\pi\mathbf{g} \cdot \mathbf{h}} = \sum_{\mathbf{h}} G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{h}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}} = \underline{G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{q})}, \quad \underline{\omega_\alpha^2(\mathbf{q} + 2\pi\mathbf{g})} = \underline{\omega_\alpha^2(\mathbf{q})}. \end{aligned}$$

Волновые векторы \mathbf{q} и $\mathbf{q} + 2\pi\mathbf{g}$ определяют одинаковые значения для комплексной амплитуды u_{tl}^j , силовой матрицы $G_{tt'}^{jj'}$ и, следовательно, для квадрата нормальных частот ω_α^2 !

§4. Динамика атомов в твердом теле

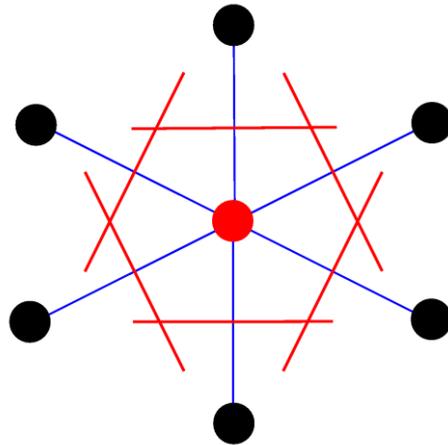
4.2. Регулярный кристалл

Все физически неэквивалентные волновые векторы q лежат внутри зоны Бриллюэна – ячейки Вигнера-Зейца, построенной на векторах обратной решетки:

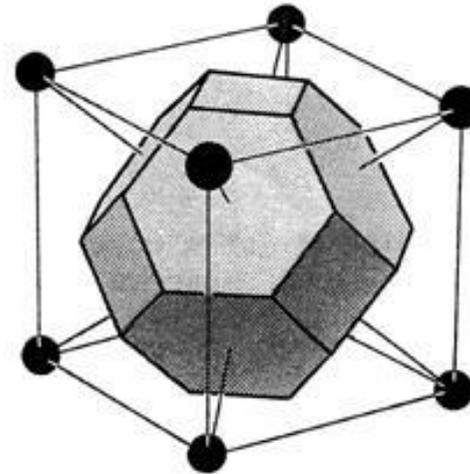
$$2\pi b_1, 2\pi b_2 \text{ и } 2\pi b_3.$$

Объем зоны Бриллюэна: $V_B = (2\pi)^3 (b_1 [b_2 b_3]) = (2\pi)^3 / \nu$ (ν – объем элементарной ячейки).

Ячейка Вигнера-Зейца – область пространства, ограниченная плоскостями, проходящими через середину векторов трансляций и перпендикулярными этим векторам.



Ячейка Вигнера-Зейтца для 2-мерной решётки.



Ячейка Вигнера-Зейтца для объёмно-центрированной кубической решетки.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.2. Регулярный кристалл

Кроме того, квадрат частоты является четной функцией волнового вектора (взять комплексное сопряжение от обеих частей уравнений движения и заменить \mathbf{q} на $-\mathbf{q}$):

$$\begin{aligned} \left(\omega^2(\mathbf{q}) m_t u_t^j \right)^* &= \left(\sum_{t'=1}^r \sum_{j'=1}^3 G_{tt'}^{jj'}(\mathbf{q}) u_{t'}^{j'} \right)^* \Rightarrow \omega^2(\mathbf{q}) m_t \left(u_t^j \right)^* = \sum_{t'=1}^r \sum_{j'=1}^3 G_{tt'}^{jj'}(-\mathbf{q}) \left(u_{t'}^{j'} \right)^* = \omega^2(-\mathbf{q}) m_t \left(u_t^j \right)^* \\ &\Rightarrow \underline{\omega_\alpha^2(-\mathbf{q})} = \underline{\omega_\alpha^2(\mathbf{q})}. \end{aligned}$$

В случае достаточно большого кристалла ($L_i \gg \lambda$) истинные граничные условия на поверхности кристалла не играют роли. Учет истинных граничных условий – это поверхностный эффект по отношению к объемному (существуют поверхностные волны, которые затухают вглубь кристалла). Всегда можно выбрать такие граничные условия, которые удобны.

Выберем **периодические граничные условия**, то есть принудительно заставим атомы, расположенные на противоположных гранях кристалла, иметь одинаковые смещения:

$$u_{tl}^j(\mathbf{L}_i) = u_t^j e^{-iq \cdot \mathbf{L}_i} = u_{tl}^j(0) = u_t^j \Rightarrow e^{-iq \cdot \mathbf{L}_i} = \underline{e^{-iq_i \cdot L_i} = 1},$$

где $\mathbf{L}_i = L_i \mathbf{i}$ ($\mathbf{i} = \mathbf{i}_x, \mathbf{i}_y, \mathbf{i}_z$); $L_i = L_x, L_y, L_z$ – линейные размеры кристалла. Следовательно:

$$q_i L_i = 2\pi n_i \quad (n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad \text{и} \quad \underline{\Delta q_i} = \frac{2\pi}{L_i} \Delta n_i = \underline{\frac{2\pi}{L_i}}.$$

Как видим, при выбранных периодических граничных условиях: **проекции волнового вектора принимают эквидистантные дискретные значения, равномерно заполняя пространство волновых векторов** (обратное пространство кристалла).

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.2. Регулярный кристалл

На каждое волновое состояние приходится в обратном пространстве кристалла объем $\Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z = 2\pi / L_x \cdot 2\pi / L_y \cdot 2\pi / L_z = (2\pi)^3 / V$, где V – объем кристалла.

Волновые векторы \mathbf{q} равномерно заполняют зону Бриллюэна с объемом $V_B = (2\pi)^3 / v$.

Полное число состояний с физически различными волновыми векторами \mathbf{q} равно числу элементарных ячеек в кристалле:

$$\frac{V_B}{(2\pi)^3 / V} = \frac{(2\pi)^3 / v}{(2\pi)^3 / V} = n.$$

При заданном волновом векторе \mathbf{q} для комплексных амплитуд u_t^j получается система из $3r$ уравнений. Нетривиальные решения $u_t^j(\mathbf{q})$ существуют при определенных дисперсионных зависимостях – зависимостях нормальных частот от волнового вектора (ветвей колебаний): $\omega_\alpha = \omega_\alpha(\mathbf{q})$, $\alpha = 1, 2, 3, \dots, 3r$; при этом $\omega_\alpha(-\mathbf{q}) = \omega_\alpha(\mathbf{q})$.

Существует всего $3r$ в общем случае различных ветвей колебаний с n возможными значениями вектора \mathbf{q} , полное число физически разных колебательных состояний (упругих волн с нормальными частотами) равно полному числу степеней свободы кристалла – $3rn = 3N$.

В решетке кристалла, имеющего более одного атома в элементарной ячейке, существуют так называемые акустические и оптические ветви колебаний.

Рассмотрим свойства упругих волн при $|\mathbf{q}| \equiv q \rightarrow 0$ ($\lambda \gg \{a_i\}$). Возможны два случая.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.3. Акустические и оптические ветви колебаний

1. **Случай акустических колебаний** – $\omega_\alpha(\mathbf{q}) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 0$.

Акустические колебания соответствуют совместному одинаковому смещению всех r атомов элементарной ячейки как целого (с одной фазой при $\lambda \gg \{a_i\}$).

Центры масс элементарных ячеек в акустической волне смещаются.

Спектр акустических колебаний простирается от нуля до некоторой максимальной частоты ω_m , которая соответствует минимальной длине волны распространяющихся в твердом теле акустических колебаний, определяемой дискретностью среды – $\lambda_{\min} \sim \{a_i\}$.

Число акустических ветвей колебаний равно трем (одна продольная и две поперечных волны), поскольку независимые смещения атомов в элементарной ячейке могут происходить по трем направлениям (с различной поляризацией упругой волны при одном волновом векторе \mathbf{q}).

При малом волновом векторе $\mathbf{q} = q\mathbf{j}$ вдоль направления j для каждой из ветвей акустических колебаний α можно записать: $\omega_\alpha(\mathbf{q} \rightarrow 0) = c_\alpha^j q$.

Фазовая скорость волны конечна и в общем случае анизотропного кристалла зависит от направления распространения волны: $\frac{\omega_\alpha(\mathbf{q})}{q} \xrightarrow{q \rightarrow 0} c_\alpha^j$.

Групповая скорость волны равна фазовой скорости: $\frac{\partial \omega_\alpha(\mathbf{q})}{\partial q} \xrightarrow{q \rightarrow 0} c_\alpha^j$.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.3. Акустические и оптические ветви колебаний

2. **Случай оптических колебаний** – $\omega_\alpha(\mathbf{q}) \xrightarrow{q \rightarrow 0} \omega_\alpha^j(0) \neq 0$.

Оптические колебания соответствуют смещениям атомов одного сорта относительно атомов другого сорта в элементарной ячейке (с разной фазой).

Центры масс всех n элементарных ячеек остаются неподвижными (при $\lambda \gg \{a_i\}$).

Колебания атомов происходят во всех n элементарных ячейках одинаково (при $\lambda \gg \{a_i\}$).

Спектр этих колебаний простирается с некоторой граничной частоты ω_0 до некоторой максимальной частоты ω_{om} .

Число оптических ветвей колебаний равно числу степеней свободы атомов в элементарной ячейке ($3r$) без числа степеней свободы элементарной ячейки как целой (3):

$$\underline{3r - 3 = 3(r - 1)}.$$

При малом волновом векторе $\mathbf{q} = q\mathbf{j}$ вдоль произвольного направления \mathbf{j} для каждой из ветвей оптических колебаний α при $q \rightarrow 0$ частота стремится к постоянной величине:

$$\omega_\alpha(q \rightarrow 0) = \omega_\alpha^j(0).$$

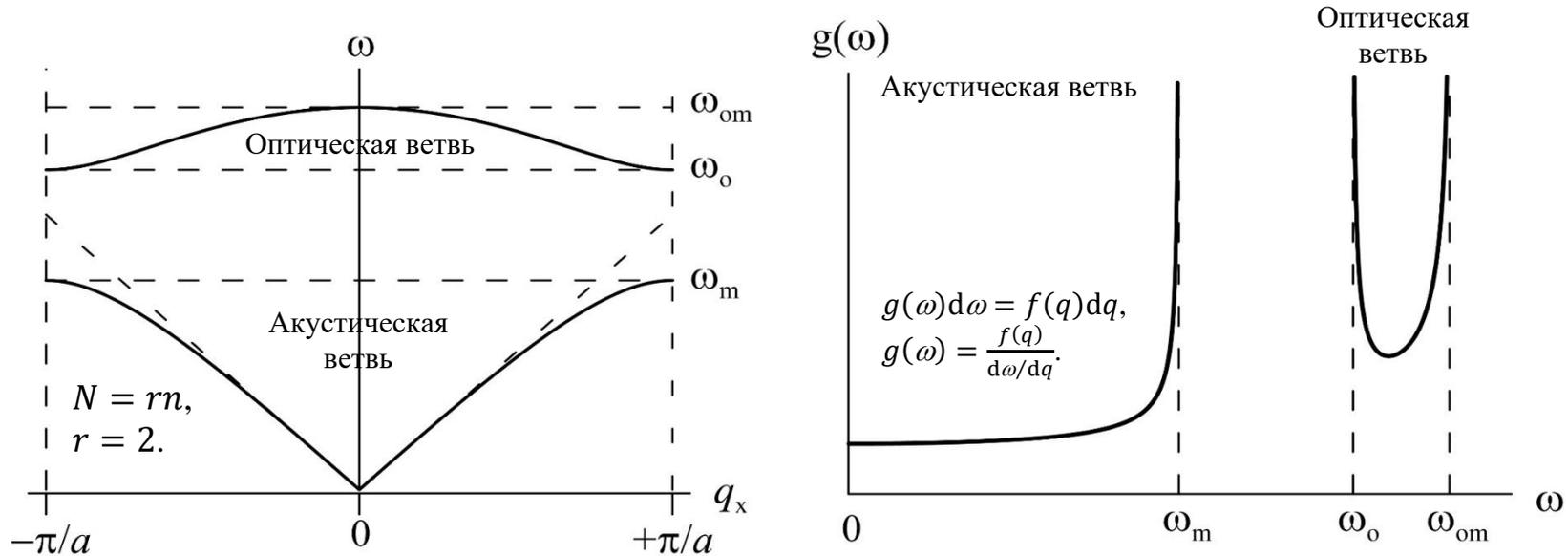
Фазовая скорость волны стремится к бесконечности: $\frac{\omega_\alpha(\mathbf{q})}{q} \xrightarrow{q \rightarrow 0} \infty$.

Групповая скорость волны стремится к нулю: $\frac{\partial \omega_\alpha(\mathbf{q})}{\partial q} \xrightarrow{q \rightarrow 0} 0$.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.3. Акустические и оптические ветви колебаний

Пример дисперсионных кривых (ветвей колебаний) $\omega_\alpha = \omega_\alpha(\mathbf{q})$ и колебательный (фононный) спектр атомов $g(\omega)$



Дисперсионные кривые и колебательный спектр для акустических и оптических колебаний в двух-атомной ($r = 2$) одномерной линейной цепочке с периодом a и атомами с массами M_1 и M_2 ($> M_1$).

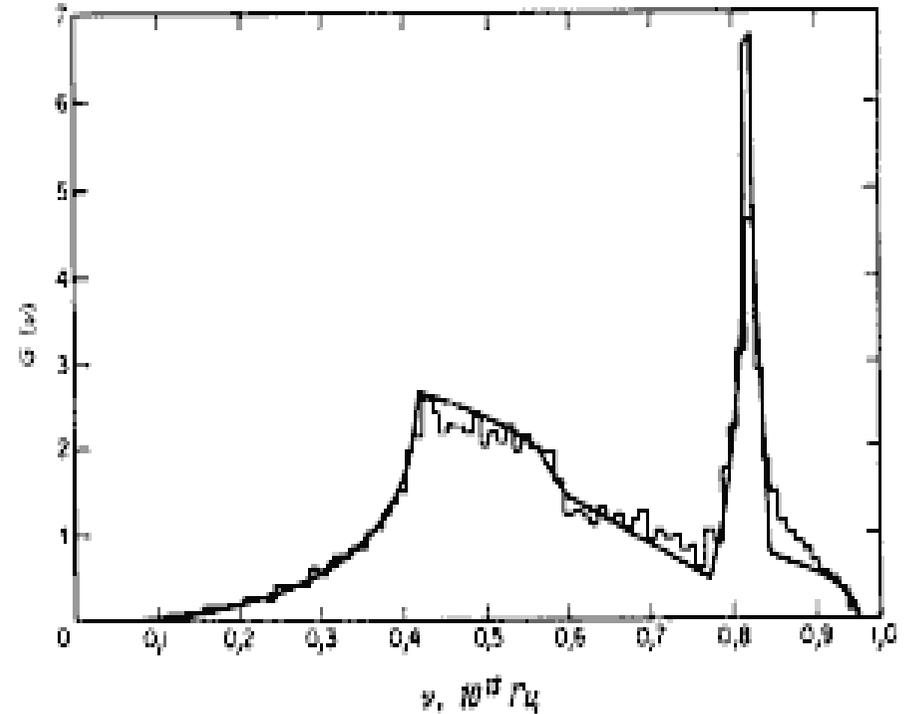
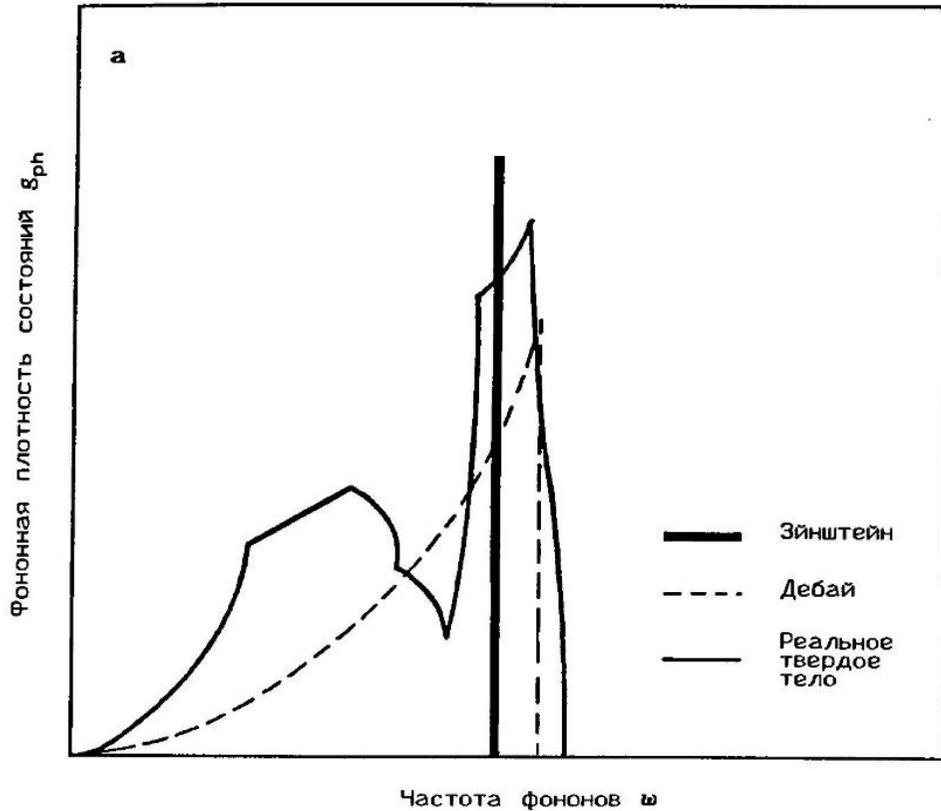
... — k — M_1 — k — M_2 — k — M_1 — k — M_2 — k — ...

$$\omega_m = \sqrt{\frac{2k}{M_2}}, \quad \omega_o = \sqrt{\frac{2k}{M_1}}, \quad \omega_{om} = \sqrt{2k \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}.$$

Дисперсионные кривые и фононный спектр квазинепрерывны! Число точек представления для каждой из ветвей равно числу элементарных ячеек n (числу физически различных волновых векторов \mathbf{q}).

§4. Динамика атомов в твердом теле

Примеры фононных спектров (спектральных плотностей фононных состояний)



Фононный спектр Al (кубическая гранцентрированная решетка – $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$); результат эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.4. Дебаевское приближение

Длинноволновое (акустическое, низкочастотное) приближение – локализация спектра в области низких (акустических) частот:

$$\omega_\alpha(\mathbf{q}) = c_\alpha q, \quad g_\alpha(\omega) = \frac{3}{(\Omega_D^\alpha)^3} \omega^2, \quad \int_0^{\Omega_D^\alpha} g_\alpha(\omega) d\omega = 1.$$

Ω_D^α – дебаевская (максимальная) частота колебаний.

$$g_t^j(\omega), g_t(\omega), g^j(\omega), g(\omega);$$

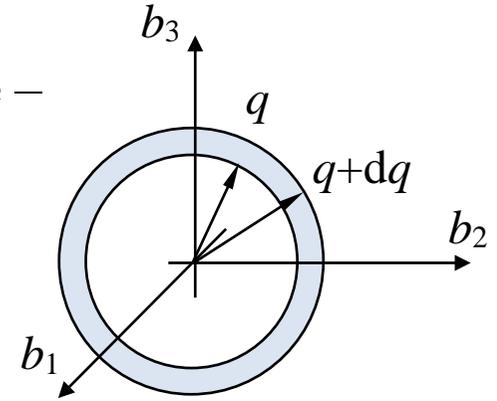
$$g_t(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 g_t^j(\omega), \quad g^j(\omega) = \frac{1}{r} \sum_{t=1}^r g_t^j(\omega), \quad g(\omega) = \frac{1}{3r} \sum_{t=1}^r \sum_{j=1}^3 g_t^j(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 g^j(\omega) = \frac{1}{r} \sum_{t=1}^r g_t(\omega);$$

Взаимосвязь колебательных спектров на низкочастотных участках спектров:

$$g_t(\omega) = \frac{m_t}{\bar{m}} g(\omega), \quad g_t^j(\omega) = \frac{m_t}{\bar{m}} g^j(\omega), \quad \text{где } \bar{m} = \frac{1}{r} \sum_{t=1}^r m_t \quad [1];$$

$$\frac{1}{(\Omega_{D,t})^3} = \frac{1}{3} \sum_j \frac{1}{(\Omega_{D,t}^j)^3}, \quad \frac{1}{(\Omega_{D,t}^j)^3} = \frac{m_t}{\bar{m}} \frac{1}{(\Omega_D^j)^3}, \quad \frac{1}{(\Omega_{D,t})^3} = \frac{m_t}{\bar{m}} \frac{1}{(\Omega_D)^3};$$

$$(\Omega_{D,t1})^3 m_{t1} = (\Omega_{D,t2})^3 m_{t2}.$$



В обратном пространстве:
 $g(\omega)d\omega = f(q)dq \sim q^2 dq \sim \omega^2 d\omega$

[1] Иосилевский Я.А. // ЖЭТФ. 1968. Т.54. Вып.3. С.927-938.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.4. Дебаевское приближение

Если ввести в рассмотрение температуру Дебая ϑ_D :

$$\underline{k_B \vartheta_D \equiv \hbar \Omega_D}; \quad \vartheta_D = \frac{\hbar \Omega_D}{k_B} \Rightarrow \underline{g(\omega) = \frac{3}{\Omega_D^3} \omega^2 = \frac{3\hbar^3}{k_B^3 \vartheta_D^3} \omega^2},$$

то для температур Дебая, соответствующих различным колебательным спектрам, на низко-частотных участках спектров получим те же соотношения, что и для дебаевских частот.

В дебаевском приближении вероятность эффекта Мессбауэра $f_t(T)$ и температурный сдвиг мессбауэровского спектра $\delta_{T,t}(T)$ равны:

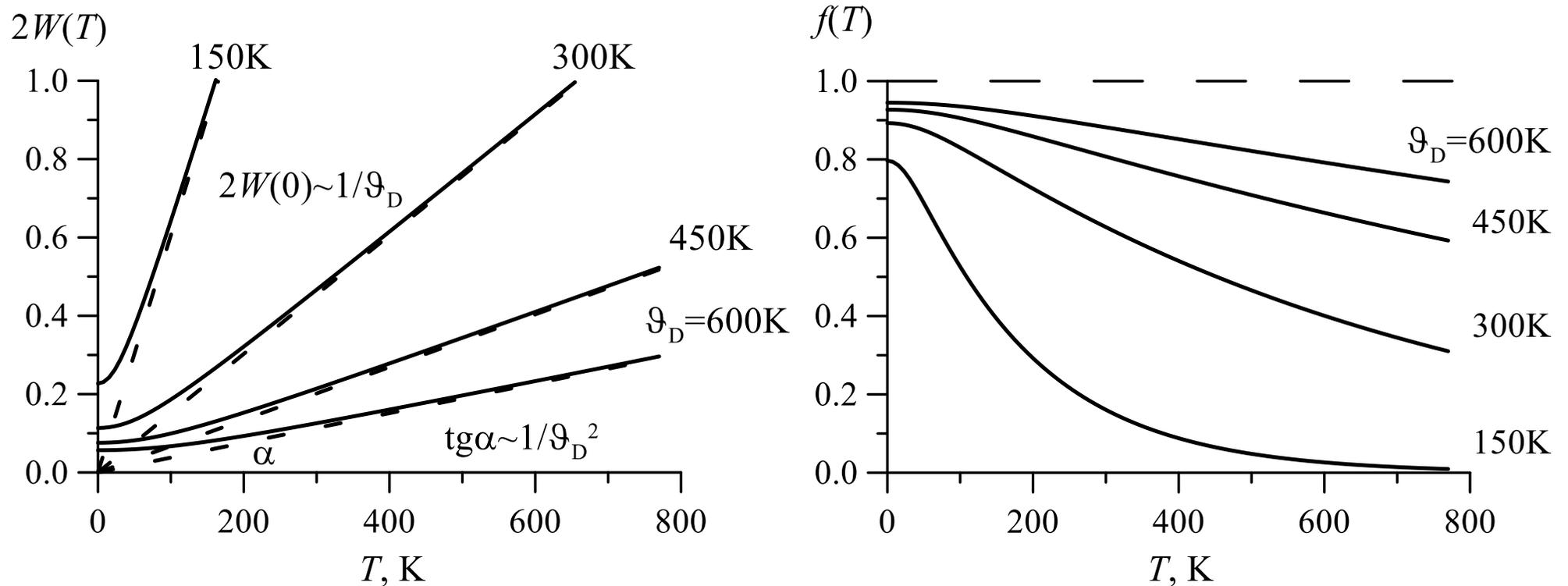
$$\underline{f_t(T) = e^{-2W_t(T)}}, \quad \underline{2W_t(T) = R_t \int_0^\infty \frac{1}{\hbar \omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g_t(\omega) d\omega = \frac{3R_t}{k_B \vartheta_{D,t}^3} \int_0^{\vartheta_{D,t}} x \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{x}{2T} \right) dx},$$

$$\underline{\delta_{T,t}(T) = -\frac{3}{4m_t c} \int_0^\infty \hbar \omega \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g_t(\omega) d\omega = -\frac{9k_B}{4m_t c \vartheta_{D,t}^3} \int_0^{\vartheta_{D,t}} x^3 \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{x}{2T} \right) dx},$$

где $x = \hbar \omega / k_B$.

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.4. Дебаевское приближение

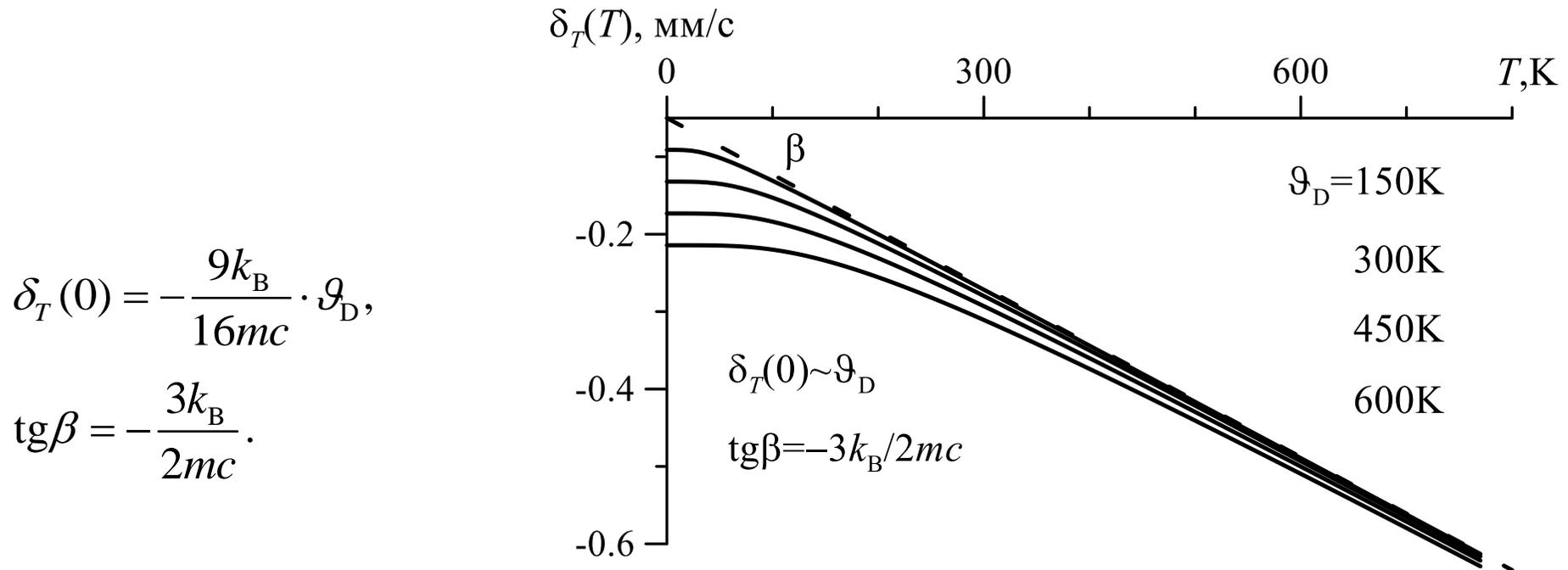


Температурные зависимости показателя экспоненты $2W(T)$ и вероятности эффекта $f(T)$ для ядер ^{57}Fe при различных температурах Дебая ϑ_D .

$$2W(0) = \frac{3R}{2k_B} \cdot \frac{1}{\vartheta_D}; \quad \text{tg}\alpha = \frac{6R}{k_B} \cdot \frac{1}{\vartheta_D^2} \quad \text{— метод определения температуры Дебая.}$$

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.4. Дебаевское приближение



Температурная зависимость температурного сдвига мессбауэровского спектра $\delta_T(T, \vartheta_D)$ для ядер ^{57}Fe при различных температурах Дебая ϑ_D .

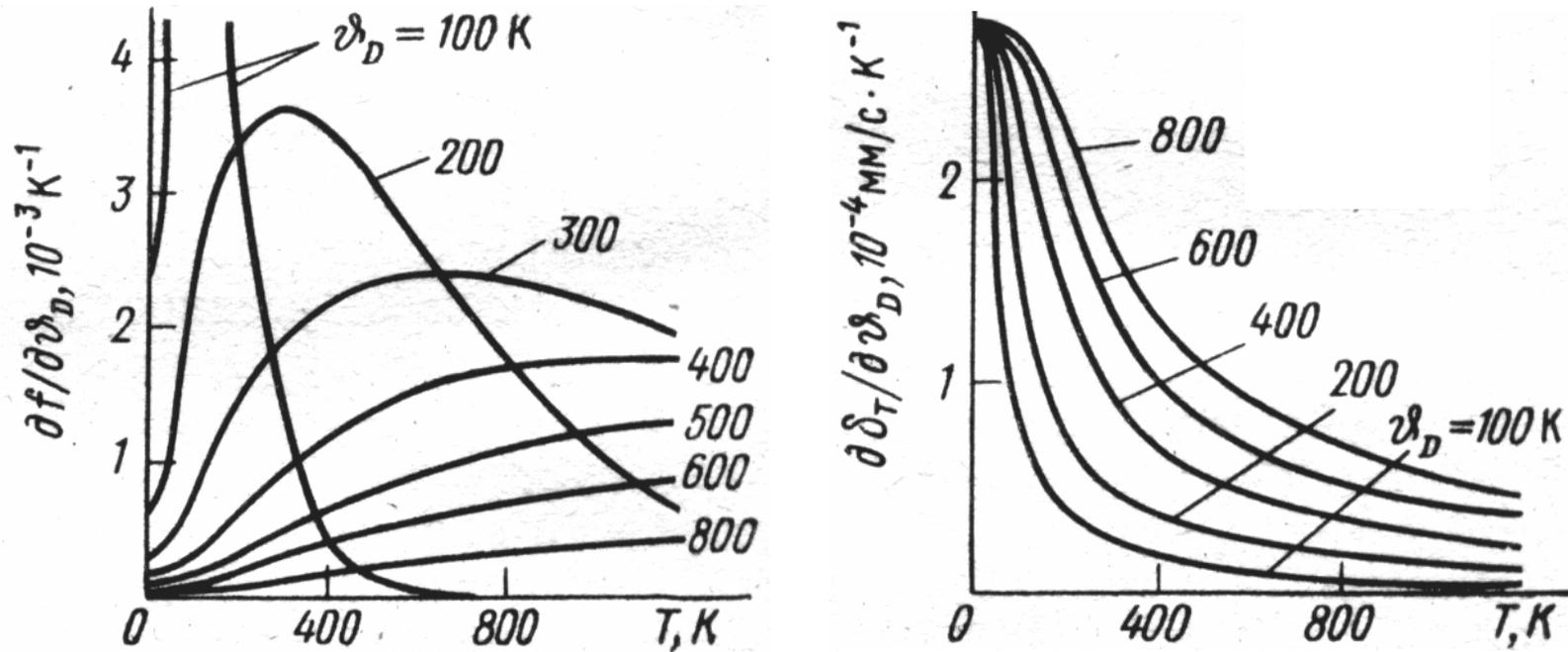
Дебаевские температуры ϑ_D , полученные при использовании различных физических величин (f , δ_T , c_V , ...) **в общем случае различны (!!!)**, поскольку они:

- определяются разными колебательными спектрами (для f_t^j , $\delta_{T,t}$, c_V : $g_t^j(\omega)$, $g_t(\omega)$, $g(\omega)$),
- по-разному "чувствуют" разные области реальных колебательных спектров, поэтому эти области описываются разными эффективными температурами Дебая ϑ_D (f^{poli} и δ_T).

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.4. Дебаевское приближение

К вопросу о чувствительности $f(t)$ и $\delta(t)$ к изменению колебательного спектра ядра



Температурные зависимости скорости изменения вероятности эффекта $\partial f / \partial \vartheta_D$ и температурного сдвига $\partial \delta_T / \partial \vartheta_D$ с изменением дебаевской температуры для мессбауэровских ядер ^{57}Fe .

§4. Динамика атомов в твердом теле

4.5. Эйнштейновское приближение

В случае преимущественной локализации колебательного спектра $g(\omega)$ в оптической его части используется эйнштейновское приближение:

$$g(\omega) = \delta(\omega - \Omega_E),$$

где Ω_E – эйнштейновская частота. В случае эйнштейновского приближения получим:

$$2W = R \int_0^{\infty} \frac{1}{\hbar\omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega = \frac{R}{\hbar\Omega_E} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\Omega_E}{2k_B T} \right) = \frac{R}{k_B \mathcal{G}_E} \operatorname{cth} \left(\frac{\mathcal{G}_E}{2T} \right);$$

$$\delta_T = -\frac{3}{4mc} \int_0^{\infty} \hbar\omega \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega = -\frac{3\hbar\Omega_E}{4mc} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\Omega_E}{2k_B T} \right) = -\frac{3k_B \mathcal{G}_E}{4mc} \operatorname{cth} \left(\frac{\mathcal{G}_E}{2T} \right).$$

Здесь $\mathcal{G}_E = \frac{\hbar\Omega_E}{k_B}$ – температура Эйнштейна.

Для эйнштейновского приближения характерны те же особенности в температурных зависимостях $f(t)$, $2W(t)$ и $\delta_T(t)$, что и для дебаевского приближения:

$$f(T): 2W(0) = \frac{R}{k_B} \cdot \frac{1}{\mathcal{G}_E} \text{ и } \operatorname{tg} \alpha = \frac{2R}{k_B} \cdot \frac{1}{\mathcal{G}_E^2}; \quad \delta_T(T): \delta_T(0) = -\frac{3k_B}{4mc} \cdot \mathcal{G}_E \text{ и } \operatorname{tg} \beta = -\frac{3k_B}{2mc};$$

При этом: для $2W(0) - \mathcal{G}_E = \frac{2}{3} \mathcal{G}_D$, для $\operatorname{tg} \alpha - \mathcal{G}_E = \frac{\sqrt{3}}{3} \mathcal{G}_D$; для $\delta_T(0) - \mathcal{G}_E = \frac{3}{4} \mathcal{G}_D$.

§5. Вероятность эффекта и площадь мессбауэровского спектра

$N(\nu) = N_\infty - N_\infty \chi f_s \int_0^\infty \left(1 - e^{-\sum f_a n_a \sigma_0 \alpha_a(E)}\right) W_s(E, \nu) dE$ – огибающая мессбауэровского спектра;

$\alpha_a(E) = \frac{\Gamma_\tau}{\Gamma_a} \sum_{k=1}^{p_a} \frac{\beta_k^a}{1 + \left(\frac{E - E_0 - E_0 \nu_k^a / c}{\Gamma_a / 2}\right)^2}$ – нормированное сечение резонансного поглощения.

В случае "тонкого образца" ($t_a \equiv f_a n_a \sigma_0 \ll 1$):

$N(\nu) = N_\infty - \chi N_\infty f_s \sum f_a n_a \sigma_0 \int_0^\infty \alpha_a(E) W_s(E, \nu) dE$, $\alpha_a(E)$ – !?

От многих недостатков свободен способ определения вероятности эффекта Мессбауэра, основанный на вычислении площади (интенсивности) мессбауэровского спектра S :

$S \equiv \int_{-\infty}^\infty \eta(\nu) d\nu = \int_{-\infty}^\infty \frac{N_\infty - N(\nu)}{\chi N_\infty} d\nu = \frac{c}{E_0} f_s \int_0^\infty \left(1 - e^{-\sum f_a n_a \sigma_0 \alpha_a(E)}\right) dE$.

В случае "тонкого образца" вообще можно не знать тонкую структуру спектра:

$S = \frac{c}{E_0} f_s \int_0^\infty \sum f_a n_a \sigma_0 \alpha_a(E) dE = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{\pi \Gamma_\tau}{2} f_s \sum f_a n_a \sigma_0 = \sum S_a$,

$S_a = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{\pi \Gamma_\tau}{2} f_s f_a n_a \sigma_0 = \text{const} \cdot f_a n_a$.

§5. Вероятность эффекта и площадь мессбауэровского спектра

В однопараметрическом приближении колебательного спектра атома определить эффективную дебаевскую ϑ_D (эйнштейновскую ϑ_E) температуру (а значит и вероятность эффекта Мессбауэра в поглотителе $f_a(T)$ при любой температуре) можно по профилю температурной зависимости площади $S_a(T)$ парциального мессбауэровского спектра (или сдвига $\delta_a(T)$ мессбауэровского спектра): $S_a(T) = const \cdot f_a(T)n_a$, $\ln(S_a(T)) = const(n_a) - 2W_a(T)$.

При этом, однако, приходится предполагать, что колебательный спектр ядер и эффективная дебаевская температура не меняются в исследуемой области температур (не наблюдаются, например, очень сильные отклонения реального колебательного спектра от дебаевского приближения или "магнитные аномалии", или явление ангармонизма): $\vartheta_D - const(T)$.

Наиболее просто определить вероятность эффекта Мессбауэра в источнике f_s , так как в формуле для площади мессбауэровского спектра она выступает в качестве множителя:

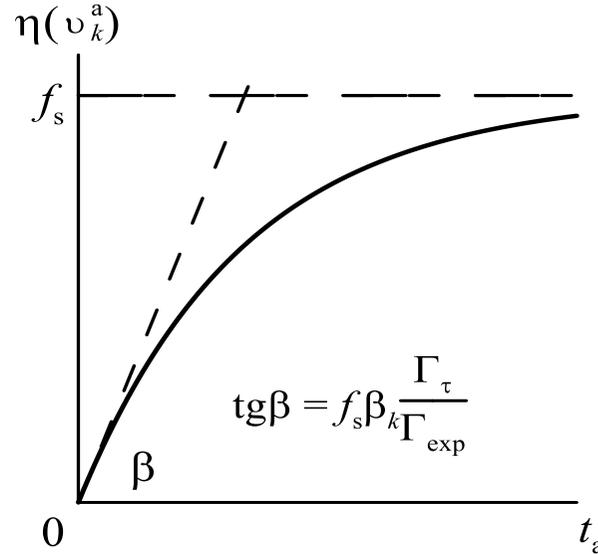
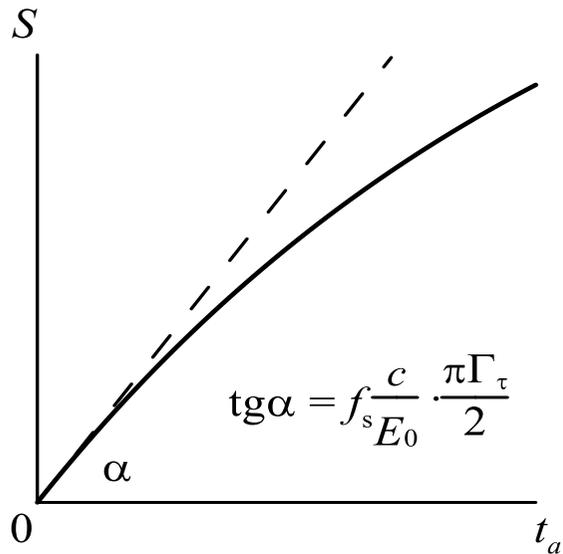
$$S \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \eta(\nu) d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_{\infty} - N(\nu)}{\chi N_{\infty}} d\nu = \frac{c}{E_0} f_s \int_0^{\infty} (1 - e^{-\Sigma f_a n_a \sigma_0 \alpha_a(E)}) dE = const_a \cdot f_s.$$

Константа, зависящая только от используемого поглотителя, может быть определена в опыте с эталонным источником, для которого известна вероятность f_s^{et} , при этом поглотитель может быть практически любым по толщине. В этом случае:

$$f_s = f_s^{et} \frac{S}{S^{et}}$$

§6. Эффект насыщения

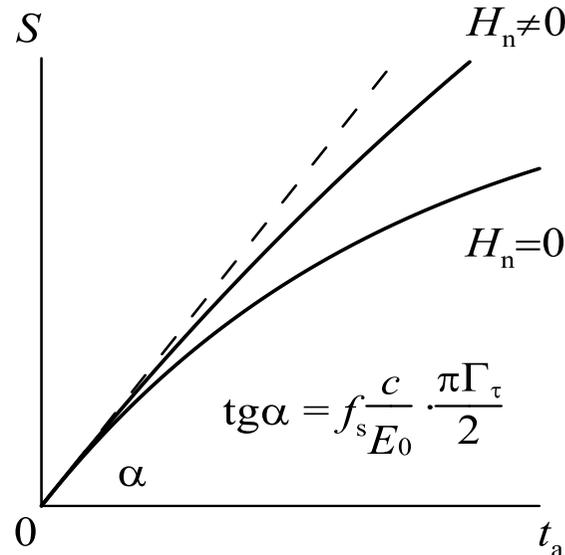
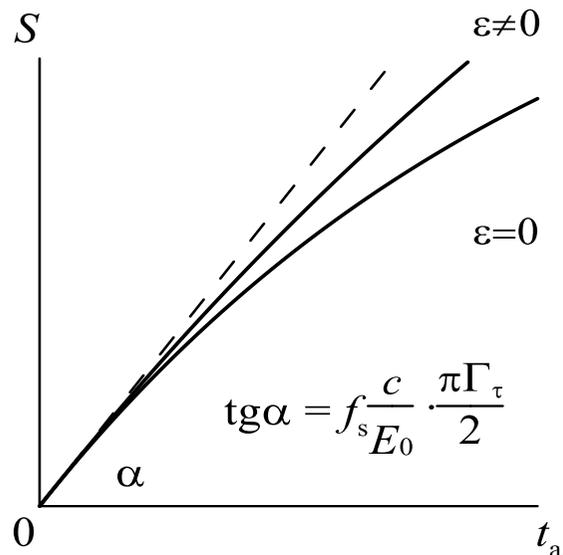
Эффект насыщения – влияние толщины образца ($t_a = f_a n_a \sigma_0$) на форму и параметры мессбауэровского спектра.



$$S = \frac{c}{E_0} f_s \int_0^\infty (1 - e^{-\Sigma t_a \alpha_a(E)}) dE,$$

$$\eta(v) = f_s \int_0^\infty (1 - e^{-\Sigma t_a \alpha_a(E)}) W_s(E, v) dE.$$

Зависимость площади спектра S и величины эффекта $\eta(v_k)$ от эффективной толщины образца $t_a = f_a n_a \sigma_0$ для одиночной резонансной линии (синглета).

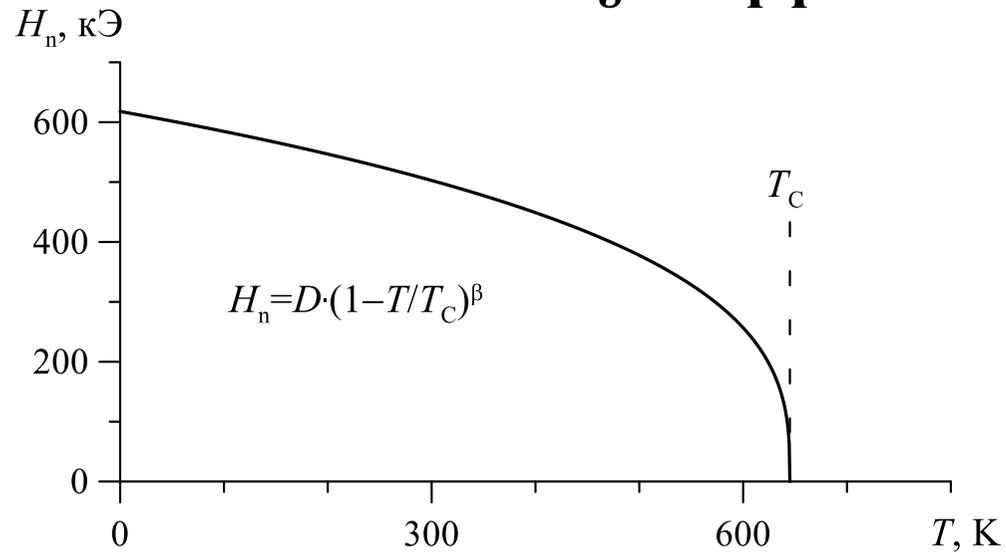


Роль сечения резонансного поглощения

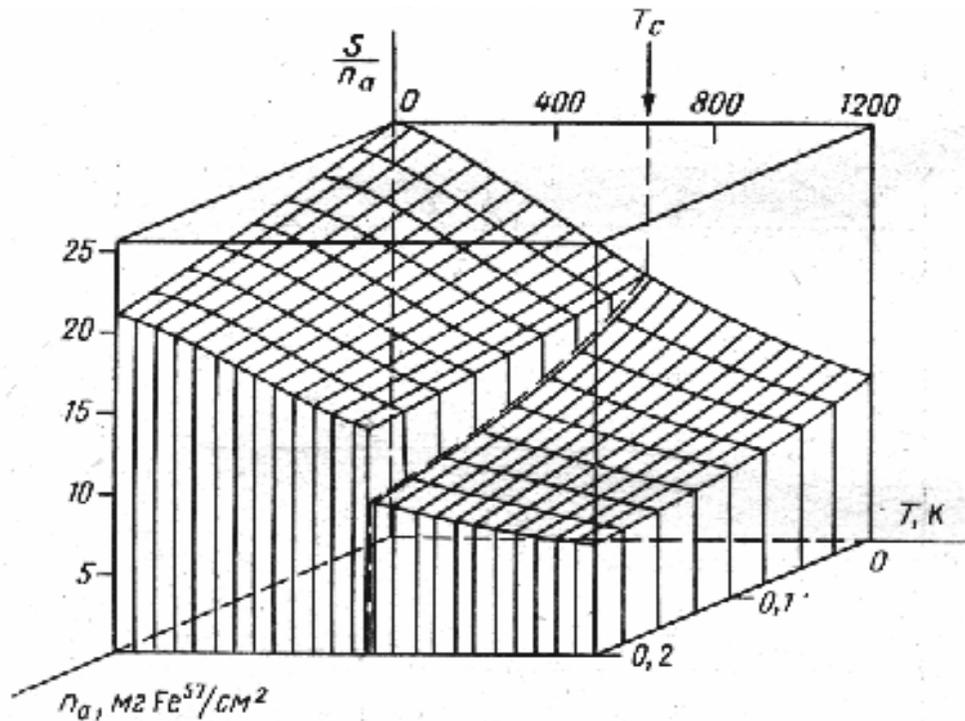
$$\alpha_a(E) = \frac{\Gamma_\tau}{\Gamma_a} \sum_{k=1}^{p_a} \frac{\beta_k^a}{1 + \left(\frac{E - E_0 - E_0 v_k^a / c}{\Gamma_a / 2} \right)^2}.$$

Зависимости площади спектра S от эффективной толщины образца $t_a = f_a n_a \sigma_0$ при различной сверхтонкой структуре спектра.

§6. Эффект насыщения



Температурная зависимость сверхтонкого магнитного поля на ядре H_n для характерного случая магнитоупорядоченного вещества.



Видимая "магнитная аномалия" температурной зависимости площади мессбауэровского спектра S , приведенной к толщине образца n_a , обусловленная эффектом насыщения.