ГЛАВА IV

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПАРАМЕТРЫ МЕССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРА

Сверхтонкие взаимодействия – это взаимодействия (электрическое и магнитное) ядра с его окружением (в первую очередь с электронной оболочкой атома, которому принадлежит ядро).

Сверхтонкие взаимодействия приводят к сдвигу и расщеплению энергетических уровней основного и возбужденного состояний ядра. В результате этого мессбауэровский спектр в общем случае состоит из многих компонент, положения и относительные интенсивности которых определяются сверхтонкими взаимодействиями.

Измеряемая в мессбауэровской спектроскопии энергия сверхтонкого взаимодействия всегда определяется произведением двух величин, одна из которых является характеристикой ядра, а другая – характеристикой электромагнитного поля в области расположения ядра или окружения ядра, создающего это поле.

§1. Энергия электростатического взаимодействия

Согласно классической электродинамике **энергия электростатического взаимодействия** ядра с внешним электрическим полем равна:

$$E_q = \int\limits_{Ze} \varphi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}q = \int\limits_{V} \rho_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V\,. \tag{4.1}$$

Здесь $\varphi(\boldsymbol{r})$ – **потенциал внешнего по отношению к ядру электрического поля в точке с радиус-вектором** $\boldsymbol{r}$; $\rho_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{r})$ – **объемная плотность пространственного распределения заряда ядра** в объеме V, занимаемом ядром; $Ze \equiv \int\limits_{V} \rho_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V$ – заряд ядра; $e > 0$ – величина заряда протона (электрона).

Выберем начало системы координат в центре распределения $\rho_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{r})$ ядерного заряда. При этом **центр распределения заряда** определим, как воображаемую точку пространства, радиус-вектор которой $\boldsymbol{r}_q$ относительно произвольной системы координат равен (аналогично определению центра масс системы):

$$\boldsymbol{r}_q \equiv \frac{\int\limits_{V} \rho_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}\mathrm{d}V}{\int\limits_{V} \rho_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V} = \frac{\boldsymbol{p}_{\mathrm{n}}}{Ze}, \tag{4.2}$$

где $\boldsymbol{p}_{\text{п}} = \int\limits_V \rho_{\text{п}}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}dV$ – **электрический дипольный момент ядра** в выбранной системе координат. В случае такого выбора начала координат радиус-вектор центра распределения заряда $\boldsymbol{r}_q$, а значит (см. (4.2)) электрический дипольный момент ядра и его проекции на оси координат равны нулю:

$$\boldsymbol{r}_q = 0,\ \boldsymbol{p}_n = \int\limits_V \rho_n(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}dV = 0,$$

$$p_{n,\alpha} = \int\limits_V \rho_n(\boldsymbol{r})x_\alpha \mathrm{d}V = 0. \tag{4.3}$$

Здесь и далее введем индексы $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$ для обозначения проекций векторов на оси координат (например, $\{x_\alpha\} = x, y, z$) и соответствующих компонент тензоров.

Учитывая, что линейные размеры ядра много меньше характерных расстояний между ядром и его окружением (например, электронным облаком), т.е. размеров неоднородности внешнего электрического поля, разложим электростатический потенциал $\varphi(\boldsymbol{r})$ в ряд по степеням проекций радиус-вектора $\boldsymbol{r}$ – x, y, z и ограничимся первыми тремя членами:

$$\varphi(\boldsymbol{r}) = \varphi(0) + \sum_\alpha \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_\alpha}\right)_0 x_\alpha + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\right)_0 x_\alpha x_\beta. \tag{4.4}$$

В этом случае энергия электростатического взаимодействия будет равна:

$$E_q = \varphi(0)Ze + \sum_\alpha \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_\alpha}\right)_0 \int\limits_V \rho_n(\boldsymbol{r})x_\alpha \mathrm{d}V + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\right)_0 \int\limits_V \rho_n(\boldsymbol{r})x_\alpha x_\beta \mathrm{d}V. \tag{4.5}$$

Первое слагаемое в (4.5) соответствует кулоновскому взаимодействию ядра с пренебрежимо малыми размерами (точечного заряда Ze) с внешним электрическим полем. Второе слагаемое равно нулю вследствие выбора начала системы координат (4.3). Заметим, что все электрические моменты ядра нечетного порядка обращаются в нуль, что является следствием инвариантности ядерных сил относительно обращения времени или относительно зеркального отражения пространства (см., например, [4]).

Введем в рассмотрение два симметричных тензора второго ранга. Симметричный тензор ($Q'_{\alpha\beta} = Q'_{\beta\alpha}$), характеризующий пространственное распределение заряда в ядре

$$Q'_{\alpha\beta} \equiv \int\limits_V \rho_n(\boldsymbol{r})x_\alpha x_\beta \mathrm{d}V, \tag{4.6}$$

и симметричный **тензор градиента электрического поля** (ГЭП)

$$\varphi_{\alpha\beta} \equiv \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\right)_0 = \nabla_\alpha \nabla_\beta \varphi = -\nabla_\alpha E_\beta, \tag{4.7}$$

где $\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i} + \frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j} + \frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$ – **векторный дифференциальный оператор набла,** а $\boldsymbol{E} = (E_x, E_y, E_z) = -\nabla\varphi$ – напряженность электрического поля, создаваемого окружением ядра. Тогда

$$E_q = \varphi(0)Ze + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\varphi_{\alpha\beta}Q'_{\alpha\beta}. \tag{4.8}$$

Вместо тензора $Q'_{\alpha\beta}$ введем теперь в рассмотрение симметричный тензор $Q_{\alpha\beta}$ с нулевым следом $\sum_{\gamma} Q_{\gamma\gamma} = 0$ – **тензор квадрупольного момента ядра** $Q_{\alpha\beta}$, который характеризует отклонение пространственного распределения заряда ядра от сферической симметрии:

$$Q_{\alpha\beta} \equiv 3Q'_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}\sum_{\gamma} Q'_{\gamma\gamma}, \tag{4.9}$$

где $\delta_{\alpha\beta} \equiv \begin{cases} 1 \text{ при } \alpha = \beta \\ 0 \text{ при } \alpha \neq \beta \end{cases}$ – символ Кронекера. Энергия электростатического взаимодействия (4.8) с учетом (4.9) будет равна:

$$E_q = \varphi(0)Ze + \frac{1}{6}\sum_{\alpha}\varphi_{\alpha\alpha}\sum_{\gamma} Q'_{\gamma\gamma} + \frac{1}{6}\sum_{\alpha,\beta}\varphi_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}. \tag{4.10}$$

Заметим, что потенциал электростатического поля $\varphi(\boldsymbol{r})$ удовлетворяет уравнению Пуассона, которое в системе единиц измерения CGS имеет вид:

$$\Delta\varphi(\boldsymbol{r}) \equiv \nabla^2\varphi(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha}\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_\alpha^2}\right)_{\boldsymbol{r}} = -4\pi\rho_e(\boldsymbol{r}) = 4\pi e|\Psi(\boldsymbol{r})|^2, \tag{4.11}$$

где $\rho_e(\boldsymbol{r})$ – объемная плотность распределения заряда, создающего электрическое поле и $|\Psi(\boldsymbol{r})|^2$ – плотность вероятности нахождения элементарного заряда (электрона) в области расположения ядра.

Следовательно, для центра пространственного распределения заряда ядра:

$$\sum_{\alpha}\varphi_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha}\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_\alpha^2}\right)_0 = 4\pi e|\Psi(0)|^2. \tag{4.12}$$

Если определить **среднее значение квадрата радиуса ядра** как

$$< r^2 > \equiv \frac{\int_V \rho_{\text{n}}(\boldsymbol{r})r^2 \mathrm{d}V}{\int_V \rho_{\text{n}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V} = \frac{\int_V \rho_{\text{n}}(\boldsymbol{r})r^2 \mathrm{d}V}{Ze}, \tag{4.13}$$

то получим:

$$\sum_{\gamma} Q'_{\gamma\gamma} = \int_V \rho_{\text{n}}(\boldsymbol{r}) \sum_{\gamma} x_\gamma x_\gamma \mathrm{d}V = \int_V \rho_{\text{n}}(\boldsymbol{r}) r^2 \mathrm{d}V = eZ < r^2 > . \qquad (4.14)$$

В результате энергия электростатического взаимодействия ядра с его окружением приобретает вид:

$$E_q = \varphi(0)Ze + \frac{2}{3}\pi Ze^2 < r^2 > |\Psi(0)|^2 + \frac{1}{6}\sum_{\alpha,\beta} \varphi_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} . \qquad (4.15)$$

Подчеркнем, что полученная формула справедлива лишь для электростатического поля. В случае эффекта Мессбауэра будем предполагать, что структура электрического поля (а, значит и электронная структура атома) не меняется в процессе γ-перехода, и, следовательно, для энергии сверхтонкого электрического взаимодействия можно использовать выражение (4.15).

§2. Электрическое монопольное взаимодействие и сдвиг мессбауэровской линии

Как видим (см. (4.15)), из-за электростатического взаимодействия ядра конечных размеров с его окружением ядерные энергетические уровни сдвигаются, если существует плотность электронов (электронная плотность) $|\Psi(0)|^2$ в области расположения ядра (см. рис. 4.1) на величину

$$\Delta E = \frac{2}{3}\pi Ze^2 < r^2 > |\Psi(0)|^2 . \qquad (4.16)$$

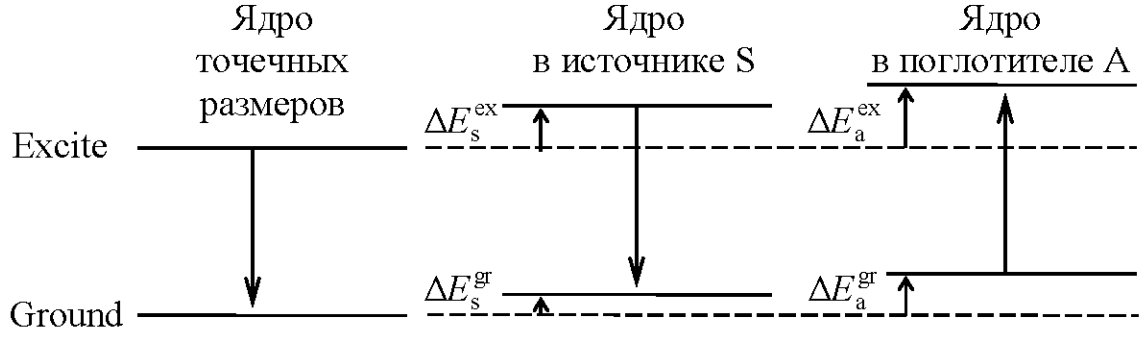


Рис. 4.1. Смещение энергетических уровней протяженного ядра в случае сверхтонкого электростатического взаимодействия

Так как в основном и в возбужденном состояниях размеры ядра заметно отличаются, а при переходе от источника к поглотителю в общем случае меняется электронная плотность в области расположения ядра (рис. 4.1), то будет наблюдаться так называемый **изомерный**[1] (или **хими-**

[1] Напомним, что изомер атомного ядра – это ядро, находящееся в метастабильном состоянии с большим временем жизни, как, например, мессбауэровское ядро в возбужденном состоянии (см. п. 1.3 в Главе I).

ческий) сдвиг мессбауэровского спектра (мессбауэровской линии) (см. рис. 4.2).

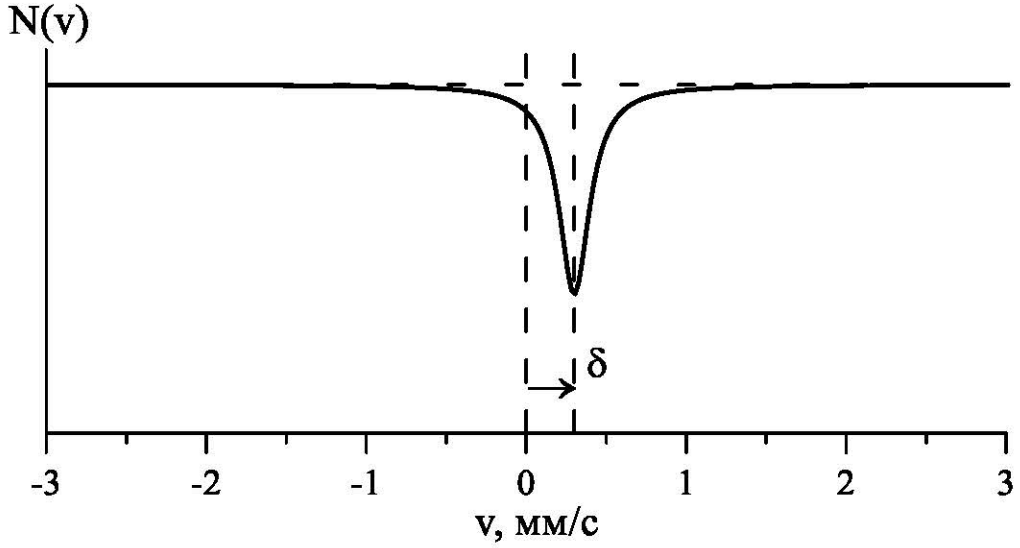


Рис. 4.2. Изомерный сдвиг мессбауэровской линии в случае сверхтонкого электростатического взаимодействия

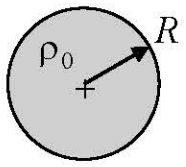
Как видно на рис. 4.1, изомерный сдвиг в единицах доплеровской скорости с учетом (4.16) равен

$$\delta_{\mathrm{I}} = \frac{c}{E_0}\left(\left(\Delta E_{\mathrm{a}}^{\mathrm{ex}} - \Delta E_{\mathrm{a}}^{\mathrm{gr}}\right) - \left(\Delta E_{\mathrm{s}}^{\mathrm{ex}} - \Delta E_{\mathrm{s}}^{\mathrm{gr}}\right)\right) =$$

$$= \frac{c}{E_0}\cdot\frac{2}{3}\pi Z e^2\left(\left(<r_{\mathrm{ex}}^2> - <r_{\mathrm{gr}}^2>\right)\left|\Psi_{\mathrm{a}}(0)\right|^2 - \left(<r_{\mathrm{ex}}^2> - <r_{\mathrm{gr}}^2>\right)\left|\Psi_{\mathrm{s}}(0)\right|^2\right) =$$

$$= \frac{c}{E_0}\cdot\frac{2}{3}\pi Z e^2\left(<r_{\mathrm{ex}}^2> - <r_{\mathrm{gr}}^2>\right)\left(\left|\Psi_{\mathrm{a}}(0)\right|^2 - \left|\Psi_{\mathrm{s}}(0)\right|^2\right). \qquad (4.17)$$

Введем в рассмотрение **эффективный радиус ядра** R – радиус сферы с равномерно распределенным внутри нее зарядом ядра Ze объемной плотностью ρ_0, тогда:



$$Ze = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_0$$

и

$$\rho_0 = \frac{3}{4}\cdot\frac{Ze}{\pi R^3}. \qquad (4.18)$$

Используя сферическую систему координат, в которой

$x = r\cdot\sin\vartheta\cdot\cos\varphi,\ y = r\cdot\sin\vartheta\cdot\sin\varphi,\ z = r\cdot\cos\vartheta$

и

$\mathrm{d}V = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = r^2\mathrm{d}r\cdot\sin\vartheta\cdot\mathrm{d}\vartheta\mathrm{d}\varphi,$

для среднего значения квадрата радиуса ядра $<r^2>$ с учетом (4.18) получим:

$$<r^2> \equiv \frac{\int\limits_V \rho_n(\boldsymbol{r}) r^2 \mathrm{d}V}{\int\limits_V \rho_n(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}V} = \frac{\int\limits_0^R \rho_0 r^2 4\pi r^2 \mathrm{d}r}{Ze} = 4\pi\rho_0 \frac{\int\limits_0^R r^4 \mathrm{d}r}{Ze} =$$

$$= \frac{4}{5} \cdot \frac{\pi\rho_0 R^5}{Ze} = \frac{3}{5} R^2 . \qquad (4.19)$$

И для изомерного сдвига δ_{I} будем иметь:

$$\delta_{\mathrm{I}} = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{2}{5} \pi Z e^2 \left(R_{\mathrm{ex}}^2 - R_{\mathrm{gr}}^2\right)\left(\left|\Psi_{\mathrm{a}}(0)\right|^2 - \left|\Psi_{\mathrm{s}}(0)\right|^2\right). \qquad (4.20)$$

Если учесть, что относительное изменение радиуса ядра при мессбауэровском γ-переходе мало ($\Delta R/R \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$), то изомерный (химический) сдвиг δ_{I} можно представить в виде:

$$\delta_{\mathrm{I}} = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R}\left(\left|\Psi_{\mathrm{a}}(0)\right|^2 - \left|\Psi_{\mathrm{s}}(0)\right|^2\right) = \alpha\left(\left|\Psi_{\mathrm{a}}(0)\right|^2 - \left|\Psi_{\mathrm{s}}(0)\right|^2\right), \qquad (4.21)$$

где $\frac{\Delta R}{R}$ – относительное изменение эффективного радиуса ядра, α – так называемая **калибровочная константа** для данного мессбауэровского изотопа.

Для ^{57}Fe – $\frac{\Delta R}{R} = -4.6 \cdot 10^{-4}$, для ^{119}Sn – $\frac{\Delta R}{R} = +1.7 \cdot 10^{-4}$ [36]. При этом для ^{57}Fe – $\alpha_{\mathrm{Fe}} = -157 \frac{мм}{c} a_0^3$, для ^{119}Sn – $\alpha_{\mathrm{Sn}} = +41.9 \frac{мм}{c} a_0^3$ [37], где $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529$Å – **Боровский радиус**[2]. Обратим внимание на разные знаки относительного изменения эффективного радиуса (и калибровочной константы α) ядер ^{57}Fe (отрицательный) и ^{119}Sn (положительный). Это означает, что увеличение электронной плотности в области расположения мессбауэровского ядра в поглотителе приводит к отрицательному сдвигу мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe и положительному сдвигу спектра ядер ^{119}Sn.

Как следует из формулы (4.21), изомерный сдвиг определяется произведением калибровочной константы α, которая является характеристикой ядра, зависящей от энергии перехода E_0, заряда Ze и эффективных радиусов ядра в основном и возбужденном состояниях, и характеристикой окружения ядра, создающего электрическое поле – разности электронных

[2] В дальнейшем изложении мы будем использовать атомные единицы измерения: единица длины – Боровский радиус a_0, единица массы – масса электрона m, единица заряда – величина заряда протона (электрона) e, единица действия – постоянная Планка $\hbar$.

плотностей в области расположения мессбауэровских ядер в поглотителе и источнике.

Заметим, что вероятности таких процессов, как электронный захват и внутренняя конверсия, прямо пропорциональны электронной плотности в области расположения ядра. Следовательно, эти вероятности будут зависеть от электронной конфигурации атомов, а значит от химического состава радиоактивного источника.

Поскольку электронная плотность в области расположения ядра в существенной мере определяется электронной конфигурацией атома, которому принадлежит ядро, перейдем к ее описанию.

§3. Описание электронной конфигурации атома

Квантовая механика позволяет точно и сравнительно просто решить задачу о движении одного электрона в сферически симметричном центральном поле положительного точечного заряда (ядра или ионного остова), как это имеет место в атомах или ионах с одним электроном. Определение стационарных состояний атома с большим числом электронов сопряжено со значительными трудностями, поскольку речь идет о задаче многих тел, которая решается лишь приближенно. Чаще всего при решении этой задачи исходят из одноэлектронного приближения, т.е. рассматривают в первом приближении электроны, как независящие друг от друга, и предполагают, что они движутся в сферически симметричном центральном поле, создаваемом зарядом ядра и остальными электронами. В тех случаях, когда речь идет об отдельном электроне, движущемся вне замкнутых оболочек, как, например, в атомах щелочных металлов, данное приближение является вполне удовлетворительным, если удается правильно описать экранирующее действие внутренних электронов на заряд ядра. Если же вне замкнутых оболочек находится значительное число электронов, то необходимо учитывать также их электростатическое взаимодействие друг с другом, которое приводит к корреляции в движении электронов и в ориентации их спинов. Рассмотрим сначала водородоподобный атом, в котором с ядром (или остовом атома) взаимодействует единственный электрон.

3.1. Водородоподобный атом

Запишем **гамильтониан** $\hat{H}$ электрона во внешнем электрическом поле с учетом того, что масса протона гораздо больше массы электрона (см. п. 1 в Приложении I):

$$\hat{H} = \hat{E}_{\text{k}} + \hat{V}. \tag{4.22}$$

Здесь операторы кинетической энергии $\hat{E}_{\text{k}}$ и потенциальной энергии $\hat{V}$ электрона во внешнем поле равны

$$\hat{E}_{\text{k}} = \frac{\hat{p}^2}{2m},\ \hat{p} = -i\hbar\nabla,\ \hat{V} = V(\boldsymbol{r}), \tag{4.23}$$

где $\hat{p}$ – оператор импульса электрона.

В результате получим

$$\hat{H} = \hat{E}_{\text{k}} + \hat{V} = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}). \tag{4.24}$$

Стационарное уравнение Шредингера для электрона будет иметь вид:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\nabla^2\Psi + (E - V(\boldsymbol{r}))\cdot\Psi = 0, \tag{4.25}$$

где $\nabla^2 \equiv \nabla\cdot\nabla \equiv \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – дифференциальный **оператор Лапласа – лапласиан**.

Известно, что для сферически симметричного потенциала $V(\boldsymbol{r}) = -\frac{Ze^2}{r}$ решение уравнения Шредингера в сферической системе координат представимо в виде произведения его **радиальной части** $R_{nl}(r)$ на его **угловую часть** $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$:

$$\Psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi). \tag{4.26}$$

Это решение при конкретных значениях квантовых чисел n, l, и m называется **атомной орбиталью**. Здесь

$n = 1$ (K-), 2 (L-), 3 (M-), ... – **главное квантовое число**;

$l = 0$ (s-), 1 (p-), 2 (d-), 3 (f-), ..., $n - 1$ – (**орбитальное**) **квантовое число углового момента**;

$m = -l, -l + 1, ..., 0, ..., l - 1, l$ – (**магнитное**) **квантовое число проекции углового момента**.

Орбитальное квантовое число l определяет величину орбитального момента – момента импульса электрона L относительно ядра:

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}.$$

Магнитное квантовое число m определяет величину проекции орбитального момента L_z на произвольно выбранное направление Z (ось квантования):

$$L_z = \hbar m.$$

Области значений квантовых чисел являются следствием граничных условий волновой функции по r:

$R_{nl}(r) \Rightarrow 0$ при $r \Rightarrow \infty$,

и периодических граничных условий волновой функции по ϑ и φ:

$0 \le \vartheta \le \pi$,

$0 \le \varphi \le 2\pi$.

Каждый электрон обладает собственным механическим моментом S, который квантуется и определяется **спиновым квантовым числом** (**спином**) $s = 1/2$:

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)}.$$

Кроме квантовых чисел n, l, и m состояние электрона описывается также **квантовым числом проекции спина** m_s:

$$m_s = -1/2, +1/2,$$

которое определяет проекцию спина S_z на ось квантования:

$$S_z = \hbar m_s.$$

Для связанного в водородоподобном атоме электрона, когда энергия электрона отрицательна, возможные ее значения определяются главным квантовым числом n:

$$E_n = -Rhc\frac{Z^2}{n^2} = -13.6\frac{Z^2}{n^2}\text{эВ},$$

где $R = (1+m/M)R_\infty$ – постоянная Ридберга, причем m – масса электрона, M – масса ядра и $R_\infty = 2\pi^2\frac{me^4}{ch^3}$. Независимость энергии атома от l связана с тем, что электрон в атоме движется в кулоновском поле только ядра, а независимость энергии от m_l связана со сферической симметрией атома.

Электрон (в данном случае и атом) с определенным значением энергии (квантового числа n) может находиться в нескольких состояниях с различными значениями l, m и m_s, то есть имеет место вырождение состояний (вырождение уровней энергии) атома. При этом число состояний с одинаковой энергией называется **степенью** или **кратностью вырождения**. Полная кратность вырождения для водородоподобного атома равна:

$$2\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2\left(2\frac{n-1}{2}n + n\right) = 2n^2.$$

Все электроны с заданным n, но разными l, m и m_s образуют **электронный слой** (K-, L-, M-слой и т.д.), содержащий $2n^2$ электронов.

Все электроны с заданными n и l, но разными m и m_s образуют **электронную оболочку** (s-, p-, d-, f-оболочка и т.д.), содержащую $2(2l+1)$ электронов.

Состояние электрона в атоме, определяемое волновой функцией $\Psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi)$ с квантовыми числами n, l и m называется **атомной орбиталью**. В соответствии с **принципом Паули** на одной атомной орбитали может находиться не более двух электронов с разными спинами: $m_s = -1/2$ и $m_s = +1/2$.

Точное положение электрона в атоме в определенный момент времени установить нельзя вследствие соотношения неопределенностей (см. п. 10.4 в Приложении I). Состояние электрона в атоме определяется волно-

вой функцией $\Psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi)$, которая при заданных значениях n, l и m определенным образом зависит от координат. При этом сама волновая функция $\Psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi)$ и ее радиальная $R_{nl}(r)$ и угловая $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ части нормированы:

$$\int |\Psi(r,\vartheta,\varphi)|^2 \mathrm{d}V = \int_0^{4\pi}\int_0^{\infty} |Y_{lm}(\vartheta,\varphi)|^2 |R_{nl}(r)|^2 r^2 \mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega = 1,$$

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 \mathrm{d}r = 1, \tag{4.27}$$

$$\int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\vartheta,\varphi)|^2 \mathrm{d}\Omega = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\vartheta,\varphi)|^2 \sin\vartheta \mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\vartheta = 1$$

и имеют вполне определенный физический смысл.

Плотность вероятности нахождения электрона с орбитали n, l, m **в точке с координатами** (r, ϑ, φ):

$$|\Psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2 \cdot |Y_{lm}(\vartheta,\varphi)|^2. \tag{4.28}$$

Плотность вероятности нахождения электрона с орбитали n, l, m **на расстоянии** r **от ядра (радиальная функция распределения)**:

$$|R_{nl}(r)|^2 r^2. \tag{4.29}$$

Пространственная плотность вероятности для электрона с орбитали n, l, m **находиться в направлении, задаваемом углами** ϑ **и** φ:

$$|Y_{lm}(\vartheta,\varphi)|^2. \tag{4.30}$$

В общем случае угловая часть волновой функции $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ является комплексной. Однако удобнее иметь дело с действительными функциями, которые являются линейными комбинациями $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ с различными значениями квантовых чисел. Любая линейная комбинация волновых функций, соответствующих одной и той же энергии (в данном случае при заданном главном квантовом числе n), также является решением стационарного уравнения Шредингера, а значит, описывает одно из возможных состояний электрона и является атомной орбиталью. Конкретная линейная комбинация функций $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ определяется симметрией электростатического поля, создаваемого атомным окружением – кристаллическим полем. Некоторые из таких комбинаций представлены ниже.

Угловые зависимости атомных s- (l = 0), p- (l = 1) и d- (l = 2) орбиталей:

$$\mathrm{s} = Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}; \tag{4.31}$$

$$\mathrm{p}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\frac{x}{r} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\sin\vartheta\cos\varphi; \tag{4.32}$$

$$\mathrm{p}_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\frac{y}{r} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\cdot\sin\vartheta\sin\varphi; \tag{4.33}$$

$$\mathrm{p}_z = Y_{10} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\frac{z}{r} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\cos\vartheta; \tag{4.34}$$

$$\mathrm{d}_{z^2} = Y_{20} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\cdot\frac{\sqrt{5}}{2}\cdot\frac{(3z^2 - r^2)}{r^2} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{5}}{2}\left(3\cos^2\vartheta - 1\right); \tag{4.35}$$

$$\mathrm{d}_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\cdot\frac{\sqrt{15}}{2}\cdot\frac{(x^2 - y^2)}{r^2} =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\cdot\frac{\sqrt{15}}{2}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi; \tag{4.36}$$

$$\mathrm{d}_{xy} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{15}\frac{xy}{r^2} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{15}}{2}\sin^2\vartheta\sin 2\varphi; \tag{4.37}$$

$$\mathrm{d}_{yz} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{15}\frac{yz}{r^2} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{15}}{2}\sin 2\vartheta\sin\varphi; \tag{4.38}$$

$$\mathrm{d}_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{21} + Y_{2-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{15}\frac{zx}{r^2} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{15}}{2}\sin 2\vartheta\cos\varphi. \tag{4.39}$$

Наглядно угловые зависимости атомных орбиталей можно представить в виде полярных диаграмм (для s-, p- и d-орбиталей см. рис. 4.3), которые строятся следующим образом: на радиус-векторе выбирается точка, расстояние которой до начала координат равно модулю угловой части волновой функции $|Y_{lm}(\vartheta,\varphi)|$ (или их линейной комбинации) при значениях углов ϑ и φ, задающих направление радиус-вектора.

Радиальная часть волновой функции электрона в сферически симметричном электростатическом поле $R_{nl}(r)$ обладает целым рядом свойств, основными из которых являются следующие (см. рис. 4.4):

1) размеры орбиталей увеличиваются с ростом главного квантового числа n и уменьшаются с ростом заряда Z ядра:

$R_{nl}(r) = f_l(\rho_m)$,

$$\rho_n = \frac{2Z}{n}\cdot\frac{me^2}{\hbar^2}r = \frac{2Z}{n}\cdot\frac{r}{a_0}, \tag{4.40}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2};$$

2) только s-орбитали имеют отличную от нуля радиальную плотность $|R_{nl}(0)|^2$ на ядре;

3) функция $R_{nl}(r)$ (и $|R_{nl}(r)|^2 r^2$) обращается в ноль (т.е. имеет узел) $n - l - 1$ раз и $|R_{nl}(r)|^2 r^2$ имеет $n - l$ максимумов на всем интервале $0 < r < \infty$;

4) среди орбиталей с одним и тем же главным квантовым числом n наибольшую электронную плотность вблизи ядра $|R_{nl}(0)|^2$ имеют те орби-

тали, у которых квантовое число углового момента l меньше, при этом, чем меньше l, тем дальше от ядра главный максимум.

На рис. 4.4. представлена зависимость плотности вероятности $|R_{nl}(r)|^2 r^2$ нахождения электрона на расстоянии r от ядра для различных атомных орбиталей.

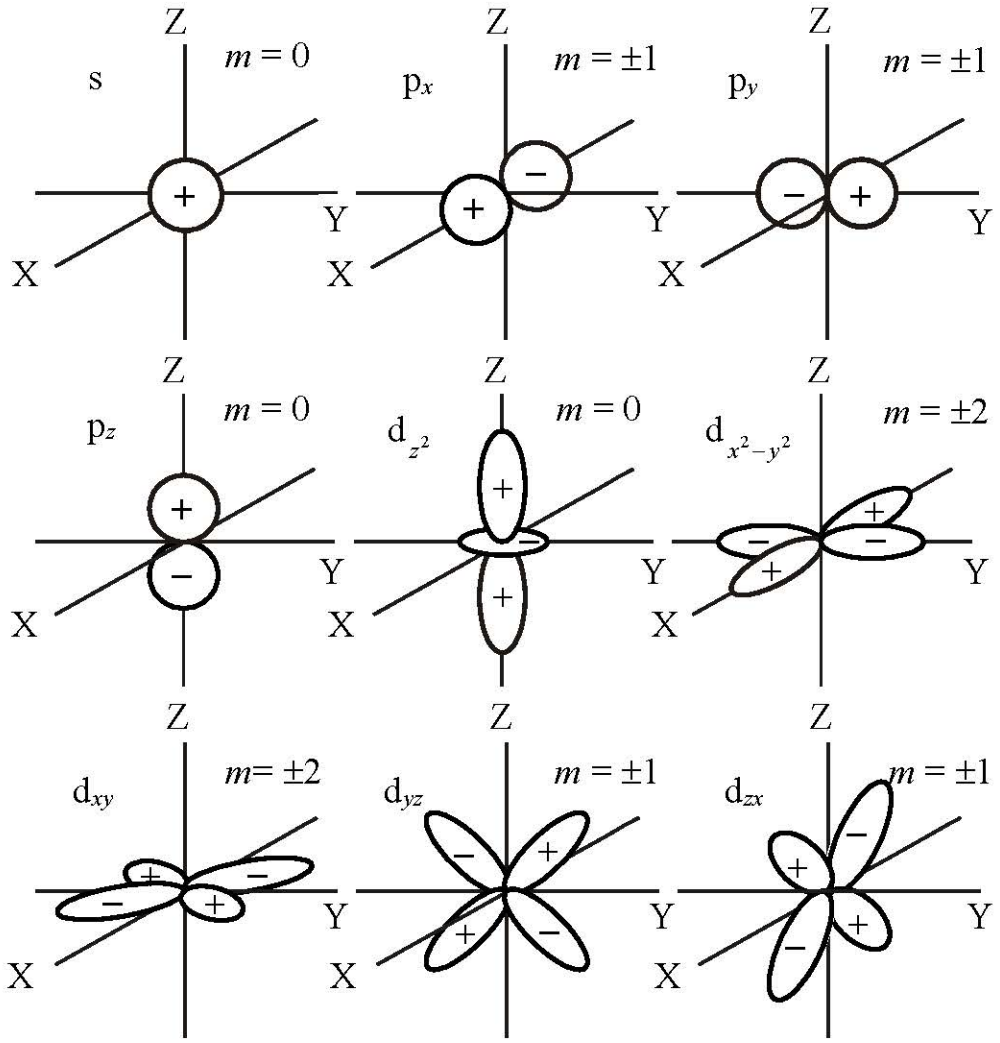


Рис. 4.3. Полярные диаграммы для s-, p- и d-орбиталей

Из сравнительного анализа радиального распределения электронных плотностей для различных орбиталей следует ряд полезных выводов:

1) увеличение эффективного числа d-электронов данного слоя приводит к экранировке s-электронов этого и следующего слоя, а, следовательно, к уменьшению электронной плотности в области расположения ядра;

2) увеличение эффективного числа p-электронов данного слоя приводит к экранировке s-электронов этого слоя, а, следовательно, к уменьшению электронной плотности в области расположения ядра.

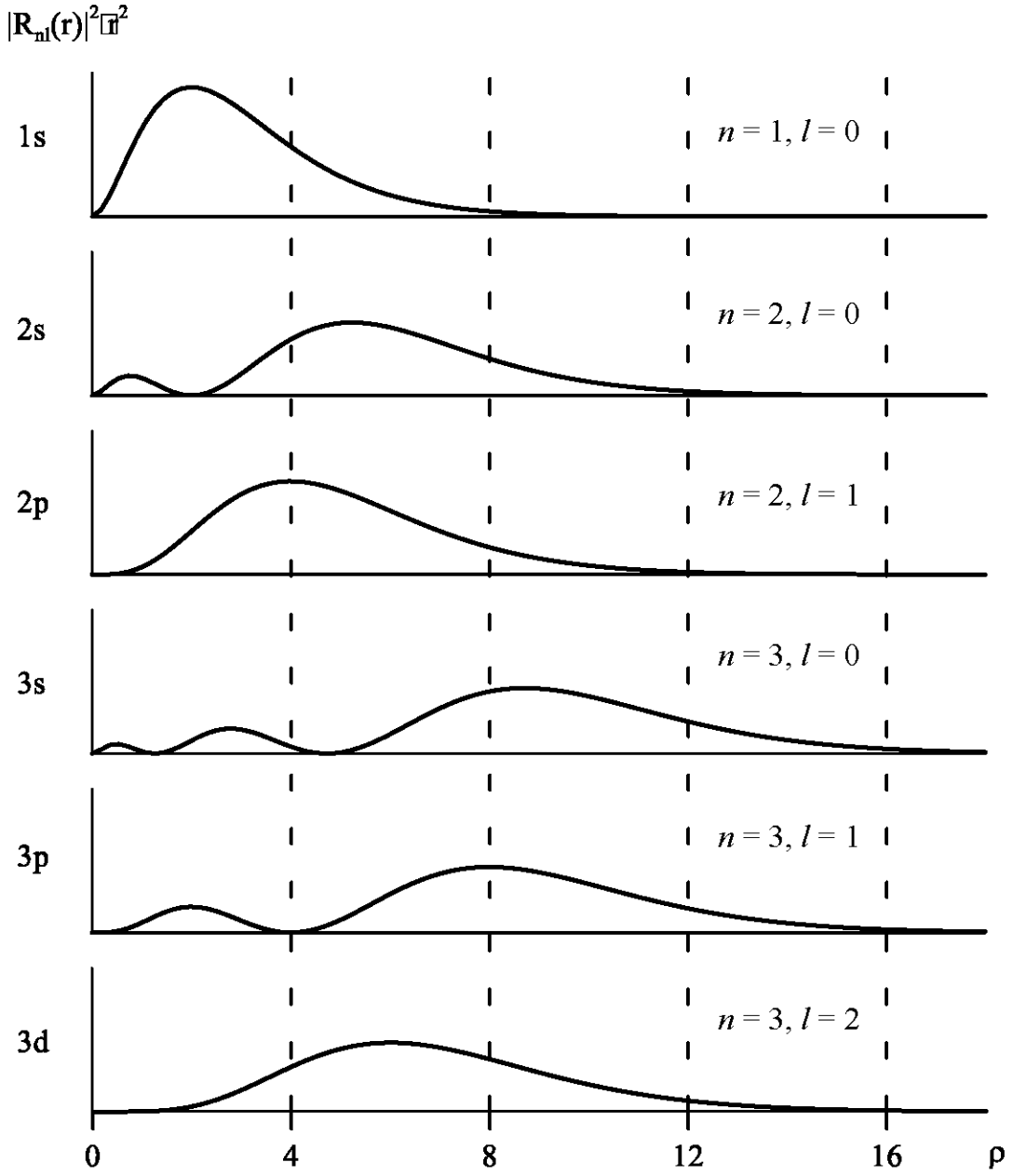


Рис. 4.4. Зависимость плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии *r* от ядра для различных атомных орбиталей

3.2. Многоэлектронный атом

В случае многоэлектронных атомов возникает необходимость учета взаимодействий электронов друг с другом: электростатического отталкивания и магнитного взаимодействия орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов. Они значительно ослабляют прочность связи электронов с ядром. Приближенное квантовомеханическое решение может быть получено путем сведения его к задаче для одноэлектронной системы.

Одноэлектронное приближение. Для описания электронной конфигурации атома обычно используют одноэлектронное приближение, основанное на физическом представлении о движении электрона в самосогласованном поле – в поле ядра и стационарном сферически симметричном поле остальных электронов. Одноэлектронное приближение игнорирует так называемое **корреляционное взаимодействие**, которое представляет собой не сферически симметричное электростатическое взаимодействие электронов, зависящее от действительного мгновенного расстояния между электронами. В этом случае каждый электрон в атоме находится в своем квантовом состоянии, характеризуемом четырьмя квантовыми числами n, l, m и m_s ($m_s = \pm 1/2$ – квантовое число проекции спина электрона), а состояние атома сводится к определенному сочетанию индивидуальных состояний отдельных электронов. При этом в соответствии с **принципом Паули** (который является следствием принципиальной неразличимости и тождественности электронов атома) в каждом из возможных квантовых состояний электронов может находиться не более одного электрона. Другими словами состояния электронов в атоме должны отличаться хотя бы одним из четырех квантовых чисел n, l, m и m_s.

Для многоэлектронных атомов орбитали с одним и тем же значением n, но разными значениями l, не вырождены. В одном электронном состоянии энергия электрона оказывается зависящей не только от n как в водородоподобном атоме, но и от l (электроны движутся в кулоновском поле ядра и других электронов); от m и m_s она по-прежнему не зависит. Электроны с данными n и l (так называемые эквивалентные электроны) обладают одинаковой энергией и образуют **электронную оболочку атома** с кратностью вырождения $2(2l + 1)$. Энергия отдельного электрона в сложном атоме может быть представлена в виде:

$$E_{nl} = -Rhc\frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} = -Rhc\frac{(Z - \sigma_{nl})^2}{n^2}, \qquad (4.41)$$

где $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma_{nl}$ – **эффективный заряд**, σ_{nl} – **постоянная экранирования**, приближенно учитывающая взаимодействие между электронами. Таким образом, электроны с различными наборами квантовых чисел n и l поразному экранируются от положительно заряженного ядра. Постоянная экранирования возрастает (и энергия тоже, становясь менее отрицательной) с увеличением n, а при данном n – с увеличением l. Это происходит, поскольку при увеличении n электрон находится дальше от ядра и большее число электронов экранирует от него ядро, а при данном n увеличение l приводит к проникновению в близкие к ядру области, которые уже плотно заняты внутренними оболочками.

Для расчета электронной структуры в случае многоэлектронных атомов используется **теория Хартри-Фока** с учетом релятивистского эффекта – так называемый **метод самосогласованного поля**. В методе само-

согласованного поля решается система уравнений для движения каждого электрона в усредненном поле остальных электронов. Для выделенного электрона j потенциальная функция записывается в виде:

$$V_j(\boldsymbol{r}_j) = \frac{Ze^2}{r_j} + \overline{\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}}, \tag{4.42}$$

где усреднение осуществляется по координатам всех электронов за исключением j-го электрона ($i \neq j$). Для получения сферически симметричного потенциала (потенциала центрального поля) потенциал усредняют по всем ориентациям в пространстве.

Алгоритм вычислений.

1. Берется набор приближенных атомных орбиталей (волновых функций, соответствующих этим орбиталям) и вычисляются средние потенциалы (4.42), действующие на каждый электрон.

2. С этими средними потенциалами решается стационарное уравнение Шредингера (4.25) и находятся новые орбитали.

3. Процедура 1 – 2 повторяется до тех пор, пока набор орбиталей не даст те же потенциалы, с которыми он был получен.

Для анализа влияния орбитальных электронов атома на электронную плотность в области расположения ядра $|\Psi(0)|^2$ обычно используют представления о прямых и косвенных вкладах электронов в эту плотность. По определению **прямым вкладом** электрона с главным n и орбитальным l квантовыми числами в плотность $|\Psi(0)|^2$ является непосредственный вклад $|\Psi_{nl}(0)|^2$ от этого электрона, а **косвенным вкладом** K_{nl} – изменение плотности $|\Psi(0)|^2$, обусловленное взаимодействием рассматриваемого nl-электрона со всеми остальными электронами.

Плотность электронного заряда в области расположения ядра определяется в основном прямыми вкладами от s-электронов различных оболочек:

$$|\Psi(0)|^2 \cong \sum_n |\Psi_{ns}(0)|^2 . \tag{4.43}$$

Хотя p-, d- и другие электроны с не равным нулю орбитальным моментом не создают заметной электронной плотности на ядре[3], однако, изменение их состояния в различных химических соединениях изменяют степень экранирования электронных облаков внутренних s-электронов (косвенный вклад), что приводит к изменению плотности $|\Psi(0)|^2$.

При переходе из свободного состояния в состав твердого тела атомы в значительной степени сохраняют свою индивидуальность, ибо энергия

---

[3] С учетом релятивистских эффектов небольшую плотность на ядре создают и p-электроны.

взаимодействия атомов намного меньше их полной энергии. Существенное изменение испытывают лишь внешние валентные орбиты атомов, энергии которых сравнимы с энергией химической связи. Если пренебречь слабым изменением атомного остова и иметь в виду ортогональность электронных орбит, можно усмотреть ожидаемый характер деформаций валентных оболочек атомов в твердых телах.

Так, n_0l-орбиты (n_0 – максимальное главное квантовое число орбитальных электронов, численно равное номеру периода, в котором расположен данный атом в периодической таблице) с $(n_0 - l) > 1$ (для этих орбит в атомном остове есть аналог с тем же значением l) во внутренних областях атома сохраняют свою форму. В области вне атомного остова n_0s- и n_0p-электроны часто следует относить к соседним атомам, нежели к центральному атому.

Иная ситуация имеет место для валентной орбитали n_0l с $(n_0 - l) = 1$, угловая часть волновой функции которой не имеет аналога в атомном остове (орбитали 1s, 2p, 3d и 4f). Радиальная часть волновых функций этих электронов может меняться произвольно, так как их ортогональность к внутренним орбитам обеспечивается угловыми частями волновых функций.

Например, в металлах переходных элементов плотность внешних n_0s-электронов увеличивается во внутренних областях атома. Напротив, недостроенные n_0d-электроны делокализуются.

3.3. Эффекты ковалентности

При вычислении зарядовой (см. §2) и спиновой (см. §7) плотностей в области расположения ядра необходимо учитывать их изменения, возникающие из-за перекрывания электронных оболочек соседних атомов – так называемые "**эффекты ковалентности**". Рассмотрим методы, позволяющие учесть эти эффекты.

Метод молекулярных орбиталей. Молекулярная орбиталь (МО) – это одноэлектронная волновая функция для комплекса атомов, содержащего центральный (как правило, интересующий нас) атом и совокупность окружающих его атомов, удобная для построения многоэлектронных волновых функций. Она является собственной функцией одноэлектронного оператора (решением одноэлектронного уравнения Шредингера). Чаще всего для построения МО используется **метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)**. Предполагается, что электроны в молекуле находятся на орбиталях, охватывающих все ядра в молекуле (комплексе). В основном состоянии молекулы все ее электроны последовательно заполняют одноэлектронные МО по мере увеличения их энергии с учетом **принципа Паули**, согласно которому на одной орбитали не может находиться больше двух электронов с разными спинами.

Метод МО проиллюстрируем на простом примере молекулы, состоящей из двух атомов А и В. Молекулярная волновая функция электронов, участвующих в связи (валентных электронов при ионном остове), может быть представлена в виде линейной комбинации атомных волновых функций атома А – Ψ_A и атома В – Ψ_B:

$$\Psi = c(\Psi_A + j\Psi_B). \tag{4.44}$$

В общем случае атомные волновые функции Ψ_A и Ψ_B (атомные орбитали) являются смесью волновых функций Ψ_{nlm} "чистых" атомных состояний:

$$\Psi_A = \sum_{nlm} a_{nlm}\Psi_{nlm}^{A}, \ \Psi_B = \sum_{nlm} b_{nlm}\Psi_{nlm}^{B}. \tag{4.45}$$

Такие смешанные состояния (атомные орбитали) называются **гибридными**. Из условия нормировки волновой функции Ψ следует:

$$\int|\Psi|^2 \mathrm{d}V = c^2\int\left(|\Psi_A|^2 + j^2|\Psi_B|^2 + 2j\Psi_A\Psi_B\right)\mathrm{d}V = c^2(1 + j^2 + 2jS) = 1, \tag{4.46}$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{1 + j^2 + 2jS}}. \tag{4.47}$$

Здесь $S \equiv \int \Psi_A\Psi_B \mathrm{d}V$ – **интеграл перекрывания** волновых функций Ψ_A и Ψ_B, а j – **относительный вклад** Ψ_B в Ψ, определяющий **степень ионности (ковалентности) связи** I:

$$I \equiv \frac{(1 - j^2)}{(1 + j^2)}. \tag{4.48}$$

Степень ионности (ковалентности) связи I характеризует также **полярность связи** и может быть найден из величины дипольного момента d, характерного для данной связи: $I \cong \left|\frac{d}{el}\right|$, где l – расстояние между ядрами. Для чисто ионной связи (наибольшая полярность) – $j = 0$, $I = 1$, для чисто ковалентной связи – $j = 1$, $I = 0$.

Получим теперь интересующие нас электронные плотности на ядрах А ($\boldsymbol{r}_A = 0$) и В ($\boldsymbol{r}_B = 0$):

$$|\Psi(\boldsymbol{r}_A)|^2 = \frac{|\Psi_A(\boldsymbol{r}_A)|^2 + j^2|\Psi_B(\boldsymbol{r}_A)|^2 + 2j\Psi_A(\boldsymbol{r}_A)\Psi_B(\boldsymbol{r}_A)}{1 + j^2 + 2jS} \cong$$

$$\cong \frac{1}{1 + j^2 + 2jS}|\Psi_A(0)|^2, \tag{4.49}$$

$$|\Psi(\boldsymbol{r}_B)|^2 = \frac{|\Psi_A(\boldsymbol{r}_B)|^2 + j^2|\Psi_B(\boldsymbol{r}_B)|^2 + 2j\Psi_A(\boldsymbol{r}_B)\Psi_B(\boldsymbol{r}_B)}{1 + j^2 + 2jS} \cong$$

$$\cong \frac{j^2}{1 + j^2 + 2jS}|\Psi_B(0)|^2. \tag{4.50}$$

Следовательно, числа электронов с волновыми функциями Ψ_A и Ψ_B равны:

$$n_A = \frac{1}{1 + j^2 + 2jS}, \tag{4.51}$$

$$n_B = \frac{j^2}{1 + j^2 + 2jS}. \tag{4.52}$$

Как видим, в результате перекрывания волновых функций электроны делокализуются и меняется электронная плотность в области расположения ядра. Заметим, что плотность на ядре зависит от s-характера связи и при наличии нескольких связей суммируется по ним:

$$|\Psi_A(0)|^2 = \sum_i \sum_s a_{si}^2 |\Psi_s(0)|^2. \tag{4.53}$$

В теории **кристаллического поля** (КП) принимается, что основной причиной стабильности комплекса является электростатическое притяжение, возникающее между ионным или полярным лигандом (например, O^{2-}, Cl^-, HO^-) и центральным катионом. Под влиянием кристаллического поля (электростатического поля лигандов) снимается вырождение соответствующих орбиталей катиона. В теории КП пренебрегают любым перекрыванием между орбиталями катиона и лигандов и рассматривают только действие электростатического возмущения на орбитали катиона. Именно этим возмущением определяются гибридные состояния и энергетические уровни электронов в атоме и последовательность их заполнения.

Теория поля лигандов – это объединение электростатической теории КП и метода МО, учитывающего делокализацию электронов катиона и лигандов. Сначала строятся такие комбинации атомных орбиталей катиона, которые преобразуются по неприводимым представлениям группы точечной симметрии (в соответствии с теорией кристаллического поля). Затем, проделав то же самое для орбиталей лигандов, составляют линейные комбинации тех и других функций, которые преобразуются по одинаковым неприводимым представлениям (в соответствии с методом молекулярных орбиталей).

s- и d-Механизмы ковалентности. В соответствии с работами [43–47] для трехвалентных ионов железа, окруженного ионами кислорода, с учетом кристаллического поля лигандов можно рассматривать два практически независимых механизма ковалентности: **s-механизм** ($\Delta\delta_{cov}$) и **d-механизм** ($\Delta\delta_{red}$):

$$\Delta\delta = \Delta\delta_{cov} + \Delta\delta_{red}. \tag{4.54}$$

Первый из этих механизмов (**s-механизм**, рис. 4.5) заключается в том, что наблюдается **перенос** электронов из 2p-оболочки ионов кислорода в незаполненную 4s-оболочку иона железа и **перекрывание** волновых функций электронов 2p-оболочки иона кислорода с волновыми функциями заполненных 1s-, 2s- и 3s-оболочек иона железа. При этом наблюдается

увеличение зарядовой электронной плотности в области расположения ядра ^{57}Fe и соответствующее уменьшение изомерного сдвига $\Delta\delta_{cov}<0$.

s-механизм

Fe^{3+}		O^{2-}
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$	$4s \leftarrow 2p$ $1s,2s,3s \leftrightarrow 2p$	$1s^2 2s^2 2p^6$

Рис. 4.5. Схематическое изображение s-механизма эффектов ковалентности для ионов Fe^{3+} и O^{2}

При увеличении степени ковалентности число электронов Δn_{4s} на незаполненной 4s-орбите из-за переноса 2p-электронов возрастает. Электронная плотность в области расположения ядра $\Delta\rho(0)$ также возрастает, как из-за увеличения числа 4s-электронов, так и из-за деформации электронных облаков 1s- ,2s- и 3s-орбит. Сдвиг мессбауэровской линии $\Delta\delta_{cov}$ при этом уменьшается.

Второй из рассматриваемых механизмов (**d-механизм**, рис. 4.6) обусловлен **переносом** электронов из 2p-оболочки иона кислорода в частично незаполненную 3d-оболочку иона железа и **перекрыванием** волновых функций электронов 2p-оболочки иона кислорода с волновыми функциями 3d-оболочки иона железа.

d-механизм

Fe^{3+}		O^{2-}
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$	$3d \leftarrow 2p$ $3d \leftrightarrow 2p$	$1s^2 2s^2 2p^6$

Рис. 4.6. Схематическое изображение d-механизма эффектов ковалентности для ионов Fe^{3+} и O^{2-}

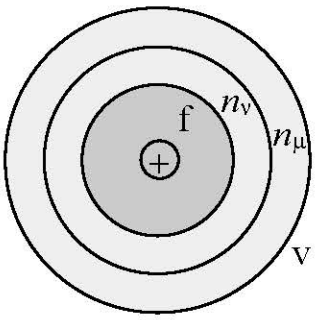
При этом наблюдается увеличение эффективного числа 3d-электронов, а значит из-за эффекта экранирования – уменьшение зарядовой плотности s-электронов в области расположения ядра атома железа и соответствующее увеличение изомерного сдвига на $\Delta\delta_{red} > 0$.

При увеличении степени ковалентности число электронов Δn_{3d} на незаполненной 3d-орбите из-за переноса 2p-электронов возрастает. Электронная плотность в области расположения ядра $\Delta\rho(0)$ при этом уменьшается, как из-за увеличения числа 3d-электронов, так и из-за деформации электронных облаков 3d-орбит. Сдвиг мессбауэровской линии $\Delta\delta_{red}$ при этом увеличивается.

Если учесть, что ковалентный вклад $\Delta\delta_{cov}$ в сдвиг мессбауэровской линии в случае s-механизма заметно больше вклада $\Delta\delta_{red}$ в случае d-механизма – $\Delta\delta_{cov} - \Delta\delta_{red} < 0$, то становятся понятными отмеченные в работе [41] корреляции (см. следующий параграф).

§4. Феноменологический подход

Поскольку плотность электронов на ядре $|\Psi(0)|^2$, а значит и сдвиг мессбауэровской линии δ_I (см. §2), однозначно связана с электронной конфигурацией иона, можно записать феноменологическое уравнение их взаимосвязи.



Полагая, что **плотность электронов на ядре** является функцией **числа валентных электронов** n_ν и n_μ

$$|\Psi(0)|^2 \equiv \rho(n_\nu, n_\mu),$$

где ν и μ – валентные оболочки атома, и складывается из электронной плотности, обусловленной внутренними ρ^f (остовом) и валентными ρ^v электронными оболочками, запишем:

$$\rho(n_\nu,n_\mu) = \rho^f(n_\nu,n_\mu) + \rho^v(n_\nu,n_\mu). \qquad (4.55)$$

Разлагая это выражение в ряд по изменению чисел электронов на двух ν и μ валентных оболочках относительно какой-то совокупности значений $n_{\nu 0}$ и $n_{\mu 0}$, получим:

$$\rho(n_\nu,n_\mu) = \rho(n_{\nu 0},n_{\mu 0}) + \left(\frac{\partial\rho^f}{\partial n_\nu}\right)_0 \delta n_\nu + \left(\frac{\partial\rho^f}{\partial n_\mu}\right)_0 \delta n_\mu + \left(\frac{\partial\rho^v}{\partial n_\nu}\right)_0 \delta n_\nu + \left(\frac{\partial\rho^v}{\partial n_\mu}\right)_0 \delta n_\mu +$$

$$+\left(\frac{\partial^2\rho^v}{\partial n_\nu \partial n_\mu}\right)_0 \delta n_\nu \delta n_\mu + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\rho^v}{\partial n_\nu^2}\right)_0 \delta n_\nu \delta n_\nu + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\rho^v}{\partial n_\mu^2}\right)_0 \delta n_\mu \delta n_\mu + \ldots \qquad (4.56)$$

Первый член в разложении (4.56) является электронной плотностью в области расположения ядра при конкретном числе валентных электронов $n_{\nu 0}$ и $n_{\mu 0}$. Второй и третий можно интерпретировать, как вклады от **экранирования электронного остова** дополнительными электронами δn_ν и δn_μ на валентных оболочках. Следующие два – как **прямые вклады** от изменения числа валентных электронов δn_ν и δn_μ. Шестой член – как **экранирование прямого вклада** дополнительных электронов с одной из валентных орбит дополнительными электронами с другой валентной орбиты. Последние два члена – как **самоэкранирование** дополнительными электронами валентных оболочек. Вкладами от экранирования дополнительными валентными электронами результата экранирования электронного остова этими же электронами можно пренебречь.

4.1. Ядра ^{57}Fe

Свободный атом железа $_{26}$Fe имеет электронную конфигурацию оболочек $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Две внешние оболочки 3d и 4s являются валентными оболочками. Ковалентные и ионные соединения железа имеют различное число 3d- и 4s-электронов, зависящее от характера гибридизации и степени ковалентности (ионности) образуемых химических связей.

Будем отсчитывать изменение электронной плотности на ядре из-за эффектов ковалентности относительно величины, соответствующей ионному состоянию Fe^{3+} с электронной конфигурацией $3d^5 4s^0$ валентных оболочек, тогда [38]:

$$\rho(n_{3d}, n_{4s}) \cong \rho(3d^5 4s^0) + \left(\frac{\partial \rho^f}{\partial n_{3d}}\right)_0 \delta n_{3d} + \left(\frac{\partial \rho^v}{\partial n_{4s}}\right)_0 \delta n_{4s} =$$

$$= \rho(3d^5 4s^0) + A^f (n_{3d} - 5) + A^v n_{4s}, \qquad (4.57)$$

где $\rho(3d^5 4s^0)$ – плотность, создаваемая электронной оболочкой иона Fe^{3+} без дополнительных валентных электронов – $\delta n_{3d} = n_{3d} - 5$ и $\delta n_{4s} = n_{4s}$, $A^f \delta n_{3d}$ – вклад от экранирования электронного остова дополнительными 3d-электронами ($A^f < 0$), $A^v \delta n_{4s}$ – прямой вклад от дополнительных 4s-электронов ($A^v > 0$).

В работе [39], основываясь на результатах расчета электронной плотности, показано, что изменение числа 3d-электронов с 5 до 6 приводит к уменьшению электронной плотности на $A^f = -2.493$ (экранируя 3s- и в меньшей степени 2s- и 1s-электроны), а появление 4s-электрона – к увеличению плотности на $A^v = +7.2$. (Здесь зарядовая плотность дана в атомных единицах – a_0^{-3}, где a_0 – Боровский радиус.) Следовательно:

$$\rho(n_{3d}, n_{4s}) = \rho(3d^5 4s^0) - 2.493 \cdot (n_{3d} - 5) + 7.2 \cdot n_{4s}. \qquad (4.58)$$

В этой же работе показано, что с учетом экспериментальных данных для различных валентных состояний атомов железа величина калибровочной константы α ($\Delta\delta_I \sim \alpha |\Psi(0)|^2$) равна (см. (4.21)):

$$\alpha_{Fe} = -0.276 \text{ мм/с}. \qquad (4.59)$$

Тогда, зная изомерный сдвиг для конфигурации $3d^5 4s^0$ (иона Fe^{3+}) относительно нитропруссида натрия $\delta_0 = 0.95$ мм/с (а, следовательно и относительно α-Fe – $\delta_0 = 0.685$ мм/с), получим (рис. 4.7 и рис. 4.8):

$$\delta_I = \delta_0 + \alpha_{Fe} \cdot (A^f \cdot (n_{3d} - 5) + A^v \cdot n_{4s}) =$$

$$= 0.685 - 0.276 \cdot (-2.493 \cdot (n_{3d} - 5) + 7.2 \cdot n_{4s}) =$$

$$= 0.685 + 0.688 \cdot (n_{3d} - 5) - 1.987 \cdot n_{4s}. \qquad (4.60)$$

Как видим, из-за частично ковалентного характера химической связи в соединениях с одинаковой валентностью наблюдаются различные сдвиги.

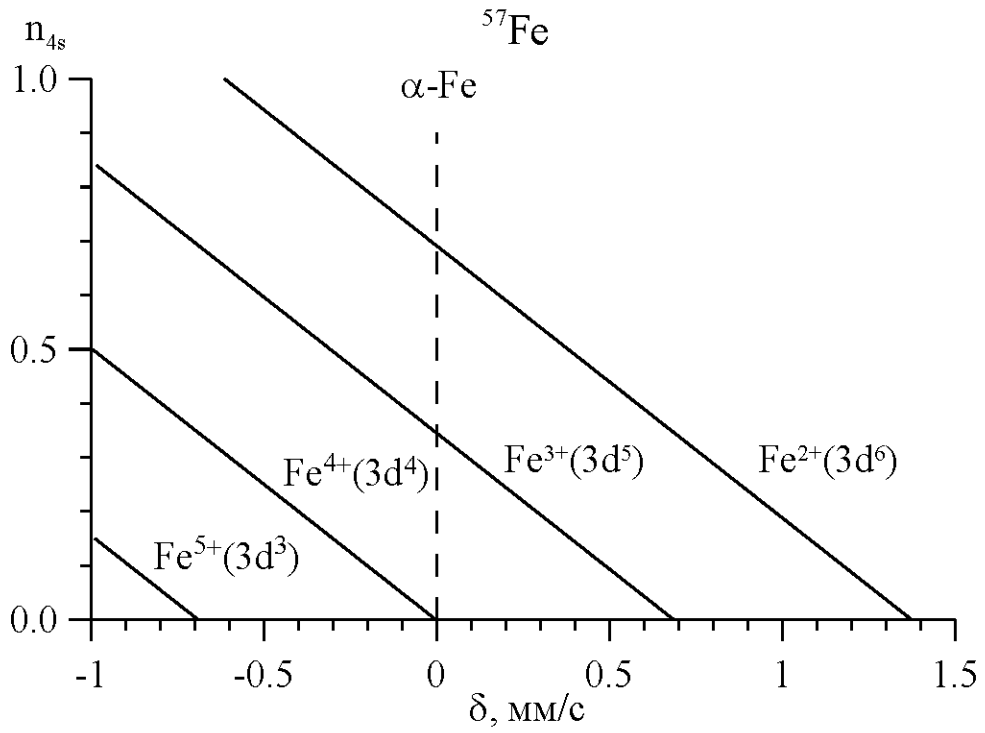


Рис. 4.7. Взаимосвязь сдвига мессбауэровской линии ядер ^{57}Fe с числом 3d- и 4s-электронов (см. (4.60))

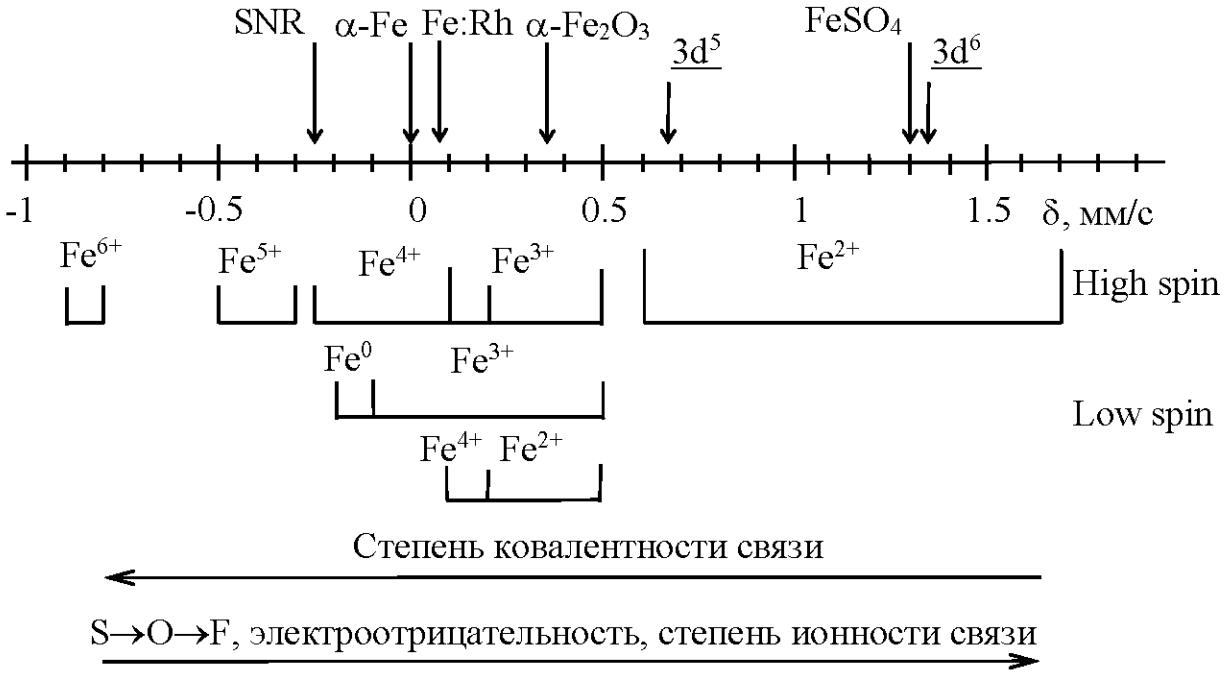


Рис. 4.8. Характерные области значений сдвигов мессбауэровской линии ядер ^{57}Fe для различных валентных и спиновых состояний

В результате проведенного анализа существующих экспериментальных данных об изомерных сдвигах δ_I для ядер ^{57}Fe в ионно-ковалентных

минеральных соединениях автор работы [41] пришел к выводу, что наблюдается (см. табл. 4.1 и 4.2):

1) систематическое уменьшение сдвига δ_I при увеличении окисного (зарядового) состояния железа;

2) в основном уменьшение сдвига с уменьшением координации атома железа;

Табл. 4.1. Среднее значение и интервал значений сдвига мессбауэровской линии ядер ^{57}Fe при комнатной температуре в мм/с относительно α-Fe. Число в скобках для каждой координации – число соединений, по которым было проведено усреднение [41]

Координация	Окисное состояние атома Fe				
	+2	+3	+4	+5	+6
(FeF_6) – октаэдрическая	(27) 1.36 1.27÷1.43	(37), 0.45 0.42÷0.50			
(FeO_8) – кубическая	(3) 1.28 1.24÷1.29				
(FeO_6) – октаэдрическая	(27) 1.14 1.04÷1.28	(88) 0.37 0.29÷0.50	(10) –0.02 –0.20÷+0.06	(1) –0.41	
(FeO_5) – пятивершинник	(1) 1.07 1.06÷1.21	(14) 0.27 0.22÷0.34			
(FeO_4) – тетраэдрическая	(7) 0.94 0.92÷0.96	(39) 0.20 0.11÷0.30			(5) –0.91
(FeO_4) – квадрат в плоскости	(1) 0.75				

Табл. 4.2. Интервал значений сдвига δ мессбауэровской линии ядер ^{57}Fe при комнатной температуре относительно α-Fe [42]

Химическая связь и кристаллическая симметрия	δ, mm/s
Fe^{3+}—O (T_d)	+0.285 ÷ +0.385
Fe^{3+}—O (O_h)	+0.335 ÷ +0.585
Fe^{2+}—O (T_d)	+0.785 ÷ +0.935
Fe^{2+}—O (O_h)	+0.885 ÷ +1.285
Fe^{3+}—S (T_d)	+0.135 ÷ +0.235
Fe^{3+}—S (O_h)	+0.185 ÷ +0.435
Fe^{2+}—S (T_d)	+0.485 ÷ +0.685
Fe^{2+}—S (O_h)	+0.785 ÷ +0.985

3) в основном увеличение сдвига при увеличении электроотрицательности лиганда (см. п. 11 в Приложении I) (уменьшении степени ковалентности):

– при переходе от O к F – электроотрицательность растет, плотность электронов на анионе F растет, а на катионе Fe падает, следовательно, сдвиг мессбауэровской линии на ядрах ^{57}Fe – растет;

– при переходе от O к S – электроотрицательность падает, плотность электронов на анионе S падает, а на катионе Fe растет, следовательно, сдвиг мессбауэровской линии на ядрах ^{57}Fe – падает;

4) в большинстве случаев изомерный сдвиг растет при увеличении длины связи железо – лиганд (растет степень ионности связи, при больших расстояниях – отдельные ионы железа и лиганда).

4.2. Ядра ^{119}Sn

Свободный атом олова $_{50}$Sn имеет электронную конфигурацию оболочек $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$. Две внешние оболочки 5s и 5p являются валентными оболочками. Для двухвалентного Sn^{2+} и четырехвалентного Sn^{4+} атомов в полностью ионных состояниях внешними оболочками будут $4d^{10}5s^2$ и $4d^{10}$ соответственно. Ковалентные соединения олова имеют промежуточное число 5s- и 5p-электронов, зависящее от характера гибридизации и степени ковалентности (ионности) образуемых химических связей. В соответствии с феноменологическим описанием [38]:

$$\rho(n_{5s}, n_{5p}) = \rho(5s^0 5p^0) + \left(\frac{\partial \rho^f}{\partial n_{5s}}\right)_0 \delta n_{5s} + \left(\frac{\partial \rho^v}{\partial n_{5s}}\right)_0 \delta n_{5s} +$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_{5s} \partial n_{5p}}\right)_0 \delta n_{5s} \delta n_{5p} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_{5s} \partial n_{5s}}\right)_0 \delta n_{5s} \delta n_{5s}, \qquad (4.61)$$

$$\rho(n_{5s}, n_{5p}) = \rho(5s^0 5p^0) + A^f n_{5s} + A_1^v n_{5s} + A_2^v n_{5s} n_{5p} + A_3^v n_{5s} n_{5s}, \qquad (4.62)$$

где $\rho(5s^0 5p^0)$ – плотность, создаваемая остовом без валентных электронов – $\delta n_{5s} = n_{5s}$ и $\delta n_{5p} = n_{5p}$, соответствующим атому Sn^{4+}; A^f – результат антиэкранирования внутренних электронов одним 5s-электроном (из-за сжатия электронных облаков 1s-, 2s-, 3s- и 4s-электронов); A_1^v – зарядовая плотность, создаваемая непосредственно одним 5s-электроном; A_2^v – результат экранирования 5s-электрона одним 5p-электроном; A_3^v – результат самоэкранирования 5s-электрона.

Используя результаты теоретических вычислений изменения зарядовой плотности на ядре, и сопоставляя их со значениями изомерных сдвигов для ионных соединений, было получено калибровочное уравнение для изомерного сдвига относительно источника ^{119}Sn в $BaSnO_3$, как функции числа 5s- и 5p-электронов (см. рис. 4.9 и 4.10):

$$\delta_{\mathrm{I}} = \delta_0 + \alpha_{\mathrm{Sn}}\left(A^{\mathrm{f}} n_{5\mathrm{s}} + A_1^{\mathrm{v}} n_{5\mathrm{s}} + A_2^{\mathrm{v}} n_{5\mathrm{s}} n_{5\mathrm{p}} + A_3^{\mathrm{v}} n_{5\mathrm{s}} n_{5\mathrm{s}}\right) =$$
$$= -0.433 + 3.01 \cdot n_{5\mathrm{s}} - 0.17 \cdot n_{5\mathrm{s}} n_{5\mathrm{p}} - 0.20 \cdot n_{5\mathrm{s}}^2 . \qquad (4.63)$$

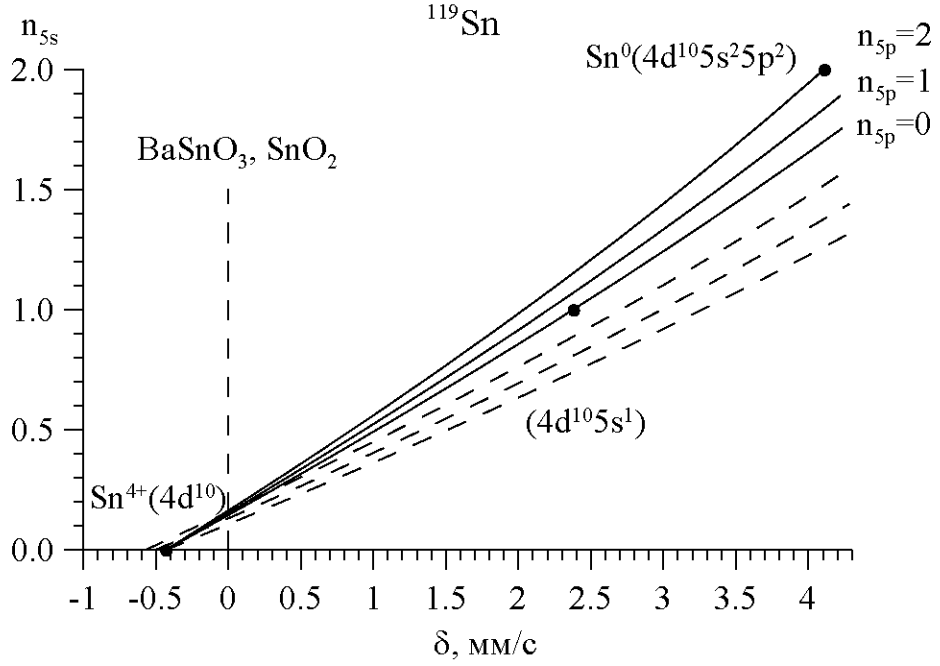


Рис. 4.9. Взаимосвязь сдвига мессбауэровской линии ядер ^{119}Sn с числом 5s- и 5p-электронов

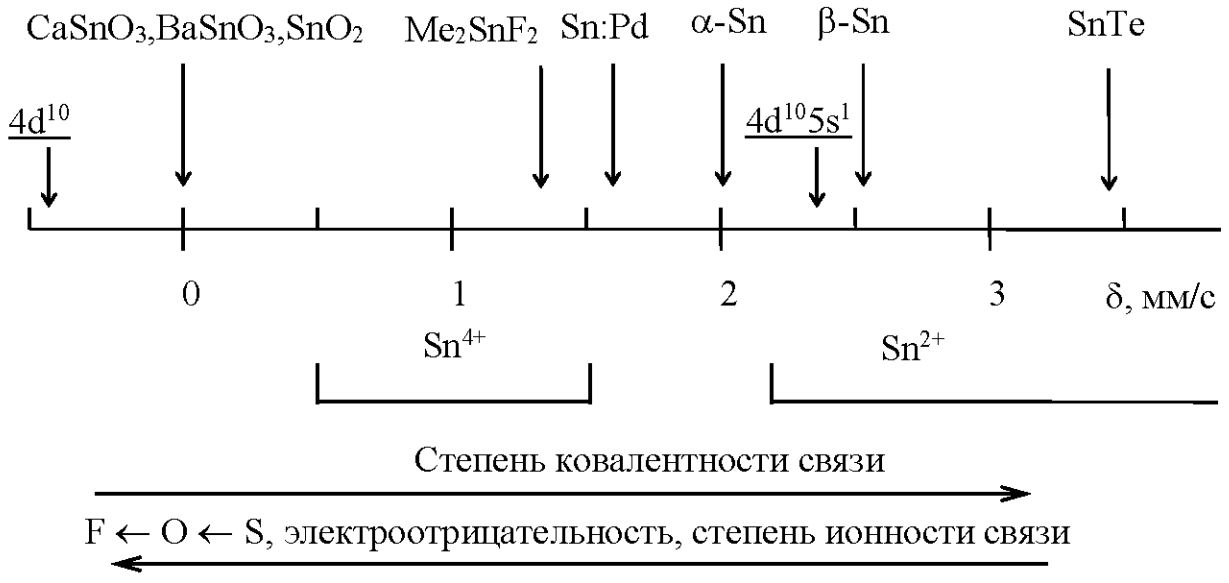


Рис. 4.10. Характерные области значений сдвигов мессбауэровской линии ядер ^{119}Sn для различных валентных состояний

По другим литературным данным [48] характерные области значений сдвига несколько иные (см. штриховые линии на рис. 4.8):

$$\Delta\delta_{\mathrm{I}} = -0.433 + 4.08 \cdot n_{5\mathrm{s}} - 0.07 \cdot n_{5\mathrm{p}} - 0.21 \cdot n_{5\mathrm{s}} n_{5\mathrm{p}} - 0.38 \cdot n_{5\mathrm{s}}^2 . \qquad (4.64)$$

В случае четырехвалентного атома олова в чисто ковалентных соединениях с четырьмя одинаковыми атомами валентные электроны олова $5s^2$ и $5p^2$ образуют четыре эквивалентные sp^3-гибридные связи. Атом олова находится в возбужденном состоянии с электронной конфигурацией $5s5p^3$. Образуются гибридные волновые функции, которые являются линейными комбинациями атомных одноэлектронных функций (орбиталей). Максимальные значения гибридных волновых функций направлены в сторону образовавшихся связей – к вершинам тетраэдра. Образуется более прочная связь и энергия системы понижается.

В чисто ковалентной тетраэдрической структуре нормированными гибридными волновыми функциями будут:

$$\begin{cases} \Psi_1 = \frac{1}{2}(\Psi_{5s} + \Psi_{5p_x} + \Psi_{5p_y} + \Psi_{5p_z}), \\ \Psi_2 = \frac{1}{2}(\Psi_{5s} + \Psi_{5p_x} - \Psi_{5p_y} - \Psi_{5p_z}), \\ \Psi_3 = \frac{1}{2}(\Psi_{5s} - \Psi_{5p_x} + \Psi_{5p_y} - \Psi_{5p_z}), \\ \Psi_4 = \frac{1}{2}(\Psi_{5s} - \Psi_{5p_x} - \Psi_{5p_y} + \Psi_{5p_z}). \end{cases} \tag{4.65}$$

Одна такая связь (точнее – соответствующие ей связывающие электроны) дает вклад в электронную плотность на ядре $\frac{|\Psi_s(0)|^2}{4}$, а четыре таких связи создают плотность $|\Psi_s(0)|^2$, эквивалентную плотности, обусловленной одним 5s-электроном. Такая ситуация имеет место в сером олове – α-Sn. Однако из-за эффекта экранирования положение линии несколько смещено к линии для чисто ионных соединений Sn^{4+} (рис. 4.9).

Подведем некоторые итоги феноменологического подхода.

1. Изомерный сдвиг мессбауэровской линии определяется конкретной электронной конфигурацией мессбауэровского атома, в первую очередь заполненностью его валентных оболочек.

2. Влияние ближайшего окружения состоит в изменении этой заполненности из-за эффектов ковалентности.

3. Для феноменологического метода оценки заселенностей валентных оболочек при интерпретации наблюдаемых сдвигов необходима дополнительная информация, поскольку в процессе образования связей меняется заселенность, как правило, двух оболочек.

§5. Электрическое квадрупольное взаимодействие и квадрупольное смещение компонент спектра

В §1 этой главы было показано, что энергия электростатического взаимодействия ядра с внешним полем имеет вид:

$$E_q = \varphi(0)eZ + \frac{2}{3}\pi Ze^2 < r^2 > |\Psi(0)|^2 + \frac{1}{6}\sum_{\alpha,\beta}\varphi_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}, \qquad (4.66)$$

где $E_Q = \frac{1}{6}\sum_{\alpha,\beta}\varphi_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}$ – энергия квадрупольного взаимодействия, $\varphi_{\alpha\beta}$ – тензор градиента электрического поля (ГЭП) в области расположения ядра (в центре распределения его заряда), $Q_{\alpha\beta}$ – тензор квадрупольного момента ядра.

5.1. Свойства тензоров квадрупольного момента ядра и градиента электрического поля

Напомним (см. §1), что **тензор квадрупольного момента ядра** – это симметричный тензор с нулевым следом, характеризующий пространственное распределение заряда в ядре:

$$Q_{\alpha\beta} \equiv 3Q'_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}\sum_{\gamma}Q'_{\gamma\gamma} \equiv \int_V \rho_n(\boldsymbol{r})\{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta}r^2\}\mathrm{d}V. \qquad (4.67)$$

Экспериментально установлено, что в общем случае <u>распределение заряда</u> в ядре $\rho_n(\boldsymbol{r})$, не обладая сферической симметрией, <u>обладает аксиальной симметрией</u> относительно некоторой оси Z_0. В этом случае ось Z_0 является главной и наряду с остальными декартовыми осями X_0 и Y_0 – собственной осью тензора квадрупольного момента ядра и поэтому $Q_{\alpha\beta} = 0$ при $\alpha \neq \beta$ и, поскольку след этого тензора равен нулю, $Q_{x_0x_0} = Q_{y_0y_0} = -\frac{1}{2}Q_{z_0z_0}$:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} Q_{x_0x_0} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{y_0y_0} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{z_0z_0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}Q_{z_0z_0} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}Q_{z_0z_0} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{z_0z_0} \end{pmatrix}. \qquad (4.68)$$

Другими словами, тензор квадрупольного момента ядра в общем случае определяется направлением оси Z_0 и **главной компонентой тензора** $Q_{z_0z_0}$ (всего <u>тремя скалярными величинами</u>). Форма распределения заряда в ядре может быть представлена эллипсоидом вращения с осью Z_0. Если $Q_{z_0z_0} > 0$, то эллипсоид вытянут вдоль оси Z_0, если $Q_{z_0z_0} < 0$, то эллипсоид сплющен вдоль Z_0.

Рассмотрим симметричный тензор градиента электрического поля (ГЭП) $\varphi_{\alpha\beta} \equiv -\nabla_\alpha E_\beta = \nabla_\alpha \nabla_\beta \varphi = \left(\dfrac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0$ в собственных осях – в системе координат (X, Y, Z), связанной с кристаллом, тогда недиагональные элементы тензора равны нулю $\varphi_{\alpha \neq \beta} = 0$ и

$$\varphi_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \varphi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varphi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{zz} \end{pmatrix}. \tag{4.69}$$

Покажем, что для электронов, создающих электрическое поле в области расположения ядра и имеющих сферически симметричную волновую функцию (s-электроны в атоме), энергия квадрупольного взаимодействия E_Q равна нулю. Действительно, в этом случае $\varphi_{xx} = \varphi_{yy} = \varphi_{zz}$ и

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} \varphi_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} = \frac{1}{6} \varphi_{\alpha\alpha} \sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} = 0, \tag{4.70}$$

так как след тензора квадрупольного момента ядра $Q_{\alpha\beta}$ в соответствии с определением (4.9) равен нулю.

Далее будем рассматривать только электроны, не имеющие сферически симметричную волновую функцию. Это как раз те электроны, для которых зарядовая электронная плотность в области расположения ядра равна нулю (p-, d-, f-, … электроны в атоме и заряды вне атома) и потому для них справедливо **уравнение Лапласа –** $\varphi_{xx} + \varphi_{yy} + \varphi_{zz} = 0$.

В рассматриваемом случае тензор ГЭП целиком определяется ориентацией своих собственных осей (X, Y, Z) и еще двумя параметрами: **градиентом электрического поля** eq и **параметром асимметрии** η (всего пятью скалярными величинами). Если собственные оси тензора X, Y и Z выбрать так, что $|\varphi_{xx}| \le |\varphi_{yy}| \le |\varphi_{zz}|$, то

$$eq \equiv \varphi_{zz}, \; \eta \equiv \frac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}}, \tag{4.71}$$

при этом $0 \le \eta \le 1$.

Поскольку потенциал электростатического поля, создаваемого на ядре внешними по отношению к ядру зарядами, удовлетворяет уравнению Лапласа $\varphi_{xx} + \varphi_{yy} + \varphi_{zz} = 0$, то, воспользовавшись определением параметра асимметрии (4.71) $\varphi_{xx} - \varphi_{yy} = \eta \varphi_{zz}$, будем иметь:

$$\varphi_{xx} = -\frac{1-\eta}{2} \varphi_{zz}, \; \varphi_{yy} = -\frac{1+\eta}{2} \varphi_{zz}. \tag{4.72}$$

5.2. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия и сверхтонкая структура ядерных уровней

Поскольку ядро является микроскопической квантовой системой, перейдем от классического описания электрического квадрупольного сверхтонкого взаимодействия к квантовому описанию. Пусть ядро состоит из Z протонов, тогда для объемной плотности пространственного распределения заряда ядра можно записать:

$$\rho_{\text{п}}(\boldsymbol{r}) = e\sum_{i=1}^{Z}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}^i), \tag{4.73}$$

где e и $\boldsymbol{r}^i$ – заряд и радиус-вектор i-го протона. Тензор квадрупольного момента ядра будет равен:

$$Q_{\alpha\beta} \equiv \int_V \rho_{\text{п}}(\boldsymbol{r})\left\{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta}r^2\right\}\mathrm{d}V = e\sum_{i=1}^{Z}\left\{3x_\alpha^i x_\beta^i - \delta_{\alpha\beta}(r^i)^2\right\}. \tag{4.74}$$

В квантовой механике в координатном представлении компоненте тензора $Q_{\alpha\beta}$ будет соответствовать оператор $\hat{Q}_{\alpha\beta} \equiv Q_{\alpha\beta}$ (общую стратегию перехода к квантовому описанию см. п. 10.2 в Приложении I). В состоянии ядра, определяемом волновой функцией Ψ_{I,m_I}, наблюдаемыми компонентами тензора квадрупольного момента будут диагональные матричные элементы:

$$< \Psi_{I,m_I}\left|\hat{Q}_{\alpha\beta}\right|\Psi_{I,m_I} >=< \Psi_{I,m_I}\left|e\sum_{i=1}^{Z}\left\{3x_\alpha^i x_\beta^i - \delta_{\alpha\beta}(r^i)^2\right\}\right|\Psi_{I,m_I} >. \tag{4.75}$$

Согласно **теореме Вигнера-Эккарта** оператор тензора квадрупольного момента ядра $\hat{Q}_{\alpha\beta}$ может быть выражен через тензор, составленный из операторов компонент $\hat{I}_\alpha$ и оператора $\hat{\boldsymbol{I}}^2$ квадрата полного момента количества движения (**спина**) ядра $\boldsymbol{I}$ (по той причине, что оператор тензора квадрупольного момента ядра преобразуется при вращении осей координат также, как тензор, составленный из операторов компонент полного момента количества движения ядра):

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = e\sum_{i=1}^{Z}\left\{3x_\alpha^i x_\beta^i - \delta_{\alpha\beta}(r^i)^2\right\} = C\cdot\left\{\frac{3}{2}\left(\hat{I}_\alpha\hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta\hat{I}_\alpha\right) - \delta_{\alpha\beta}\hat{\boldsymbol{I}}^2\right\}. \tag{4.76}$$

По определению (**электрический**) **квадрупольный момент ядра** eQ (Q – в единицах заряда протона $e > 0$) – это наблюдаемое в эксперименте значение главной компоненты тензора квадрупольного момента ядра $Q_{z_0z_0}$ в состоянии с максимальным значением квантового числа $m_I = I$ проекции I_{z0} полного момента I:

$$eQ \equiv < \Psi_{I,I}\left|\hat{Q}_{z_0z_0}\right|\Psi_{I,I} >. \tag{4.77}$$

В соответствии с определением квадрупольного момента ядра eQ:

$$eQ \equiv C \cdot < \Psi_{I,I} \left| 3\hat{I}_{z_0}^2 - \hat{I}^2 \right| \Psi_{I,I} > = C \cdot \left(3I^2 - I(I+1)\right) = C \cdot I(2I-1), \quad (4.78)$$

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)}, \quad (4.79)$$

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{2} \left(\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha \right) - \delta_{\alpha\beta} \hat{\boldsymbol{I}}^2 \right\}. \quad (4.80)$$

Заметим, что для ^{57}Fe и ^{119}Sn квадрупольные моменты ядер в возбужденном состоянии ($I^{ex} = 3/2$) равны: $Q(^{57}\text{Fe},\ I = 3/2) = +0.14$ [49, 50] и $Q(^{119}\text{Sn},\ I = 3/2) = +0.094$ б [см. сайт http://www.mossbauer.org или http://www.medc.dicp.ac.cn].

Для ядерных состояний с полным моментом количества движения равным нулю – $I = 0$ квадрупольный момент также равен нулю – $Q = 0$, так как в этом случае распределение заряда в ядре вообще не имеет преимущественного направления. В случае состояний с $I = 1/2$ квадрупольный момент также отсутствует вследствие общей теоремы (см., например, [4]) о том, что порядок мультипольного момента системы с полным моментом I не может быть больше $2I$ (см. также (4.79)).

В квантовой механике в координатном представлении компоненте тензора градиента электрического поля $\varphi_{\alpha\beta}$ будет соответствовать оператор $\hat{\varphi}_{\alpha\beta} \equiv \varphi_{\alpha\beta}$, и гамильтониан квадрупольного взаимодействия запишется в виде:

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} \hat{\varphi}_{\alpha\beta} \hat{Q}_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha,\beta} \varphi_{\alpha\beta} \left\{ \frac{3}{2} \left(\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha \right) - \delta_{\alpha\beta} \hat{\boldsymbol{I}}^2 \right\}. \quad (4.81)$$

В собственных осях тензора ГЭП будем иметь:

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_\alpha \hat{\varphi}_{\alpha\alpha} \hat{Q}_{\alpha\alpha} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left(\sum_\alpha \varphi_{\alpha\alpha} 3\hat{I}_\alpha^2 - \sum_\alpha \varphi_{\alpha\alpha} \hat{\boldsymbol{I}}^2 \right) =$$

$$= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sum_\alpha \varphi_{\alpha\alpha} \hat{I}_\alpha^2 = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left(\varphi_{xx} \hat{I}_x^2 + \varphi_{yy} \hat{I}_y^2 + \varphi_{zz} \hat{I}_z^2 \right), \quad (4.82)$$

поскольку $\sum_\alpha \varphi_{\alpha\alpha} = 0$.

Введем операторы повышения и понижения проекции m_I полного момента I ядра (см. п. 10.3 в Приложении I):

$$\hat{I}_+ \equiv (\hat{I}_x + i\hat{I}_y) \text{ и } \hat{I}_- \equiv (\hat{I}_x - i\hat{I}_y). \quad (4.83)$$

Тогда гамильтониан квадрупольного сверхтонкого взаимодействия с учетом (4.72) запишется в виде:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)}\left(\varphi_{xx}\hat{I}_x^2 + \varphi_{yy}\hat{I}_y^2 + \varphi_{zz}\hat{I}_z^2\right) =$$

$$= \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[-(1-\eta)\hat{I}_x^2 - (1+\eta)\hat{I}_y^2 + 2\hat{I}_z^2\right] =$$

$$= \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[3\hat{I}_z^2 - \hat{\boldsymbol{I}}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)\right] =$$

$$= \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[3\hat{I}_z^2 - \hat{\boldsymbol{I}}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)\right]. \qquad (4.84)$$

В случае аксиально-симметричного тензора ГЭП ($\eta = 0$)

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left(3\hat{I}_z^2 - \hat{\boldsymbol{I}}^2\right) \qquad (4.85)$$

и собственные значения гамильтониана $\hat{H}_Q$ равны:

$$E_{I,m_I} = \left\langle \psi_{I,m_I} \middle| \hat{H}_Q \middle| \psi_{I,m_I} \right\rangle = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[3m_I^2 - I(I+1)\right], \qquad (4.86)$$

где m_I – магнитное квантовое число для ядра, e^2qQ – **константа (сверхтонкого электрического) квадрупольного взаимодействия**.

В частности, для спина $I = 3/2$:

$$E_{3/2,\pm1/2} = -\frac{e^2qQ}{4},\ E_{3/2,\pm3/2} = +\frac{e^2qQ}{4}. \qquad (4.87)$$

Как видим, сверхтонкое (электрическое) квадрупольное взаимодействие приводит к снятию вырождения ядерного уровня со спином 3/2 (случай случай возбужденного состояния ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn) только по абсолютной величине проекции полного момента (рис. 4.11) и к появлению в спектре квадрупольного дублета (рис. 4.12).

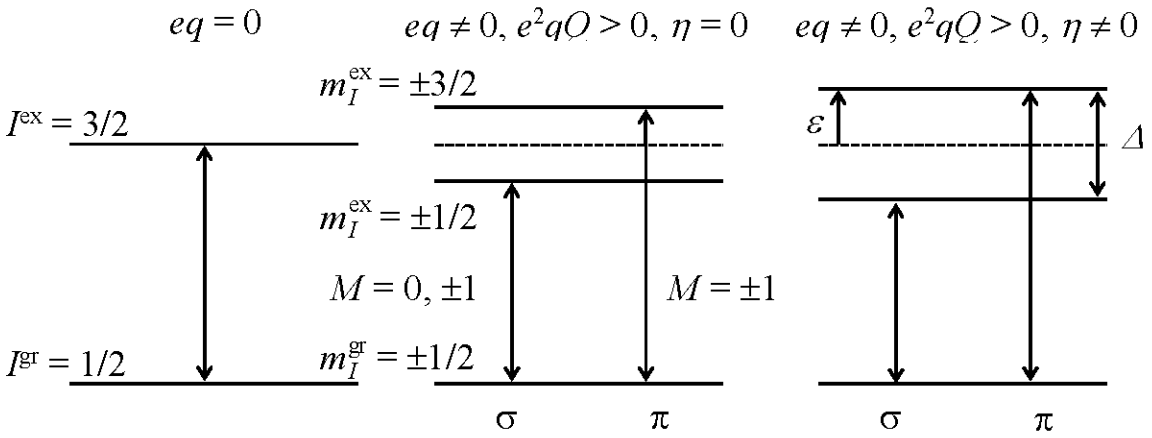


Рис. 4.11. Расщепление ядерных уровней в неоднородном электрическом поле и межуровневые переходы для ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn

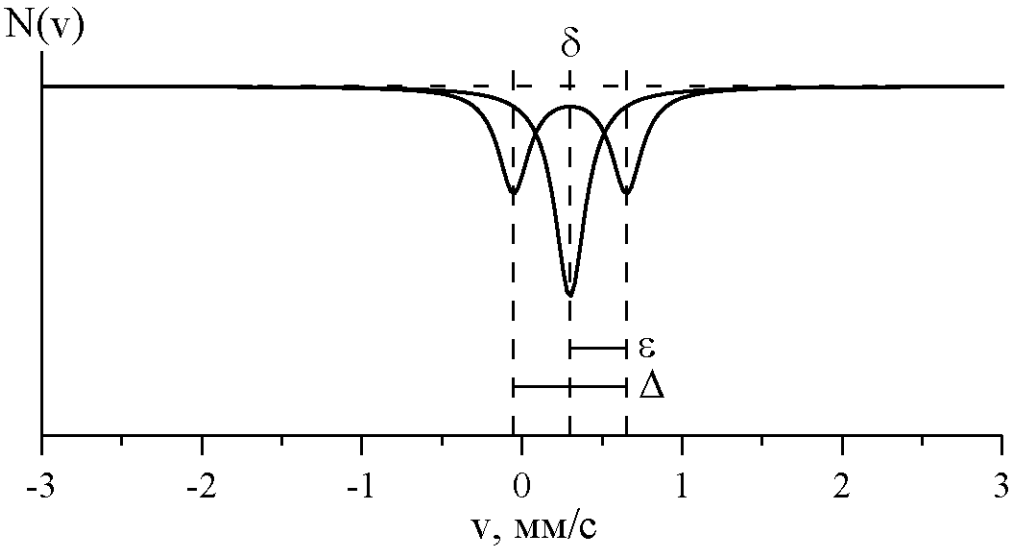


Рис. 4.12. Синглет и квадрупольный дублет в мессбауэровском спектре ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn; δ – сдвиг мессбауэровской линии, ε – квадрупольное смещение и $\Delta = 2|\varepsilon|$ – квадрупольное расщепление мессбауэровской линии

Заметим, что изображенное на рис. 4.11 расщепление уровней возбужденного состояния для ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn будет соответствовать положительному градиенту электрического поля eq, поскольку квадрупольный момент Q для этих ядер ^{57}Fe положителен.

В общем случае, когда $\eta \neq 0$, оператор $\hat{H}_Q$ имеет недиагональные матричные элементы $\left\langle \Psi_{I,m_I} \middle| \hat{H}_Q \middle| \Psi_{I,m_I} \right\rangle$, обусловленные операторами $\hat{I}_+^2$ и $\hat{I}_-^2$ (см. п. 10.3 в Приложении I). В этом случае m_I не является хорошим квантовым числом, т.е. интегралом движения, и расщепленные подуровни не имеют определенных значений m_I даже при малых значениях η.

В случае спина $I = 3/2$, когда $\eta \neq 0$, собственные значения гамильтониана равны (см., например, [4, 5]):

$$E_{3/2,\pm 1/2} = -\frac{e^2qQ}{4}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \; E_{3/2,\pm 3/2} = +\frac{e^2qQ}{4}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \qquad (4.88)$$

где индексы при энергиях означают проекцию момента m_I для тех состояний, в которые переходят состояния при $\eta \Rightarrow 0$. Как видим, уровни остаются двукратно вырожденными (рис. 4.10). В мессбауэровском спектре в этом случае наблюдается квадрупольное смещение компонент (см. рис. 4.11)

$$\varepsilon = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{e^2qQ}{4}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}. \qquad (4.89)$$

5.3. Интенсивности ядерных переходов

Вследствие закона сохранения проекции момента импульса (количества движения) в добавление к правилу отбора по полному моменту I, которое определяет мультипольность излучения (см. §1 в Главе I), формулируется правило отбора по проекции m_I полного момента I, определяющее **магнитное квантовое число** M **электромагнитного излучения**:

$$M = \Delta m_I = m_I^{\text{ex}} - m_I^{\text{gr}} . \tag{4.90}$$

Понятно, что, если L – **угловой момент излучения**, то M может быть равно лишь 0, ±1, ..., ±(L – 1), ± L.

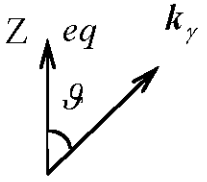
Относительная интенсивность γ-линии $I_{\text{ex}\to\text{gr}}$ для чистого излучения (и поглощения) с угловым моментом L и магнитным квантовым числом M, испускаемого в направлении $\boldsymbol{k}$, при переходе ядра из возбужденного состояния I^{ex}, m_I^{ex} в основное состояние I^{gr}, m_I^{gr} определяется матричным элементом

$$I_{\text{ex}\to\text{gr}} = \left| \left\langle \Psi_{I^{\text{ex}},m_I^{\text{ex}}} \middle| \hat{H}(A) \middle| \Psi_{I^{\text{gr}},m_I^{\text{gr}}} \right\rangle \right|^2 , \tag{4.91}$$

где $\hat{H}(A)$ – **оператор взаимодействия ядра с полем излучения**, A – **вектор-потенциал электромагнитной волны**.

Угловое распределение интенсивности магнитного дипольного излучения M1 (см. §1 в Главе I) с уровня I = 3/2 на уровень I = 1/2 (ядра ^{57}Fe и ^{119}Sn) для случая аксиально-симметричного поля $\eta = 0$ дается выражениями (см., например, [4]):

$$\begin{aligned} I_\pi(\vartheta) &\equiv I_{\pm 3/2 \to \pm 1/2}(\vartheta) = b\left(1 + \cos^2\vartheta\right), \\ I_\sigma(\vartheta) &\equiv I_{\pm 1/2 \to \pm 1/2}(\vartheta) = b\left(\frac{5}{3} - \cos^2\vartheta\right). \end{aligned} \tag{4.92}$$



Здесь ϑ – угол между волновым вектором $\boldsymbol{k}_\gamma$ и осью квантования Z – главной осью тензора ГЭП, которой соответствует градиент электрического поля eq; b – const.

Заметим, что для **π-перехода** – M = ±1, а для **σ-перехода** – M = 0, ±1, поскольку мультипольность перехода M1 (§1 в Главе I) и угловой момент излучения L = 1.

Найдем отношение интенсивностей переходов (компонент квадрупольного дублета; рис. 4.10 и 4.11):

$$k(\vartheta) \equiv \frac{I_\pi(\vartheta)}{I_\sigma(\vartheta)} = \frac{1 + \cos^2\vartheta}{5/3 - \cos^2\vartheta} = \frac{2 - \sin^2\vartheta}{2/3 + \sin^2\vartheta} . \tag{4.93}$$

На рис. 4.13 представлена угловая зависимость отношения интенсивностей $k(\vartheta)$.

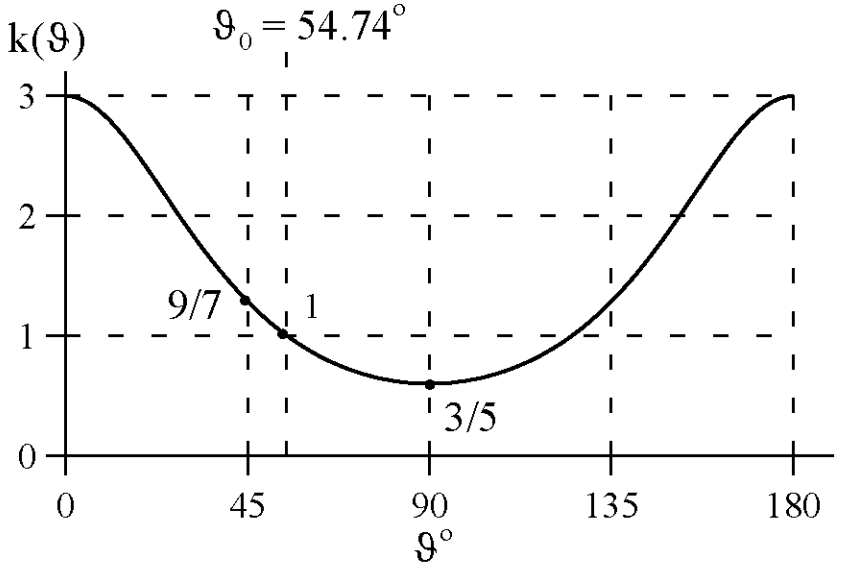


Рис. 4.13. Угловая зависимость отношения интенсивностей переходов $k(\vartheta)$

Как видим, это отношение, а значит и вид мессбауэровского спектра (см. рис. 4.14), оказываются очень чувствительными к углу ϑ. Это отношение может быть как больше – $k(0) = 3$, так и меньше – $k(\pi/2) = 3/5$ единицы (рис. 4.13).

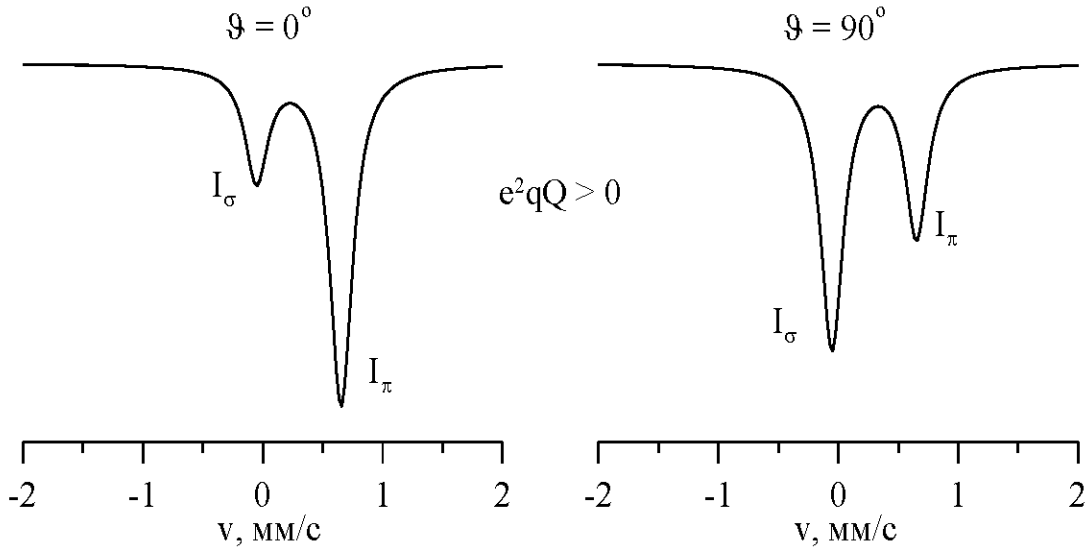


Рис. 4.14. Квадрупольные дублеты для случая $e^2qQ > 0$ при $\vartheta = 0°$ и $\vartheta = 90°$

Заметим, что существует характерный, так называемый "магический" ("хитрый"), угол ϑ_0, такой, что $k(\vartheta_0) = 1$ (см. рис. 4.12). При этом $\cos^2\vartheta_0 = 1/3$ и $\vartheta_0 \cong 54.74°$ (это угол между пространственной диагональю и стороной в идеальном кубе).

В случае несимметричного поля ($\eta \neq 0$) интенсивность компонент квадрупольного дублета будет зависеть не только от полярного угла ϑ, но

и от азимутального угла φ, задающих направление волнового вектора $\boldsymbol{k}_\gamma$ относительно собственных осей тензора ГЭП.

При этом каждый расщепленный уровень уже не характеризуется определенным значением квантового числа m_I, а представляет собой суперпозицию состояний с разными m_I. В этом случае:

$$I_\pi(\vartheta,\varphi) = b\left\{2\left(1+\frac{a^2}{3}\right) - \left(1-a^2\right)\sin^2\vartheta + \frac{2a}{\sqrt{3}}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi\right\},$$
$$I_\sigma(\vartheta,\varphi) = b\left\{2\left(\frac{1}{3}+a^2\right) + \left(1-a^2\right)\sin^2\vartheta - \frac{2a}{\sqrt{3}}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi\right\}. \quad (4.94)$$

Здесь параметр a зависит от параметра асимметрии η и равен:

$$a(\eta) \equiv \frac{\eta/\sqrt{3}}{1+\sqrt{1+\eta^2/3}} = \frac{\eta}{\sqrt{3}+\sqrt{3+\eta^2}}. \quad (4.95)$$

Как видим на рис. 4.15, на котором представлены зависимости параметров $a(\eta)$ и $a^2(\eta)$ от параметра асимметрии η, в большинстве случаев вкладом в интенсивность компонент спектра от параметра асимметрии можно пренебречь.

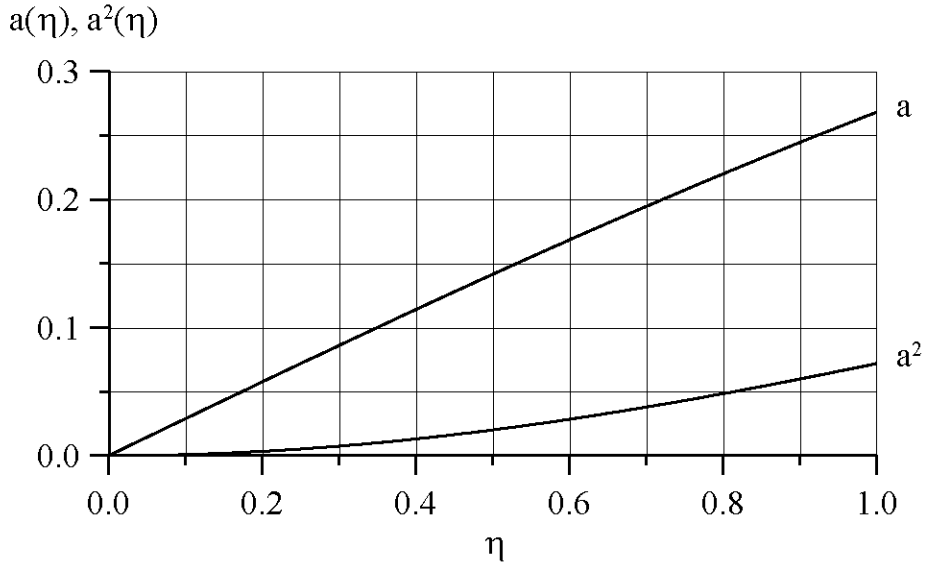


Рис. 4.15. Зависимости параметров a и a^2 от параметра асимметрии η

В частных случаях значений угла ϑ:

$$I_\pi(\vartheta=0,\varphi) = b\cdot\frac{2}{3}\left(3+a^2\right),$$
$$I_\sigma(\vartheta=0,\varphi) = b\cdot\frac{2}{3}\left(1+3a^2\right), \quad (4.96)$$

$$k(\vartheta=0,\varphi) = \frac{3+a^2}{1+3a^2}. \quad (4.97)$$

$$I_\pi(\vartheta=\pi/2,\varphi)=b\cdot\left(1+\frac{5}{3}a^2+\frac{2a}{\sqrt{3}}\cos 2\varphi\right),$$
$$I_\sigma(\vartheta=\pi/2,\varphi)=b\cdot\left(\frac{5}{3}+a^2-\frac{2a}{\sqrt{3}}\cos 2\varphi\right), \tag{4.98}$$

$$k(\vartheta=\pi/2,\varphi)=\frac{3+5a^2+2\sqrt{3}a\cos 2\varphi}{5+3a^2-2\sqrt{3}a\cos 2\varphi}. \tag{4.99}$$

Для поликристаллического образца при хаотическом (равновероятном) распределении в пространстве собственных осей тензора ГЭП необходимо провести усреднение интенсивностей переходов по телесному углу $d\Omega=\sin\vartheta d\varphi d\vartheta$. В результате, если вероятность эффекта Мессбауэра f не зависит от направления пролета γ-кванта, то **при любом** η (для этого достаточно в формуле (4.94) учесть, что $\langle\sin^2\vartheta\rangle_\Omega=2/3$ и $\langle\sin^2\vartheta\cos 2\varphi\rangle_\Omega=0$) отношение интенсивностей переходов без потери энергии на отдачу получим:

$$k_{\text{poli}}=\frac{2\left(1+\frac{a^2}{3}\right)-\left(1-a^2\right)\frac{2}{3}}{2\left(\frac{1}{3}+a^2\right)+\left(1-a^2\right)\frac{2}{3}}=\frac{\frac{4}{3}+\frac{4}{3}a^2}{\frac{4}{3}+\frac{4}{3}a^2}=1. \tag{4.100}$$

В противном случае (в случае зависимости вероятности эффекта Мессбауэра f от направления пролета γ-кванта) возникает так называемый эффект Гольданского-Карягина (см., например, [5]).

Если учесть возможную зависимость амплитуды колебания поглощающего γ-квант мессбауэровского ядра от направления колебаний относительно кристаллографических осей, то это приведет к анизотропии вероятности эффекта Мессбауэра и изменению соотношения интенсивностей компонент квадрупольного дублета даже для совершенно изотропных поликристаллов.

Действительно, в этом случае:

$$k_{\text{poli}}\equiv\frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}I_\pi(\vartheta,\varphi)f(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta d\varphi d\vartheta}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}I_\sigma(\vartheta,\varphi)f(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta d\varphi d\vartheta}\neq 1, \tag{4.101}$$

поскольку в соответствии с (4.94) интенсивности компонент по-разному зависят от углов φ и ϑ.

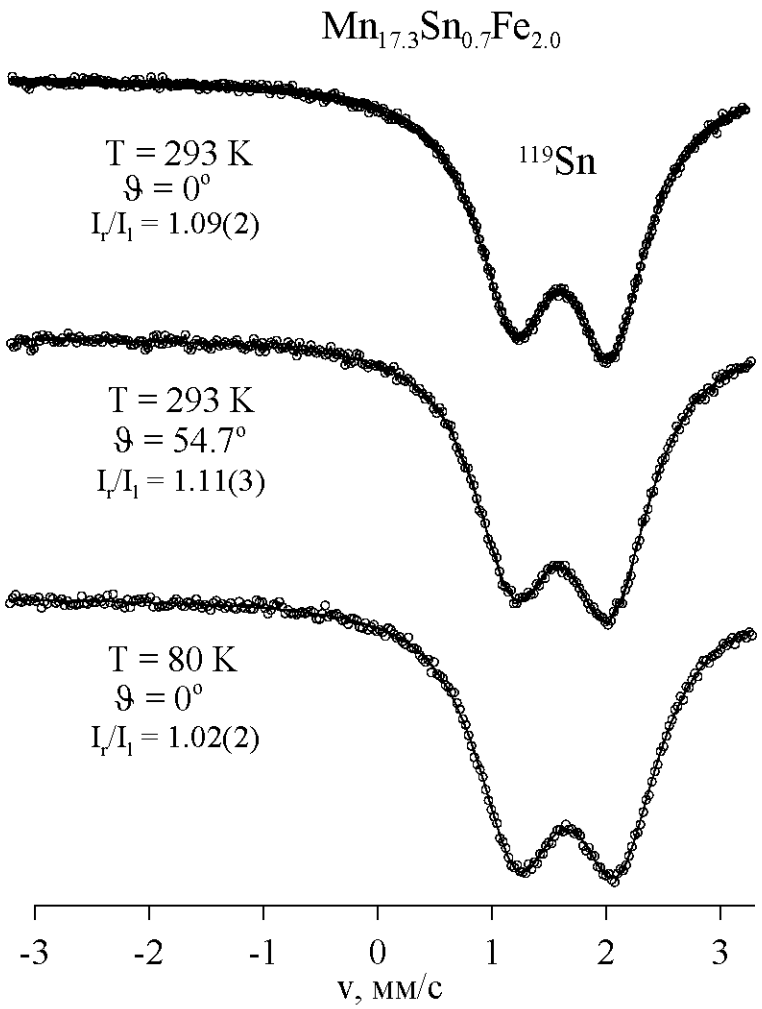


Рис. 4.16. Мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn в сплаве $Mn_{17.3}Sn_{0.7}Fe_{2.0}$ при различных температурах и ориентациях образца

На рис. 4.16 в качестве примера наблюдения эффекта Гольданского-Карягина приведены мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn в сплаве $Mn_{17.3}Sn_{0.7}Fe_{2.0}$ при различных температурах и ориентациях образца [11]. На рисунке видно, что спектр образца, для которого нормаль к поверхности составляла характерный угол $\vartheta_0 = 54.7°$ с направлением пролета γ-кванта (см. рис. 4.12), не привел к изменению соотношения интенсивностей компонент в спектре. В то же время, при понижении температуры до 80 К асимметрия в спектре существенно уменьшается. Оба эти факта позволяют среди множества возможных причин наблюдаемой асимметрии выделить основную – эффект Гольданского-Корягина [11].

§6. Градиент электрического поля

В силу принципа суперпозиции электрических полей компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) являются суммой соответствующих компонентов тензоров ГЭП, созданных различными источника-

ми поля. В твердых телах градиент электрического поля в области расположения ядра возникает от:

1) локализованных зарядов окружающих ионов (решеточный вклад – lat);
2) валентных электронов мессбауэровского атома (val);
3) электронов проводимости (ce).

Следовательно, градиент электрического поля можно записать в виде суммы вкладов (в одних и тех же собственных осях суммарного тензора ГЭП):

$$q = \frac{\varphi_{zz}}{e} = (1-\gamma_\infty)q_{\text{lat}} + (1-R)q_{\text{val}} + (1-\gamma_{\text{ce}})q_{\text{ce}}. \qquad (4.102)$$

Здесь (q_{lat}, q_{val}, q_{ce}) – вклады в ГЭП в области расположения ядра, γ_∞, R и γ_{ce} – **факторы экранирования и антиэкранирования Штернхеймера**, которые появляются благодаря эффектам экранирования.

Заметим, что у вкладов от собственной электронной оболочки, локализованных зарядов окружающих атомов и электронов проводимости совсем не обязательно должны совпадать собственные оси тензора ГЭП. Поэтому в общем случае необходимо складывать компоненты тензора ГЭП:

$$\varphi_{\alpha\beta} = (1-\gamma_\infty)\varphi_{\alpha\beta}^{\text{lat}} + (1-R)\varphi_{\alpha\beta}^{\text{val}} + (1-\gamma_{\text{ce}})\varphi_{\alpha\beta}^{\text{ce}}, \qquad (4.103)$$

а потом уже диагонализировать тензор (определять собственные оси) и находить градиент электрического поля eq и параметр асимметрии η.

6.1. Эффекты экранирования

Под действием неоднородного электрического поля электронные уровни в атоме возмущаются, и соответственно модифицируется ГЭП в области расположения ядра. В результате электростатического отталкивания валентный электрон деформирует электронное облако замкнутой оболочки и на ядре возникает дополнительный градиент поля. К такому же эффекту приводит квадрупольное поле ядра, которое индуцирует квадрупольный момент в заполненной оболочке, ослабляющий квадрупольное взаимодействие ядра с валентным электроном. Эффекты экранирования возникают также при наличии градиентов электрических полей, создаваемых ионами в твердом теле – кристаллическое поле деформирует распределение заряда валентных электронов. С учетом всех этих эффектов экранирования результирующий градиент поля будет зависеть от факторов экранирования и антиэкранирования (4.102).

Фактор антиэкранирования Штернхеймера γ_∞ обычно отрицателен [52]. В случае ионов железа **фактор экранирования** $0 < R < 1$ [53, 54] и указывает на то, что происходит экранирование вкладов ГЭП от валентных электронов со стороны электронов внутренних оболочек. Для металлических матриц в ГЭП должен быть включен вклад от электронов прово-

димости обычно с малым фактором экранирования, так, что $(1 - \gamma_{ce}) \cong 1$ (см. табл. 4.3).

Табл. 4.3. Значения факторов экранирования и антиэкранирования Штернхеймера для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}

Фактор	Fe^{2+}	Fe^{3+}
γ_∞	–11.5	–9.14
R	+0.12	+0.12
γ_{ce}	≅0	≅0

Авторы работы [55] посчитали фактор экранирования $\gamma(r)$, как функцию расстояния r от ядра до внешнего по отношению к остову заряда, создающего ГЭП на ядре (см. рис. 4.17–4.19).

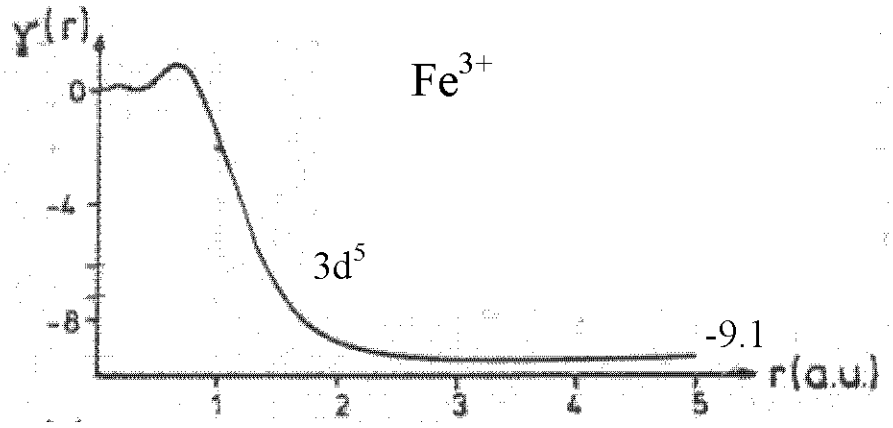


Рис. 4.17. Фактор экранирования $\gamma(r)$ для Fe^{3+}

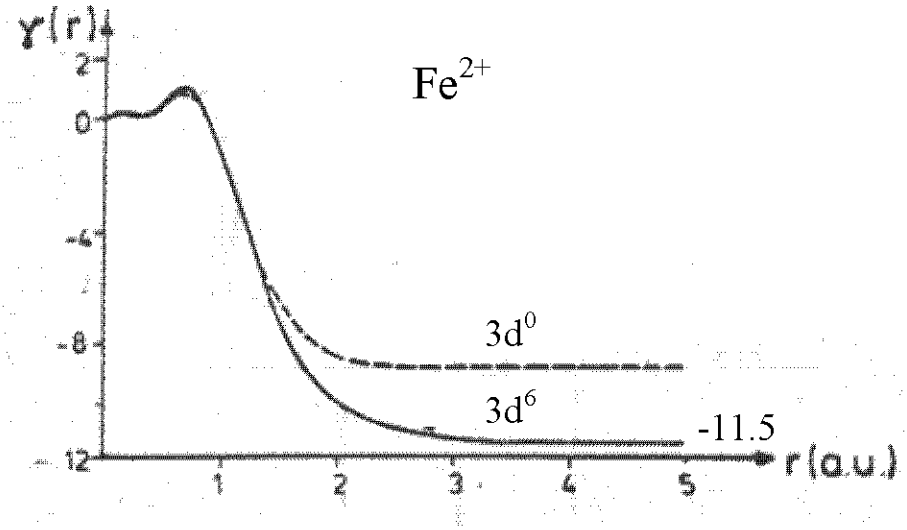


Рис. 4.18. Фактор экранирования $\gamma(r)$ для Fe^{2+}

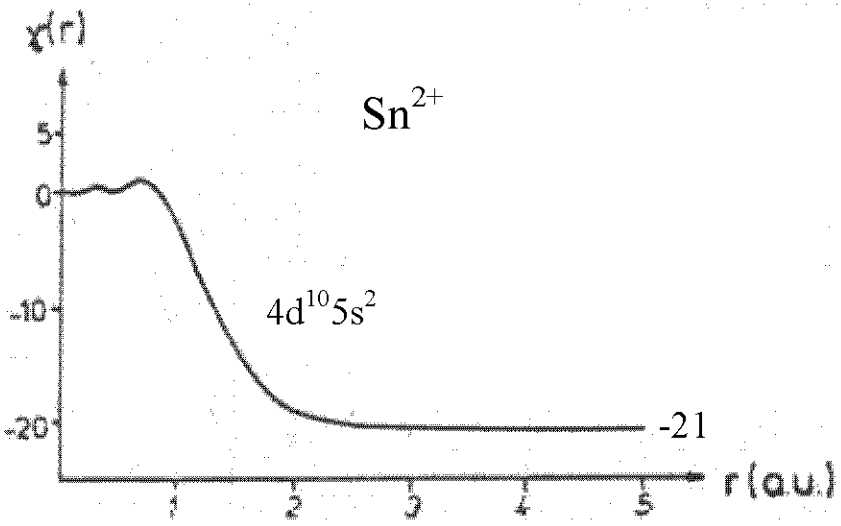


Рис. 4.19. Фактор экранирования $\gamma(r)$ для Sn^{2+}

Зависимости фактора экранирования $\gamma(r)$ для различных ионов обладают общими чертами:

– с увеличением расстояния от нуля до $r_m \sim 0.8a_0$ ($a_0 \cong 0.529$Å – Боровский радиус) фактор $\gamma(r)$, несколько осциллируя, возрастает, достигая своего максимума $\gamma_m \sim 1$;

– в области значений $r_m \le r \le \sim 2a_0$ фактор резко падает, достигая больших отрицательных значений $|\gamma| >> 1$;

– при дальнейшем увеличении расстояния r фактор остается практически постоянным.

С функцией $\gamma(r)$ факторы экранирования и антиэкранирования Штернхеймера связаны соотношением:

$$\overline{\gamma(r)} = \frac{<\gamma(r)\cdot r^{-3}>}{<r^{-3}>}. \qquad (4.104)$$

В случае валентных электронов усреднение в формуле (4.104) необходимо провести, используя волновые функции этих электронов, и тогда $R = \overline{\gamma(r)}$. В случае зарядов, находящихся далеко от ядра, $\gamma_\infty = \gamma(r \to \infty) = \gamma(\infty)$ – const.

6.2. Градиент электрического поля локализованных зарядов окружающих ионов

Потенциал электростатического (кулоновского) поля, создаваемого зарядами окружающих ионов (решеточный вклад) равен

$$\varphi^{\text{lat}}(\boldsymbol{r}) = \sum_k \frac{q^k}{\left|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}^k\right|} = \sum_k \frac{q^k}{\left(\sum_\alpha \left(x_\alpha - x_\alpha^k\right)^2\right)^{1/2}}, \qquad (4.105)$$

где q^k – заряд иона на k-ом месте в атомной решетке; $\boldsymbol{r}^k = \{x_\alpha^k\}$ – радиус-вектор заряда q^k, $\boldsymbol{r} = \{x_\alpha\}$ – радиус-вектор точки наблюдения, тогда:

$$\varphi_\alpha^{\text{lat}} \equiv \left(\frac{\partial \varphi^{\text{lat}}}{\partial x_\alpha}\right)_0 = \left(-\sum_k q^k \frac{\left(x_\alpha - x_\alpha^k\right)}{\left(\sum_\alpha \left(x_\alpha - x_\alpha^k\right)^2\right)^{3/2}}\right)_0 = \sum_k q^k \frac{x_\alpha^k}{(r^k)^3}; \qquad (4.106)$$

$$\varphi_{\alpha\beta}^{\text{lat}} \equiv \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\right)_0 =$$

$$= \left(-\sum_k q^k \frac{\delta_{\alpha\beta}\left(\sum_\alpha \left(x_\alpha - x_\alpha^k\right)^2\right)^{3/2} - 3\left(x_\alpha - x_\alpha^k\right)\left(\sum_\alpha \left(x_\alpha - x_\alpha^k\right)^2\right)^{1/2}\left(x_\beta - x_\beta^k\right)}{\left(\sum_\alpha \left(x_\alpha - x_\alpha^k\right)^2\right)^3}\right)_0 =$$

$$= \sum_k q^k \frac{3x_\alpha^k x_\beta^k - \delta_{\alpha\beta}(r^k)^2}{(r^k)^5} = \sum_t q^t \sum_{i(t)} \frac{3x_\alpha^i x_\beta^i - \delta_{\alpha\beta}(r^i)^2}{(r^i)^5}. \qquad (4.107)$$

Здесь q^t – заряд атома t-го типа; $i(t)$ – индекс суммирования по всем позициям атомов t-го типа (отличающихся в первую очередь величиной заряда q^t).

Введем в рассмотрение **решеточные суммы** – D^t, $D_{\alpha\beta}^t$ и **матрицу решеточных сумм** $S_{\alpha\beta}^t$ для атомов t-го типа:

$$D^t \equiv \sum_{i(t)} \frac{1}{(r^i)^3}, \; D_{\alpha\beta}^t = D_{\beta\alpha}^t \equiv 3\sum_{i(t)} \frac{x_\alpha^i x_\beta^i}{(r^i)^5}, \qquad (4.108)$$

$$S_{\alpha\beta}^t \equiv D_{\alpha\beta}^t - \delta_{\alpha\beta} D^t = \begin{vmatrix} D_{xx}^t - D^t & D_{xy}^t & D_{xz}^t \\ D_{xy}^t & D_{yy}^t - D^t & D_{yz}^t \\ D_{xz}^t & D_{yz}^t & D_{zz}^t - D^t \end{vmatrix}. \qquad (4.109)$$

В общем случае имеется всего шесть независимых решеточных сумм – D_{xx}^t, D_{yy}^t, D_{zz}^t, D_{xy}^t, D_{yz}^t и D_{zx}^t. Заметим, что матрица $S_{\alpha\beta}^t$ симметрична и ее след равен нулю $\sum_\gamma S_{\gamma\gamma}^t = 0$ поскольку $D^t = \frac{1}{3}\sum_\gamma D_{\gamma\gamma}^t$.

Таким образом, компоненты тензора ГЭП, создаваемого локализованными зарядами окружающих ионов равны:

$$\varphi_{\alpha\beta}^{\text{lat}} = \sum_t \varphi_{\alpha\beta}^t = \sum_t q^t S_{\alpha\beta}^t. \qquad (4.110)$$

Если X, Y и Z – собственные оси симметричного тензора ГЭП $\varphi_{\alpha\beta}^{\text{lat}}$, то:

$$eq_{\text{lat}} = \varphi_{zz}^{\text{lat}} \text{ и } \eta_{\text{lat}} = \frac{\varphi_{xx}^{\text{lat}} - \varphi_{yy}^{\text{lat}}}{\varphi_{zz}^{\text{lat}}}.$$

В качестве примера на рис. 4.20 представлены результаты расчета наибольших по величине решеточных сумм D_{xy}^{Fe} и D_{xy}^{R} для положения ядер ^{57}Fe в редкоземельных соединениях типа RFe_2 [11] отдельно от атомов Fe и R, находящихся внутри сферы радиуса r. Решеточные суммы от различных атомов оказались одного порядка по величине, но разных знаков. Как видно на рисунке, для расчета компонентов тензора решеточных сумм, а в конечном счете градиента электрического поля eq_{lat} и соответствующего ему квадрупольного смещения ε с точностью в несколько процентов необходимо учитывать десятки координационных сфер, находящихся внутри сферы радиуса ~25 Å. Оценка константы квадрупольного взаимодействия для решеточного вклада $e^2q_{\text{lat}}Q$ в данном случае дает величину ~2 мм/с.

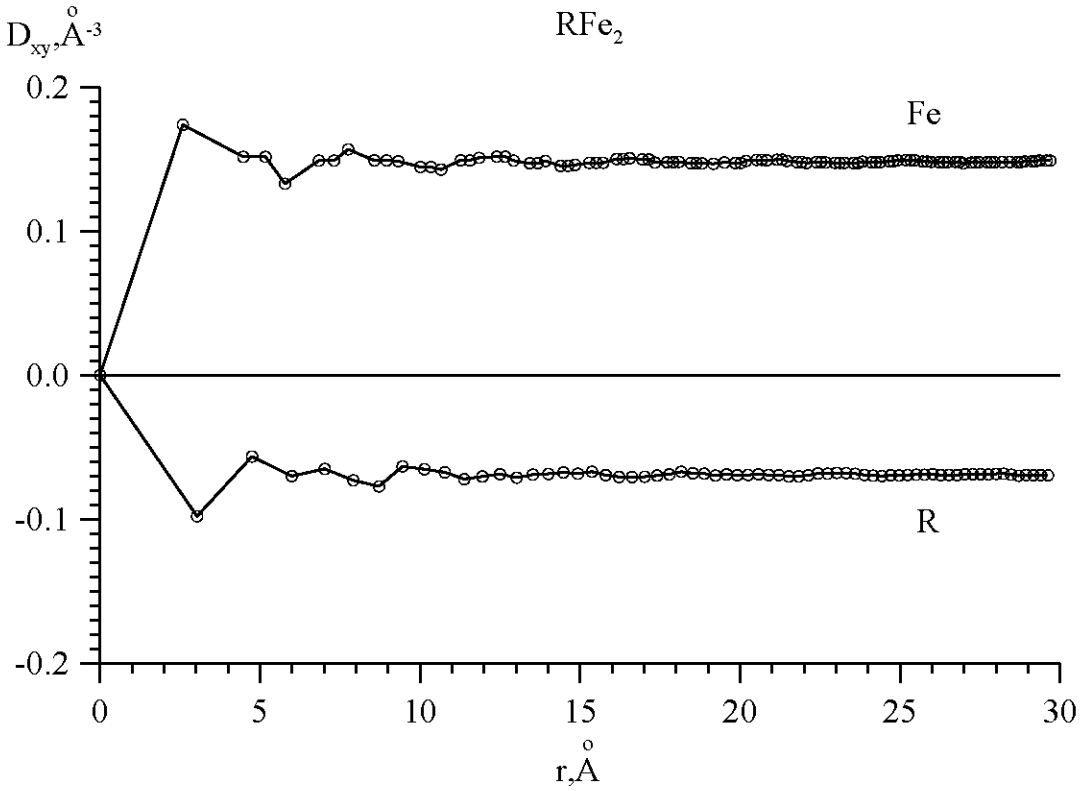


Рис. 4.20. Решеточные суммы D_{xy} от атомов редкой земли R и железа Fe внутри сферы радиуса r, рассчитанные для положения ядер ^{57}Fe в соединениях типа RFe_2 [11]

В ряде случаев модель точечных зарядов оказывается грубой и для вычисления ГЭП приходится учитывать **дипольные электрические моменты** атомов. Обычно атомы в решетке обладают дипольным моментом $\boldsymbol{p}^k$, когда они находятся в положении без инверсионной точечной симмет-

рии. В этом случае ненулевое электрическое поле в области расположения атома, создаваемое окружающими атомами, поляризует атом и создает, таким образом, дипольный момент. С учетом вклада от дипольного момента запишем потенциал поля, создаваемого локализованными зарядами:

$$\varphi^{\text{lat}} = \sum_k \left(\frac{q^k}{r^k} + \frac{\boldsymbol{p}^k \cdot \boldsymbol{r}^k}{\left(r^k\right)^3} \right). \tag{4.111}$$

Вклад от дипольных моментов может быть существенным благодаря анионам, которые легко деформируются. Точность вычисления решеточного вклада можно повысить, если принять во внимание индуцированный квадрупольный момент атомов. В системах, где орбитали соседних атомов заметно перекрываются, эффекты перекрывания и зарядового переноса (см. Глава IV, п.3.3) также должны быть приняты во внимание.

Решеточный вклад в градиент электрического поля является основным в случае трехвалентных ионов железа в непроводящих матрицах. Температурная зависимость градиента электрического поля eq_{lat} и параметра асимметрии η_{lat} слабая ($\sim 1/r^3$; см. (4.107)) и обусловлена в основном изменением параметров элементарной ячейки с температурой.

6.3. Градиент электрического поля валентных электронов мессбауэровского атома

Тензор градиента электрического поля в области расположения ядра, создаваемый одним электроном, находящимся в точке $\boldsymbol{r} = \{x_\alpha\}$ относительно точки наблюдения аналогично случаю локализованного заряда (см. (4.107)) равен:

$$\varphi_{\alpha\beta} = -e \frac{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2}{r^5}. \tag{4.112}$$

При квантово-механическом рассмотрении наблюдаемая величина компоненты тензора ГЭП для электрона в состоянии Ψ_{nlm}, определяемом квантовыми числами n (главное квантовое число), l (квантовое число углового момента) и m (квантовое число проекции углового момента), будет равна диагональному матричному элементу

$$\varphi^{\text{val}}_{\alpha\beta}(n,l,m) = \left\langle \Psi_{nlm} \middle| \hat{\varphi}_{\alpha\beta} \middle| \Psi_{nlm} \right\rangle = \left\langle \Psi_{nlm} \middle| \varphi_{\alpha\beta} \middle| \Psi_{nlm} \right\rangle =$$

$$= -e \int \Psi^*_{nlm} \frac{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2}{r^5} \Psi_{nlm} \mathrm{d}V. \tag{4.113}$$

В собственных осях тензора ГЭП при $\alpha \neq \beta$ $\varphi^{\text{val}}_{\alpha\beta}(n,l,m) = 0$ и

$$\varphi^{\text{val}}_{\alpha\alpha}(n,l,m) = -e \int \Psi^*_{nlm} \frac{3x_\alpha^2 - r^2}{r^5} \Psi_{nlm} \mathrm{d}V =$$

$$= -e\int \Psi^*_{nlm}\,\frac{F_\alpha(\vartheta,\varphi)}{r^3}\Psi_{nlm}\,\mathrm{d}V\,. \qquad (4.114)$$

Воспользуемся сферической системой координат:

$\boldsymbol{r} = \{r\sin\vartheta\cos\varphi,\, r\sin\vartheta\sin\varphi,\, r\cos\vartheta\}$, $\mathrm{d}V = r^2\sin\vartheta\mathrm{d}r\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\vartheta$.

Тогда для каждой из осей α функции полярного и азимутального углов $F_\alpha(\vartheta,\varphi)$, описывающие угловую зависимость главных компонент тензора ГЭП, будут равны:

$$F_x(\vartheta,\varphi) = 3\sin^2\vartheta\cos^2\varphi - 1,$$
$$F_y(\vartheta,\varphi) = 3\sin^2\vartheta\sin^2\varphi - 1, \qquad (4.115)$$
$$F_z(\vartheta,\varphi) = 3\cos^2\vartheta - 1.$$

В случае центрально-симметричного поля остова атома волновая функция электрона записывается в виде произведения ее радиальной и угловой частей (см. §3 в Главе IV):

$$\Psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi). \qquad (4.116)$$

Следовательно:

$$\varphi^{\mathrm{val}}_{\alpha\alpha}(n,l,m) = -e\int \Psi^*_{nlm}\,\frac{F_\alpha(\vartheta,\varphi)}{r^3}\Psi_{nlm}\mathrm{d}V =$$
$$= -e < r^{-3} >_{nl} \cdot < F_\alpha(\vartheta,\varphi) >_{lm}. \qquad (4.117)$$

Можно показать, что для нерелятивистских электронов в водородоподобном атоме (при $l \geq 1$)

$$< r^{-3} >_{nl} = \frac{Z^3}{n^3 l(l+1/2)(l+1)a_0^3},$$
$$< F_z(\vartheta,\varphi) >_{lm} = 2\,\frac{l(l+1) - 3m^2}{(2l+3)(2l-1)}, \qquad (4.118)$$

где Z – **эффективный заряд остова** атома, $a_0 = \dfrac{\hbar^2}{m_e e^2} \cong 0.529$ Å – Боровский радиус. При этом $\sum\limits_\alpha < F_\alpha(\vartheta,\varphi) >_{lm} = 0$ и если Z – главная ось тензора ГЭП, то для остальных осей $<F_x(\vartheta,\varphi)>_{lm} = <F_y(\vartheta,\varphi)>_{lm}$.

В табл. 4.4 приведены характеристики тензора градиента электрического поля, создаваемого одним электроном, находящимся на орбитали с квантовыми числами n, l и m. Как видно в таблице, s-электроны не создают градиента электрического поля на ядре, а p-электроны создают максимальный градиент (в частности из-за величины $< r^{-3} >_{np}$). Заметим также, что замкнутая электронная оболочка (при любых заданных n и l) не дает вклада в градиент поля. Если сверх заполненной оболочки есть несколько электронов с суммарным орбитальным моментом L, градиент поля представляется суммой градиентов, создаваемых каждым из электронов с учетом ве-

роятности нахождения электрона в состоянии с квантовыми числами n, l и m.

Табл. 4.4. Характеристики тензора градиента электрического поля, создаваемого одним электроном, находящимся на орбитали nlm

Орбиталь	l	m	$<r^{-3}>_{nl}$	$<F_x>_{lm}$	$<F_y>_{lm}$	$<F_z>_{lm}$	Гл. ось	η
s	0	0	$<r^{-3}>_{ns}$	0	0	0	—	—
p_x	1	±1	$<r^{-3}>_{np}$	+4/5	–2/5	–2/5	X	0
p_y	1	±1		–2/5	+4/5	–2/5	Y	0
p_z	1	0		–2/5	–2/5	+4/5	Z	0
d_{z^2}	2	0	$<r^{-3}>_{nd}$	–2/7	–2/7	+4/7	Z	0
$d_{x^2-y^2}$	2	±2		+2/7	+2/7	–4/7	Z	0
d_{xy}	2	±2		+2/7	+2/7	–4/7	Z	0
d_{yz}	2	±1		-4/7	+2/7	+2/7	X	0
d_{zx}	2	±1		+2/7	-4/7	+2/7	Y	0

6.3.1. Атом Fe

Рассмотрим качественно воздействие кристаллического поля на атомные d-орбитали в случае октаэдрического (рис. 4.21) и тетраэдрического окружений **атома Fe**.

Электронная конфигурация иона Fe^{2+} – $3d^6$ и основным термом в соответствии с правилом Хунда (см. далее) является терм ^5D ($S = 2$, $L = 2$; ^{2S+1}L). В этом случае градиент электрического поля создается электроном вне электронной конфигурации $3d^5$, который может занимать любую из пяти d-орбиталей.

Заметим, что в многоэлектронном атоме угловая часть волновой функции в отличие от радиальной части адекватна угловой части волновой функции водородо-подобного атома. В свободном атоме все орбитальные состояния энергетически эквивалентны и 3d-электрон одинаковое время проводит на всех пяти орбиталях. В этом случае градиент электрического поля равен нулю.

Когда атом находится в твердом теле, кристаллическое поле (электростатическое поле окружающих его лигандов) снимает энергетическое вырождение различных 3d-орбиталей полностью или частично (см. рис. 4.22).

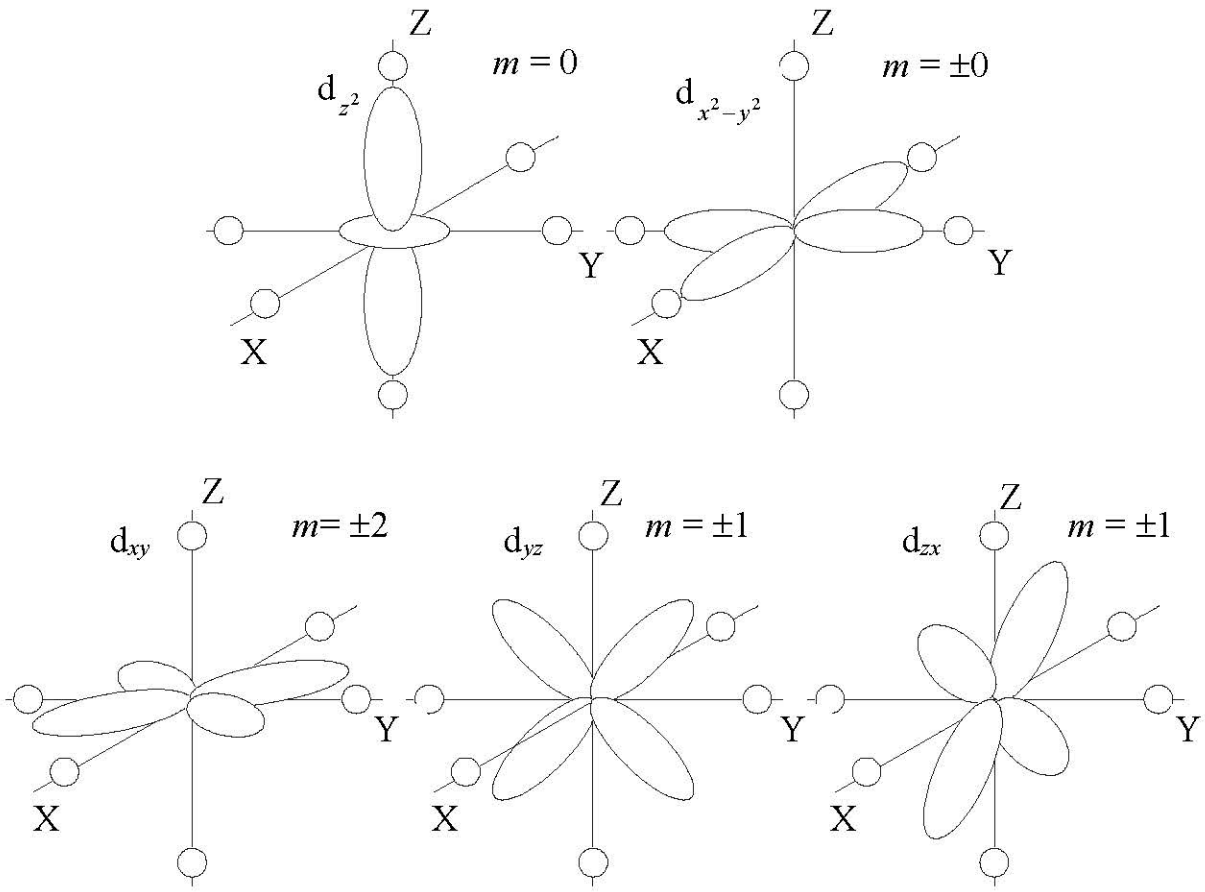


Рис. 4.21. Схематическое изображение волновых функций d- электрона и положения лигандов в вершинах октаэдра

В поле кубической симметрии параметр расщепления Δ является основной величиной, которая определяет расщепление уровней. Его величина зависит как от сорта катиона, так и от электрического заряда и геометрической конфигурации лигандов, окружающих катион. Обычно отличие между энергетическими уровнями t_{2g}- и e_g-орбиталей в поле кубической симметрии Δ столь велико, что заселено только основное состояние. Но в таком случае (см. табл. 4.4) градиент электрического поля равен нулю. Вклад от электронов собственного иона в ГЭП будет не нулевым только в случае симметрии ниже кубической, при которой будет наблюдаться расщепление t_{2g}- и e_g-орбиталей.

В отличие от вклада $\varphi_{\alpha\beta}^{\text{lat}}$, вклад от валентных электронов $\varphi_{\alpha\beta}^{\text{val}}$, как правило, существенно зависит от температуры. В этом случае температурная зависимость ГЭП имеет место из-за изменения заселенностей различных орбиталей.

При заполнении одноэлектронных уровней внешними электронами, как правило, можно воспользоваться правилами Хунда.

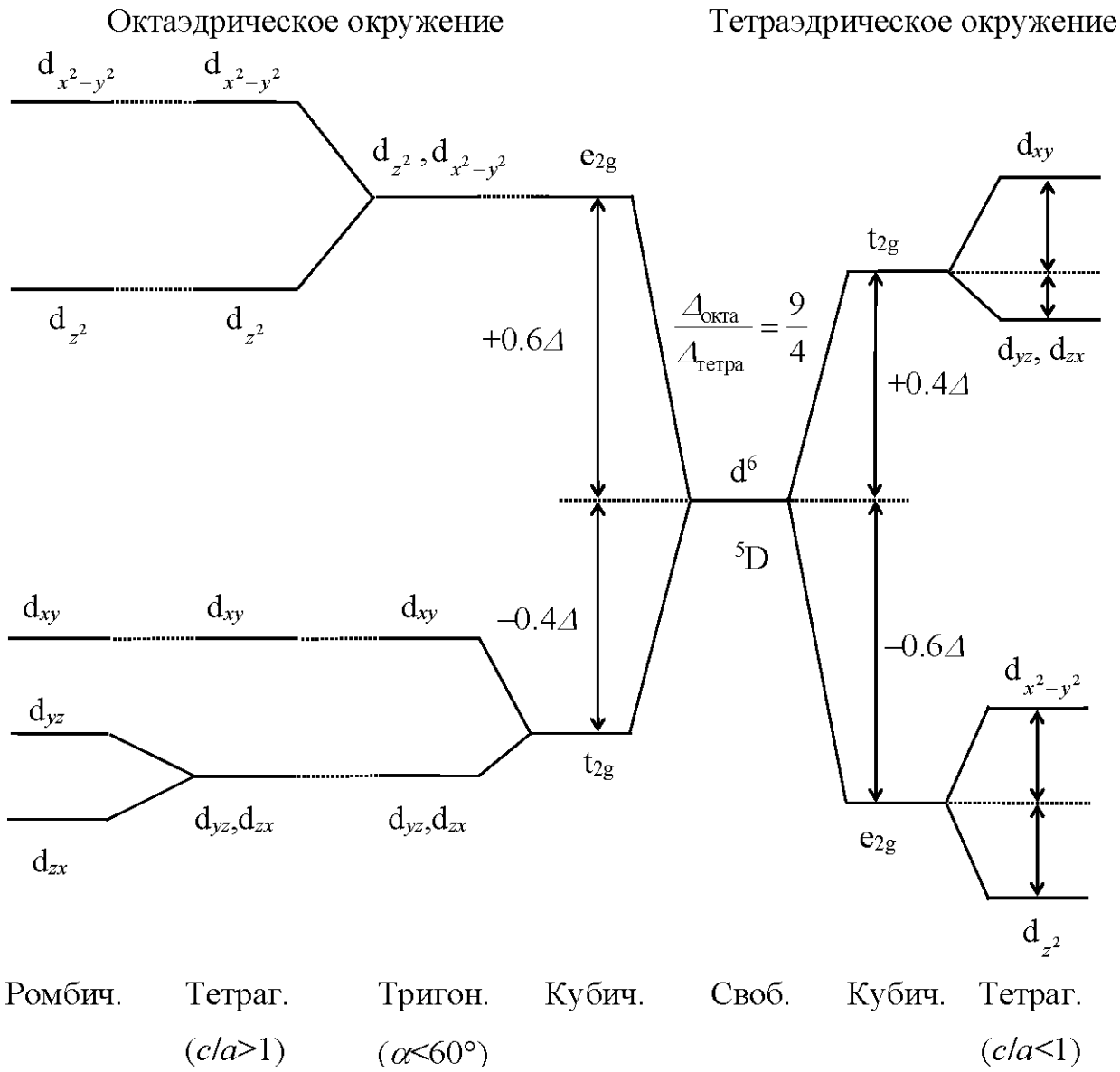


Рис. 4.22. Расщепление уровня одного d-электрона в кристаллических полях различной симметрии

Правила Хунда.

1. Наименьшей энергией обладает **терм** (^{2S+1}L, m_S, m_L) с наибольшим возможным значением полного спина S и при выполнении этого условия – наибольшим орбитальным моментом L атома (иона).

2. У оболочек, заполненных менее чем наполовину, энергия **мультиплета** ($^{2S+1}L_J$, m_J) в пределах данного терма увеличивается с возрастанием результирующего момента количества движения J, а у оболочек, заполненных более чем наполовину – уменьшается. Другими словами, для мультиплета с наименьшей энергией, в первом случае $J = L - S$, а во втором – $J = L + S$.

В случае многоэлектронных атомов необходимо учитывать соответствие энергии кристаллического поля и энергии корреляционного взаимодействия электронов. **Корреляционное взаимодействие** – это электростатическое взаимодействие электронов, обладающих одинаковыми значениями квантовых чисел n и l (т.е. находящимися на одной оболочке). Именно это взаимодействие наряду с принципом Паули "обеспечивает" выполнение первого правила Хунда. Второе правило Хунда реализуется благодаря **спин-орбитальному взаимодействию**:

$$\hat{H}_{LS} = \lambda \hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}, \qquad (4.119)$$

где λ – постоянная спин-орбитальной связи.

На рис. 4.23 схематически изображено заполнение одноэлектронных полностью расщепленных энергетических уровней ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов с учетом различных спиновых состояний.

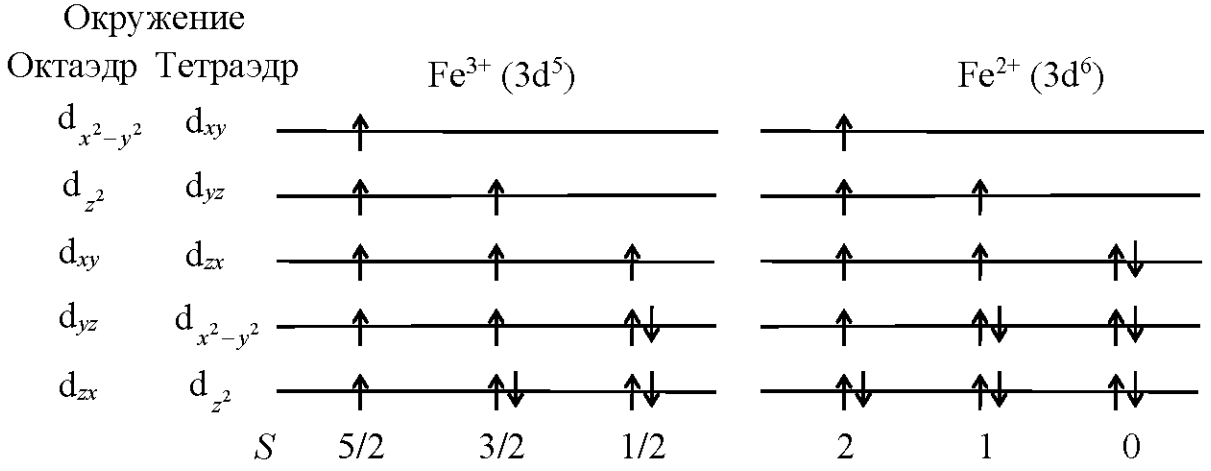


Рис. 4.23. Заполнение одноэлектронных полностью расщепленных энергетических уровней ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов с учетом различных спиновых состояний

Если энергия кристаллического поля меньше энергии корреляционного взаимодействия, то электроны данной оболочки заполняют орбитали так, что при этом спин этой оболочки будет максимальным, т.е. реализуется **высокоспиновое состояние**. Если энергия кристаллического поля больше энергии корреляционного взаимодействия, то электроны данной оболочки заполняют орбитали так, что при этом спин данной оболочки будет минимальным, т.е. реализуется **низкоспиновое состояние**. В зависимости от соотношения величин этих энергий будет в общем случае различным заполнение свободных орбиталей, а значит, будет и различным тензор градиента электрического поля в области расположения ядра в случае симметрии ближайшего окружения ниже кубического.

Если при оценке величины ГЭП следовать рис. 4.22, то получатся результаты, приведенные в табл. 4.5.

Как видим (см. рис. 4.22 и табл. 4.5), структурное и спиновое состояния ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в существенной мере определяют направление главной оси тензора ГЭП, его величину и знак, а, следовательно, и квадрупольное смещение энергетических уровней ядра и компонент мессбауэровского спектра.

Табл. 4.5. Оценка относительной величины ГЭП в области расположения ядра в случае октаэдрического и тетраэдрического окружений ионов железа

Ион	Спин	Октаэдрическое окружение			Тетраэдрическое окружение		
		F_x	F_y	F_z	F_x	F_y	F_z
Fe^{3+}	5/2	0	0	0	0	0	0
	3/2	0	–6/7	+6/7	–4/7	–4/7	+8/7
	1/2	–2/7	–2/7	+4/7	+2/7	–4/7	+2/7
Fe^{2+}	2	+2/7	–4/7	+2/7	–2/7	–2/7	+4/7
	1	–4/7	–4/7	+8/7	–2/7	–2/7	+4/7
	0	0	0	0	+4/7	–8/7	+4/7

Обычно при том же кристаллическом поле (том же спиновом состоянии) меняется степень ковалентности связей. Следовательно, можно ожидать корреляций между сдвигом мессбауэровской линии δ и квадрупольным смещением ε компонент спектра ядер ^{57}Fe для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}. На рис. 4.24 изображены характерные области значений δ и ε для ионов железа, находящихся в различном окружении и разном спиновом состоянии [41, 56]. Заметим, что тенденции в изменении квадрупольного смещения при изменении величины кристаллического поля неплохо качественно описываются из рассмотренных сравнительно простых соображений.

Оценим значение градиента электрического поля на ядре ^{57}Fe и квадрупольное смещение линий для одного валентного электрона на орбитали $3d_{z^2}$.

Пусть $< r^{-3} >_{Fe^{2+},3d} \cong 5.08 \cdot a_0^{-3} = 5.08 \cdot (0.529 \cdot 10^{-10})^{-3} \cong 34.3 \cdot 10^{30}\,м^{-3}$,

тогда с учетом $1/4\pi\varepsilon_0 = 9 \cdot 10^9$ получим

$$eq \equiv \varphi_{\alpha\alpha}^{val}(n,l,m) = -e < r^{-3} >_{nl} \cdot < F_\alpha(\vartheta,\varphi)_{lm} > \cong$$

$$\cong 9 \cdot 10^9 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 34.3 \cdot 10^{30} \cdot 4/7 \cong 28.2 \cdot 10^{21}\ В/м^2.$$

В лабораторных условиях получить столь большое значение ГЭП невозможно. Учтем, что квадрупольный момент ядра ^{57}Fe $Q = 0.14$ б и $R_{Fe^{2+},3d} \cong 0.12$:

$$|\varepsilon| = (1 - R) \cdot \left| \frac{e^2 qQ}{4} \right| =$$

$$= \frac{(1-0.12)\cdot 3\cdot 10^{8}\cdot 28.2\cdot 10^{21}\cdot 1.6\cdot 10^{-19}\cdot 0.14\cdot 10^{-28}}{4\cdot 14.4\cdot 10^{3}\cdot 1.6\cdot 10^{-19}} \cong 1.8 \text{ мм/с}.$$

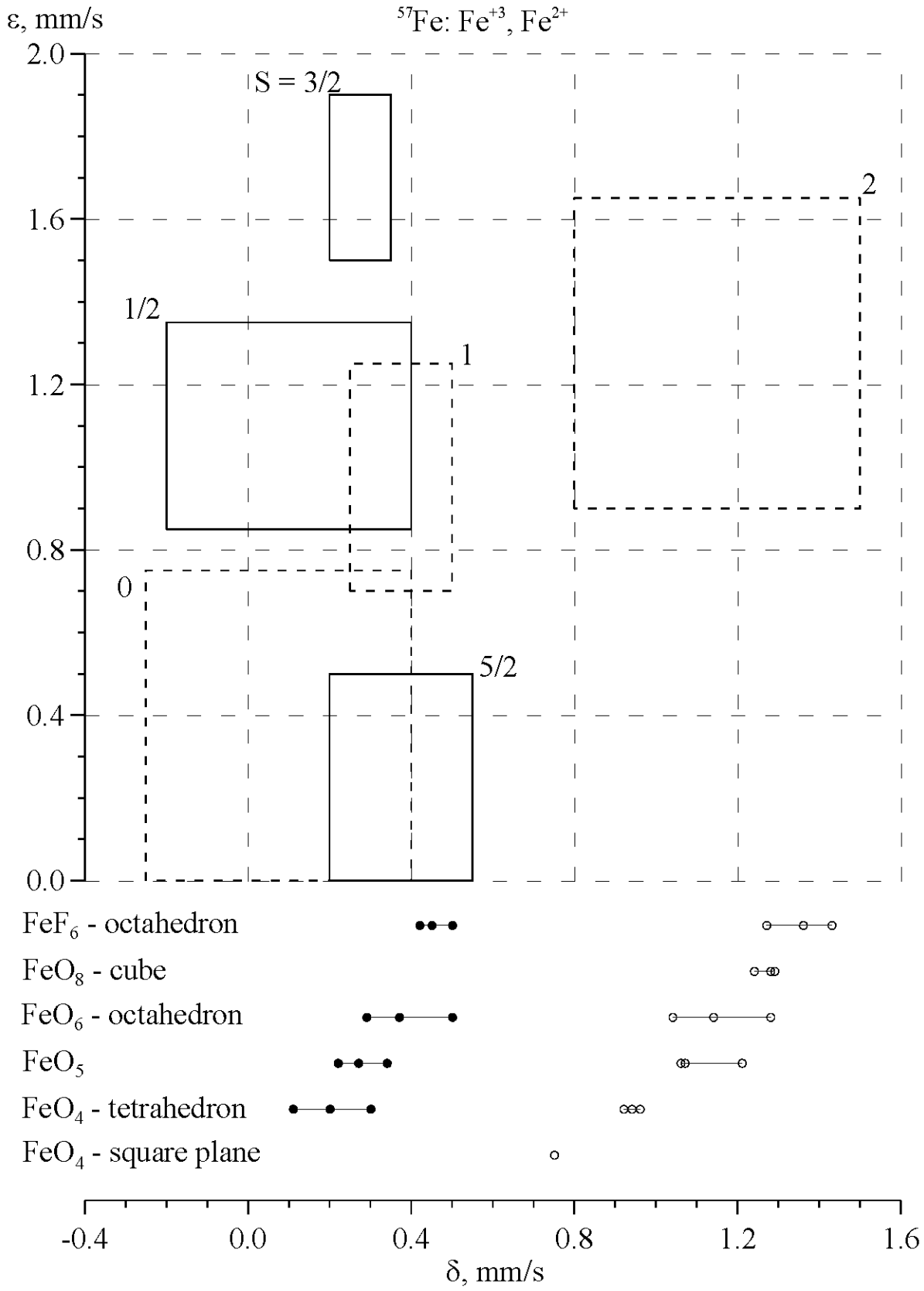


Рис. 4.24. Области характерных значений сдвига мессбауэровской линии δ и

квадрупольного смещения ε компонент спектра ядер ^{57}Fe для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}, находящихся в различном окружении и разном спиновом состоянии [41, 56]

6.3.2. Атом Sn

Рассмотрим теперь механизмы возникновения ГЭП для **ядер ^{119}Sn**. В соединениях с ионом олова Sn^{4+} (с электронной конфигурацией $4d^{10}$), когда окружающие олово атомы совершенно одинаковы, ГЭП практически отсутствует. В этих соединениях в случае тетраэдрического окружения 4 эквивалентные sp^3-гибридные ковалентные связи ($SnCl_4$) обеспечивают равные заселенности валентных состояний p_x, p_y и p_z, число **несбалансированных** p-электронов равно нулю и градиент поля отсутствует. Если атом Sn имеет октаэдрическое окружение, то возникает, как правило, искажение симметрии этого окружения и неэквивалентность связей (SnF_4), приводящая к возникновению квадрупольного взаимодействия.

Если олово находится в двухвалентном состоянии Sn^{2+} с электронной конфигурацией $4d^{10}5s^2$, то, как правило, наблюдается квадрупольное расщепление спектра. При электронной конфигурации s^2p^2 два p-электрона образуют направленные связи. Кроме того, в этих соединениях может иметь место гибридизация с вакантной p-орбиталью. Во всех этих случаях возникают несбалансированные p-электроны, создающие градиент поля на ядре.

Опыт показывает, что ГЭП на ядрах ^{119}Sn в $SnГ_2$ (Sn^{2+}) увеличивается с увеличением электроотрицательности галогена Г, а изомерный сдвиг линии при этом уменьшается (см. рис. 4.25).

Появление ГЭП вызывается появлением ковалентных связей – усилением p-характера связи и ослабление ее s-характера. Кроме того, происходит усиление экранировки 5s-электронов со стороны 5p-электронов.

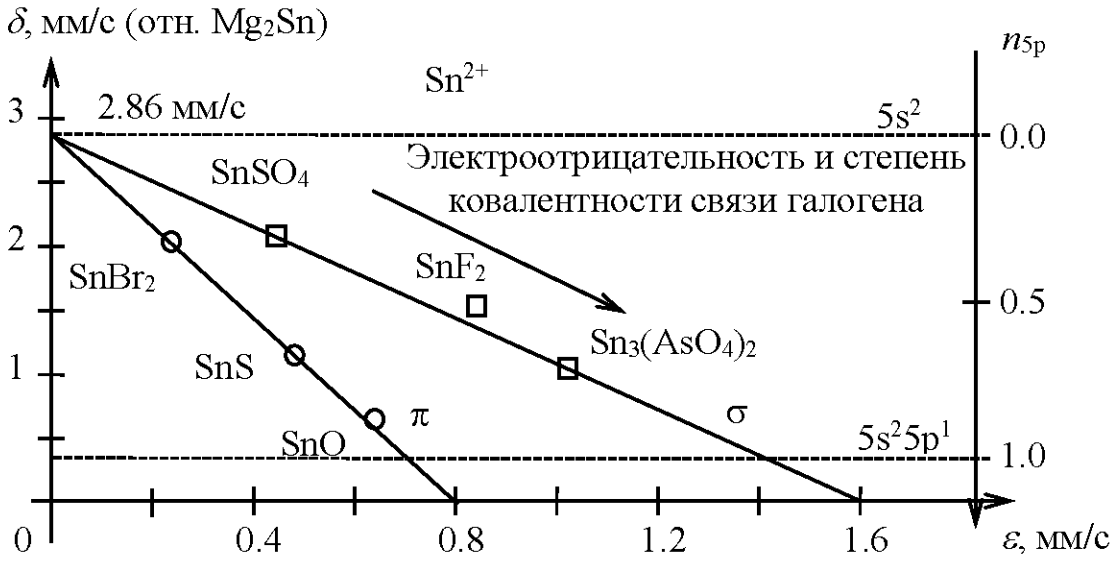


Рис. 4.25. Взаимосвязь сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ε в соединениях двухвалентного олова

Существование двух групп соединений двухвалентных ионов олова, которые при одном и том же значении сдвига имеют разные значения квадрупольного смещения, можно объяснить наличием различного типа связей. p_z-Компонента атомной орбитали образует σ-связь, а p_x- и p_y-компоненты образуют π-связи. При одинаковом значении сдвига δ, т.е. при одной и той же степени p-характера связи (одном и том же эффективном числе p-электронов) ГЭП будет в два раза большим для случая σ-связи (см. табл. 4.5 и рис. 4.25).

6.4. Градиент электрического поля электронов проводимости

Электроны проводимости, описываемые простыми плоскими волнами, не дают вклада в ГЭП. В реальных системах их волновые функции заметно отличаются от плоских волн, особенно в области ядра, где они имеют смешанный s- и не s-характер. Это приводит к осцилляциям электронной плотности в непосредственной близости от ядра, что и является причиной появления ГЭП. Величина ГЭП зависит от наличия в волновой функции части не s-характера. В ряде систем вклад от электронов проводимости eq_{ce} обнаруживает температурную зависимость.

Примесные ионы, введенные в металлическую матрицу, приводят к появлению в матрице осцилляций зарядовой плотности электронов проводимости (осцилляции Фриделя). Амплитуда этих осцилляций имеет максимум на примеси и уменьшается асимптотически с расстоянием. ГЭП в области расположения примеси зависит от различия заряда примеси и заряда ионов матрицы (см., например, [4]). Вклад в ГЭП от электронов проводимости может быть получен аналогично вкладу от валентных электронов собственного иона, если в соответствующих формулах использовать волновые функции электронов проводимости.

Суммарный вклад от электронов проводимости и валентных электронов атома, так называемый электронный вклад $eq' \equiv eq_{el} \equiv (1 - R)eq_{val} + (1 - \gamma_{ce})eq_{ce}$, можно оценить, если из экспериментально найденного градиента электрического поля eq вычесть рассчитанный вклад от локализованных зарядов – решеточный вклад $(1 - \gamma_\infty)eq_{lat}$. Оценка электронного вклада в зависимости от $(1 - \gamma_\infty)eq_{lat}$, как для сплавов, так и для различных металлических матриц с внедренными в них атомами железа показывает (см., например, [11, 57]), что электронный вклад eq_{el} во всех случаях оказывается противоположного по отношению к решеточному вкладу $(1 - \gamma_\infty)eq_{lat}$ знака (см. рис. 4.26).

Данные для металлических матриц демонстрируют практически линейную корреляцию и объясняются существованием противоположного по

знаку преобладающего вклада от валентных электронов и электронов проводимости, поляризованных неоднородным электрическим полем локализованных зарядов ионных остовов (рис. 4. 26).

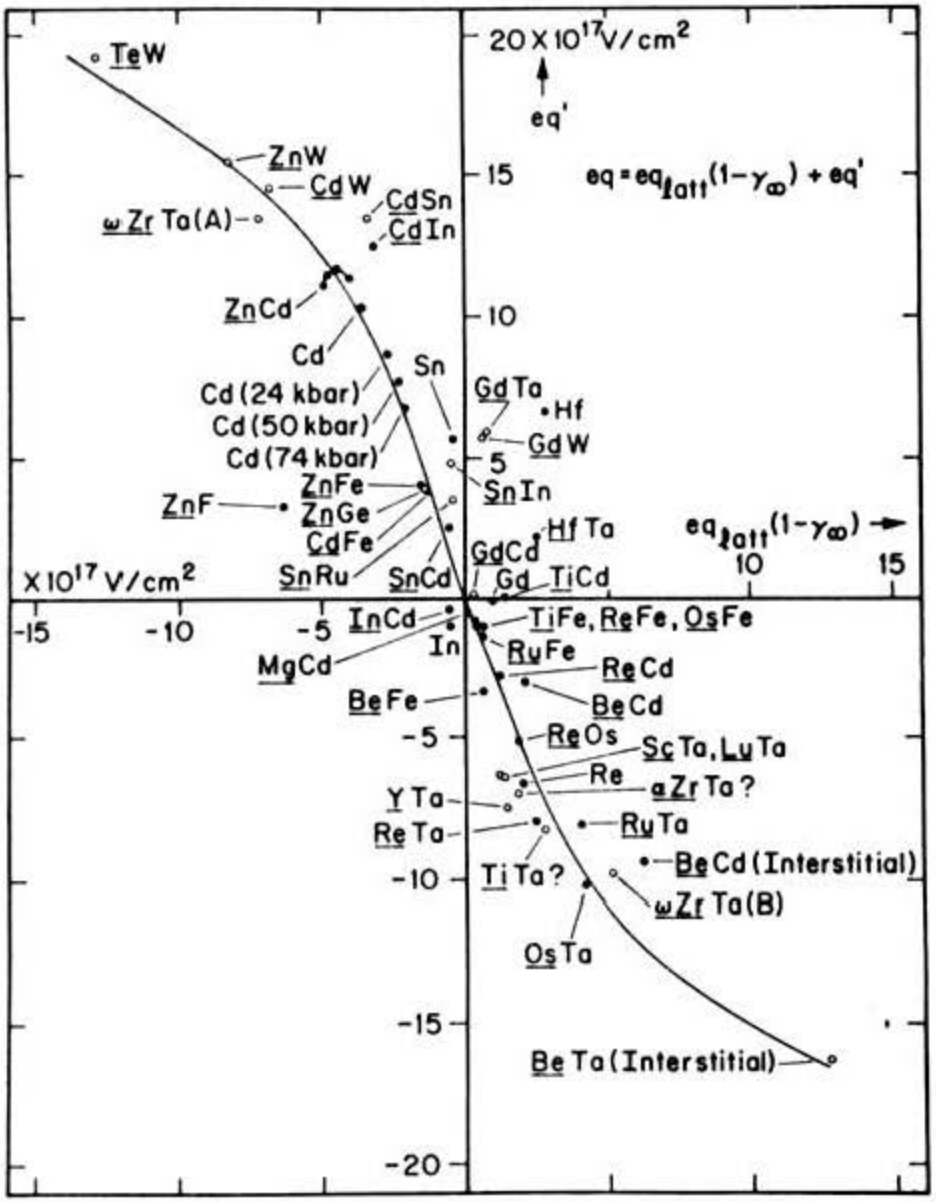


Рис. 4.26. Корреляция ионного (решеточного) и электронного вкладов в градиент электрического поля [57]

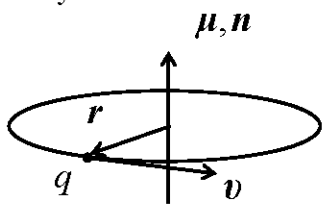
§7. Магнитное дипольное взаимодействие и мессбауэровский спектр

7.1. Магнитный момент ядра

При описании магнитного взаимодействия ядра с его окружением представим ядро в виде системы замкнутых электрических токов, создаваемых движущимися нуклонами в ядре. В соответствии с законами классической электродинамики найдем энергию их взаимодействия с внешним

магнитным полем. Таким путем можно определить для ядра магнитные мультипольные моменты и их операторы, записать гамильтониан взаимодействия.

В системе единиц измерения CGS **магнитный дипольный момент** кругового тока равен $\boldsymbol{\mu} \equiv \frac{SJ}{c}\boldsymbol{n}$ (в системе SI – $\boldsymbol{\mu} \equiv SJ\boldsymbol{n}$), где S – площадь поверхности, ограниченной круговым током, J – сила тока, $\boldsymbol{n}$ – нормаль к поверхности кругового тока, согласованная с направлением тока по правилу буравчика (см. рис.). В случае движущегося заряда q массы m по орбите радиуса r с частотой ν и скоростью $\boldsymbol{\upsilon}$ для магнитного дипольного момента получим:



$$S = \pi r^2,\ J = q\nu = q\frac{\upsilon}{2\pi r};$$

$$\boldsymbol{\mu} \equiv \frac{SJ}{c}\boldsymbol{n} = \frac{\pi r^2 q\upsilon}{c2\pi r}\boldsymbol{n} = \frac{q}{2c}[\boldsymbol{r}\boldsymbol{\upsilon}] = \frac{q}{2mc}[\boldsymbol{r}\boldsymbol{p}]. \qquad (4.120)$$

где $\boldsymbol{p}$ –импульс движущегося заряда.

Заметим, что магнитный дипольный момент $\boldsymbol{\mu} = \sum_i \frac{q_i}{2m_i c}[\boldsymbol{r}_i \boldsymbol{p}_i]$ системы движущихся зарядов (замкнутых токов) является **аксиальным** (псевдо-) вектором в отличие от электрического дипольного момента системы зарядов $\boldsymbol{p} \equiv \sum_i q_i \boldsymbol{r}_i$, который является **полярным** вектором. В связи с этим характер четности магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ кардинально отличается от характера четности электрического момента. Вследствие инвариантности ядерных сил относительно обращения времени или относительно зеркального отражения пространства <u>все статические электрические моменты нечетного порядка и магнитные моменты четного порядка обращаются в нуль</u>.

Таким образом, ядро может обладать дипольным, октупольным и т.д. магнитными моментами. Экспериментально было обнаружено, что вклад октупольного момента в энергию магнитного взаимодействия составляет лишь $\sim 10^{-5}$ часть от энергии дипольного взаимодействия и поэтому его можно практически не учитывать.

Запишем **орбитальный магнитный момент нуклона** в ядре:

$$\boldsymbol{\mu}_l = \frac{q}{2mc}[\boldsymbol{r}\boldsymbol{p}] = g_l \frac{e\hbar}{2m_{\text{p}}c}\cdot\frac{1}{\hbar}[\boldsymbol{r}\boldsymbol{p}] = g_l \mu_{\text{n}} \frac{1}{\hbar}\boldsymbol{l}. \qquad (4.121)$$

Здесь e – заряд и m_{p} масса протона, $\boldsymbol{l}$ – **орбитальный момент нуклона**, $\mu_{\text{n}} \equiv \frac{e\hbar}{2m_{\text{p}}c} \cong 5.05\cdot 10^{-27}$ Дж/Тл – **ядерный магнетон**, $g_l \equiv \frac{\mu_l/\mu_{\text{n}}}{l/\hbar}$ – g-фактор

для орбитального движения нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре (фактор связи магнитного и механического моментов), причем $g_l^{\mathrm{p}} = 1$ и $g_l^{\mathrm{n}} = 0$.

Введем в рассмотрение в соответствии с определением **оператор момента импульса** – $\hat{\boldsymbol{l}} \equiv \frac{1}{\hbar}[\hat{\boldsymbol{r}}\,\hat{\boldsymbol{p}}]$ (см. п. 10.3. в Приложении I). Тогда **оператор орбитального магнитного момента нуклона** в соответствии с (4.121) будет равен:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_l = g_l \mu_{\mathrm{n}} \hat{\boldsymbol{l}}. \tag{4.122}$$

Кроме орбитального момента нуклоны обладают и собственными моментами количества движения – **спинами** $\boldsymbol{s}_i$, для которых g-факторы отличаются от единицы – $g_s^{\mathrm{p}} = 5.585$ и $g_s^{\mathrm{n}} = -3.826$. Следовательно, и спиновым магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_s$, оператор которого равен:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = g_s \mu_{\mathrm{n}} \hat{\boldsymbol{s}}. \tag{4.123}$$

Таким образом, оператор магнитного момента ядра $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ будет равен:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \mu_{\mathrm{n}} \left(g_s^{\mathrm{p}} \sum_{i(\mathrm{p})} \hat{\boldsymbol{s}}_i^{\mathrm{p}} + g_l^{\mathrm{p}} \sum_{i(\mathrm{p})} \hat{\boldsymbol{l}}_i^{\mathrm{p}} + g_s^{\mathrm{n}} \sum_{i(\mathrm{n})} \hat{\boldsymbol{s}}_i^{\mathrm{n}} + g_l^{\mathrm{n}} \sum_{i(\mathrm{n})} \hat{\boldsymbol{l}}_i^{\mathrm{n}} \right). \tag{4.124}$$

Вследствие различия орбитального и спинового g-факторов нуклонов направление вектора магнитного момента ядра $\boldsymbol{\mu}$ не совпадает с направлением вектора **полного момента количества движения (спина) ядра** $\boldsymbol{I}$ (см. рис.), которому соответствует оператор

$$\hat{\boldsymbol{I}} = \sum_{i(\mathrm{p})} \hat{\boldsymbol{s}}_i^{\mathrm{p}} + \sum_{i(\mathrm{p})} \hat{\boldsymbol{l}}_i^{\mathrm{p}} + \sum_{i(\mathrm{n})} \hat{\boldsymbol{s}}_i^{\mathrm{n}} + \sum_{i(\mathrm{n})} \hat{\boldsymbol{l}}_i^{\mathrm{n}}. \tag{4.125}$$

Магнитный момент ядра $\boldsymbol{\mu}$ с большой частотой, определяемой внутриядерными взаимодействиями, прецессирует вокруг полного момента количества движения ядра $\boldsymbol{I}$.

В эксперименте мы имеем дело с составляющей магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_I$ вдоль полного механического момента (спина) ядра, для которой оператор равен

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_I = g \mu_{\mathrm{n}} \hat{\boldsymbol{I}}, \tag{4.126}$$

где g – g-фактор ядра в данном состоянии ядра.

Введем в рассмотрение **оператор проекции магнитного момента** ядра на ось квантования Z:

$$\hat{\mu}_z = g \mu_{\mathrm{n}} \hat{I}_z, \tag{4.127}$$

где $\hat{I}_z$ – оператор проекции спина ядра.

В квантовой механике **величина магнитного момента ядра** μ определяется как наблюдаемая величина проекции магнитного момента ядра в состоянии (основном или возбужденном) Ψ_{I,m_I} с максимальным магнитным квантовым числом проекции момента $m_I = I$, которая задается диагональным матричным элементом оператора $\hat{\mu}_z$:

$$\mu \equiv \left\langle \Psi_{I,I} \middle| \hat{\mu}_z \middle| \Psi_{I,I} \right\rangle = g\mu_{\text{n}} \left\langle \Psi_{I,I} \middle| \hat{I}_z \middle| \Psi_{I,I} \right\rangle = g\mu_{\text{n}} I \,. \tag{4.128}$$

В качестве примера в табл. 4.6 приведены ядерные магнитные характеристики изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn в основном (ground) и возбужденном (excited) состояниях [17].

Табл. 4.6. Ядерные магнитные характеристики изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn [17]

Изотоп	Состояние	I	g	μ, μ_{n}
^{57}Fe	Excited	3/2	–0.10353(3)	–0.15532(4)
	Ground	1/2	+0.18121(2)	+0.090604(9)
^{119}Sn	Excited	3/2	+0.422(12)	+0.633(18)
	Ground	1/2	–2.0922(6)	–1.0461(3)
^{151}Eu	Excited	7/2	+0.7403(6)	+2.591(2)
	Ground	5/2	+1.3887(3)	+3.4717(6)

*Для возбужденного состояния ядер ^{119}Sn наши более поздние экспериментальные данные для целого ряда соединений дают несколько иное значение g-фактора и магнитного момента ядра: g = 0.4511 и μ = 0.67665.

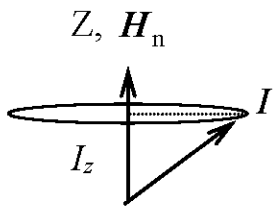
7.2. Гамильтониан магнитного взаимодействия и сверхтонкая структура ядерных уровней

Из классической электродинамики известно, что если магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ поместить в постоянное во времени магнитное поле $\boldsymbol{H}$, то энергия их взаимодействия будет равна:

$$E_{\text{m}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} \,. \tag{4.129}$$

Следовательно, гамильтониан сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с внешним по отношению к нему постоянным полем $\boldsymbol{H}_{\text{n}}$ можно записать как

$$\hat{H}_{\text{m}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_I \cdot \hat{\boldsymbol{H}}_{\text{n}} = -g\mu_{\text{n}} \hat{\boldsymbol{I}} \cdot \hat{\boldsymbol{H}}_{\text{n}} \,. \tag{4.130}$$



Обычно направление внешнего по отношению к ядру поля $\boldsymbol{H}_{\text{n}}$ выбирается за ось квантования – ось Z (см. рис.). В этом случае

$$\hat{H}_{\text{m}} = -g\mu_n \hat{I}_z \hat{H}_{\text{n}} \tag{4.131}$$

и собственные значения гамильтониана $\hat{H}_m$, определяющие дополнительную энергию ядра во внешнем магнитном поле, равны:

$$E_{\mathrm{m}} = \left\langle \Psi_{I,m_I} \middle| \hat{H}_{\mathrm{m}} \middle| \Psi_{I,m_I} \right\rangle = -g\mu_n m_I H_{\mathrm{n}}. \qquad (4.132)$$

Как видим, магнитное дипольное взаимодействие полностью снимает вырождение ядерного энергетического уровня по **магнитному квантовому числу** m_I – квантовому числу проекции полного момента ядра. В результате чего энергетический уровень расщепляется на $2I + 1$ эквидистантных подуровня, разделенных интервалом $\Delta E_m = -g\mu_{\mathrm{n}}H_{\mathrm{n}}$ (магнитное сверхтонкое расщепление, рис. 4.27). При этом $g\mu_{\mathrm{n}}H_{\mathrm{n}}$ называется **константой сверхтонкого магнитного дипольного взаимодействия,** соответствующей данному уровню.

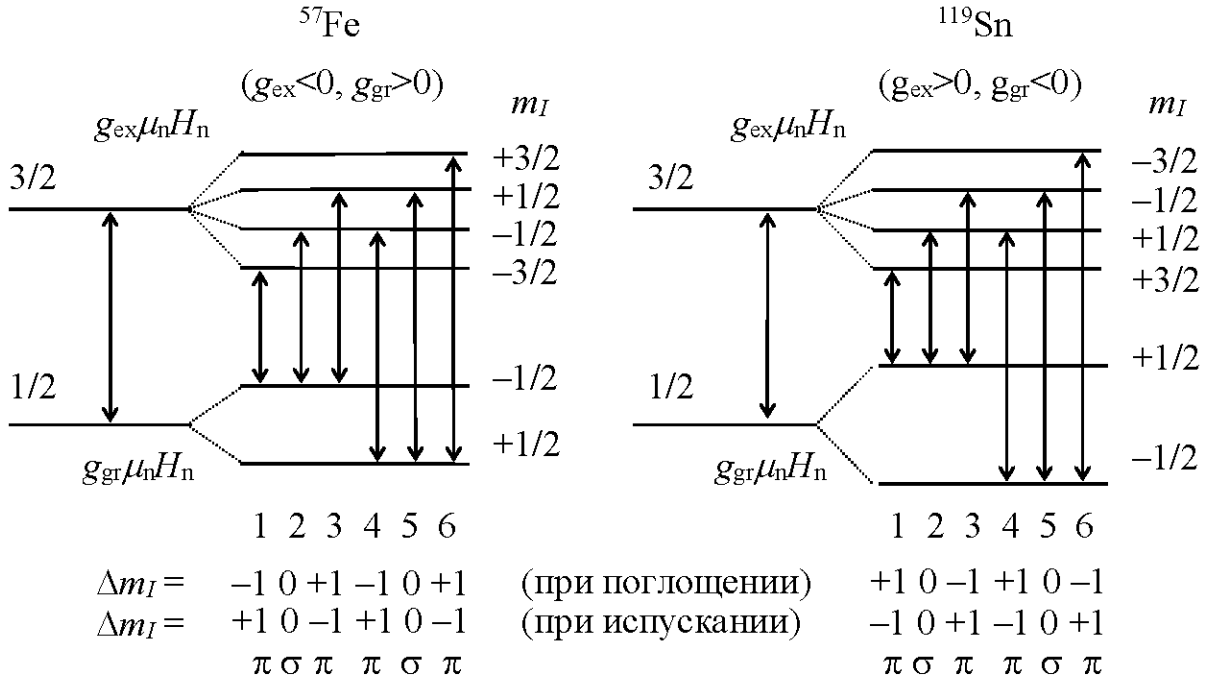


Рис. 4.27. Магнитное расщепление ядерных уровней и межуровневые переходы для ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn

При выявлении возможных переходов между основным и возбужденным уровнями необходимо использовать правило отбора (см. об этом §1 в Главе I и п. 5.3 в Главе IV). Возможны переходы только с изменением магнитного квантового числа $\Delta m_I = M = 0, \pm 1, ..., \pm L$, где M – магнитное квантовое число и L – угловой момент излучения (для излучения M1 $L = 1$), что является следствием закона сохранения проекции момента импульса для системы ядро + γ-квант.

Для уровней с $I^{\mathrm{gr}} = 1/2$ и $I^{\mathrm{ex}} = 3/2$ возможны всего шесть переходов (рис. 4.26). По отношению к оси квантования (направлению магнитного поля $\boldsymbol{H}_{\mathrm{n}}$) излучение, соответствующее различным переходам, будет поразному поляризовано:

$\Delta m_I = +1$ – циркулярно право-поляризованное излучение (π)($\perp \boldsymbol{k}_\gamma$);

$\Delta m_I = -1$ – циркулярно лево-поляризованное излучение (π) ($\perp \boldsymbol{k}_\gamma$);

$\Delta m_I = 0$ – линейно поляризованное излучение (σ)($\perp \boldsymbol{k}_\gamma$ и в плоскости оси квантования Z и $\boldsymbol{k}_\gamma$).

Всего будут наблюдаться четыре циркулярно поляризованных излучения (два правых и два левых) – π и два линейно поляризованных – σ (см. рис. 4.26). При этом относительно направления распространения γ-кванта $\boldsymbol{k}_\gamma$ возможна лишь поляризация в плоскости, перпендикулярной $\boldsymbol{k}_\gamma$. Поэтому для конкретного направления $\boldsymbol{k}_\gamma$ σ-излучение будет поляризовано линейно в плоскости оси квантования и вектора $\boldsymbol{k}_\gamma$.

В случае сверхтонкого магнитного дипольного взаимодействия мессбауэровский спектр представляет собой так называемый **зеемановский секстет** с попарно равными интенсивностями компонент (рис. 4.28 и 4.29).

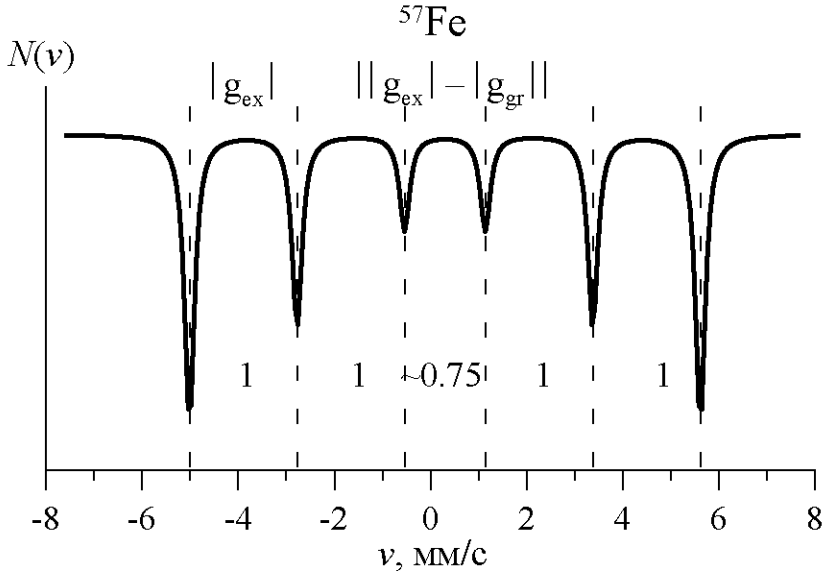


Рис. 4.28. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe при наличии магнитного дипольного взаимодействия

Компоненты в мессбауэровском спектре оказываются расположенными эквидистантно: $\Delta\upsilon_{12} = \Delta\upsilon_{23} = \Delta\upsilon_{45} = \Delta\upsilon_{56}$. При этом отношение расстояний между крайними и внутренними компонентами будет определяться только мессбауэровским изотопом, точнее его g-факторами основного и возбужденного состояний:

$$k \equiv \frac{\Delta\upsilon_{16}}{\Delta\upsilon_{34}} = \frac{3|g_{ex}| + |g_{gr}|}{\left||g_{ex}| - |g_{gr}|\right|}. \qquad (4.133)$$

С учетом значений, приведенных в табл. 4.6, для ядер ^{57}Fe – $k \cong 6.33$, а для ядер ^{119}Sn – $k \cong 2.10$.

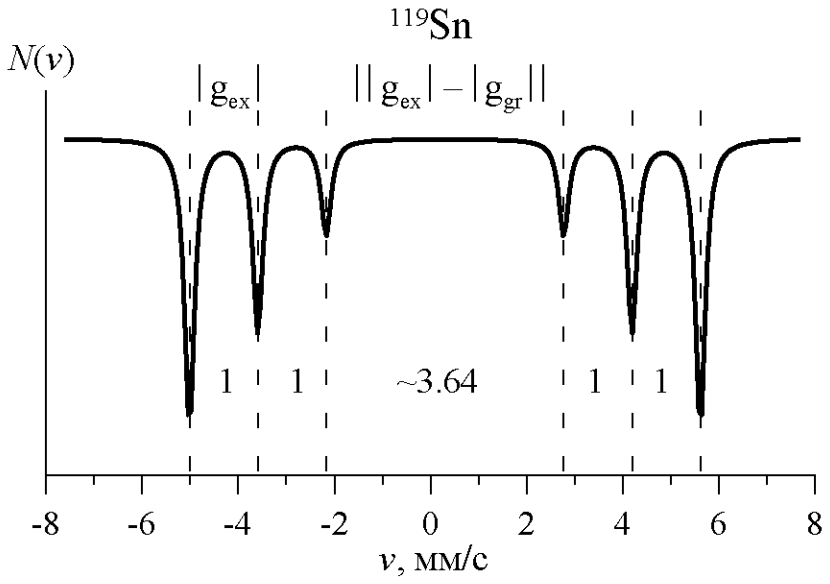
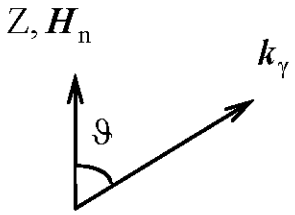


Рис. 4.29. Мессбауэровский спектр ядер ^{119}Sn при наличии магнитного дипольного взаимодействия

7.3. Интенсивности ядерных переходов

Относительные интенсивности переходов $I_{\mathrm{ex}\to\mathrm{gr}}$ между соответствующими подуровнями основного и возбужденного состояний (а, следовательно, и относительные интенсивности компонент магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровского спектра) определяются квадратом модуля соответствующих матричных элементов оператора взаимодействия ядра с полем излучения (см. (4.91) в п. 5.3):

$$I_{\mathrm{ex}\to\mathrm{gr}} = \left|\left\langle \Psi_{I^{\mathrm{ex}},m_I^{\mathrm{ex}}} \middle| \hat{H}(\boldsymbol{A}) \middle| \Psi_{I^{\mathrm{gr}},m_I^{\mathrm{gr}}} \right\rangle\right|^2 . \qquad (4.134)$$



Эти интенсивности по-разному зависят от угла ϑ между волновым вектором γ-кванта $\boldsymbol{k}_\gamma$ и осью квантования Z, направленного вдоль поля $\boldsymbol{H}_{\mathrm{n}}$ (см. рис.).

При чистом магнитном дипольном излучении (и поглощении) M1 (см. §1 в Главе I) с уровня $I = 3/2$ на уровень $I = 1/2$ в отсутствие электрического квадрупольного взаимодействия или в случае аксиально-симметричного электрического поля ($\eta = 0$) имеем (см., например, [4]):

$$I_{\pm 3/2\to\pm 1/2}(\vartheta) : I_{\pm 1/2\to\pm 1/2}(\vartheta) : I_{\pm 1/2\to\mp 1/2}(\vartheta) =$$
$$= I_{1,6}(\vartheta) : I_{2,5}(\vartheta) : I_{3,4}(\vartheta) =$$
$$= 3(1+\cos^2\vartheta) : 4(1-\cos^2\vartheta) : (1+\cos^2\vartheta). \qquad (4.135)$$

Соответствующие зависимости относительных интенсивностей I компонент магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровского спектра (случай ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn) представлены на рис. 4.30.

В частных случаях при значениях $\vartheta = 0^o, 45^o$ и 90° (см. рис. 4.31) получим:

$$I_{1,6}(0^o) : I_{2,5}(0^o) : I_{3,4}(0^o) = 3:0:1,$$

$$I_{1,6}(45^o) : I_{2,5}(45^o) : I_{3,4}(45^o) = 3:4/3:1,$$

$$I_{1,6}(90^o) : I_{2,5}(90^o) : I_{3,4}(90^o) = 3:4:1.$$

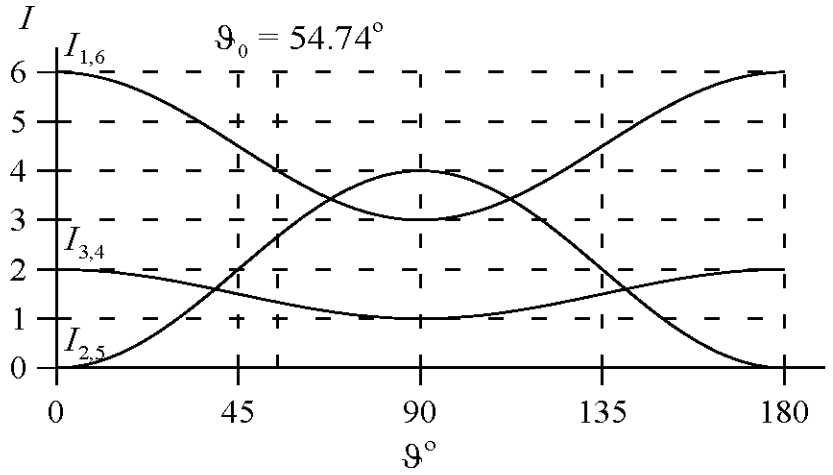


Рис. 4.30. Угловая зависимость относительных интенсивностей компонент магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровского спектра

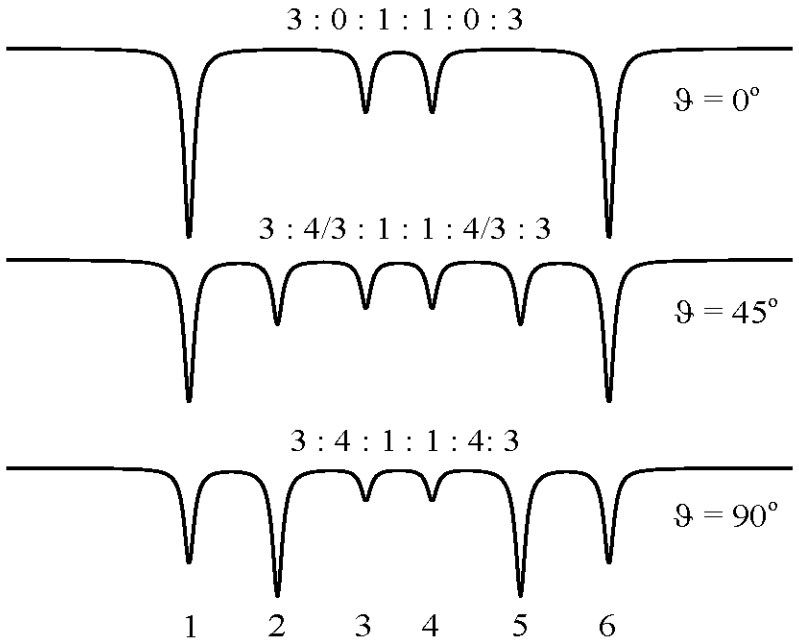


Рис. 4.31. Общий вид мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe, соответствующих различным значениям угла ϑ между волновым вектором γ-кванта $\boldsymbol{k}_\gamma$ и эффективным магнитным полем $\boldsymbol{H}_{\text{п}}$

В случае поликристалла, если не наблюдается ярко выраженная анизотропия колебаний мессбауэровских ядер (эффект Гольданского-Карягина, см. п. 5.3 в Главе IV), то $<\cos^2\vartheta>_\Omega = 1/3$ и интенсивности линий в зеемановском секстете будут относиться как (см. (4.135)):

$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : I_5 : I_6 = 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3. \qquad 4.136)$$

Как видим, соотношение интенсивностей компонент сверхтонкой структуры могут дать информацию о направлении эффективного поля $\boldsymbol{H}_{\text{п}}$. Действительно, экспериментально найденное отношение интенсивностей второй и пятой компонент к первой и шестой

$$k(\vartheta) \equiv \frac{I_{2,5}}{I_{1,6}} = \frac{4(1-\cos^2\vartheta)}{3(1+\cos^2\vartheta)} \qquad (4.137)$$

может служить удобным параметром для определения ориентации эффективного поля $\boldsymbol{H}_{\text{п}}$ относительно направления волнового вектора γ-кванта $\boldsymbol{k}_\gamma$ (см. рис. 4.32), поскольку

$$\vartheta = \arccos\left(\sqrt{\frac{4-3k}{4+3k}}\right). \qquad (4.138)$$

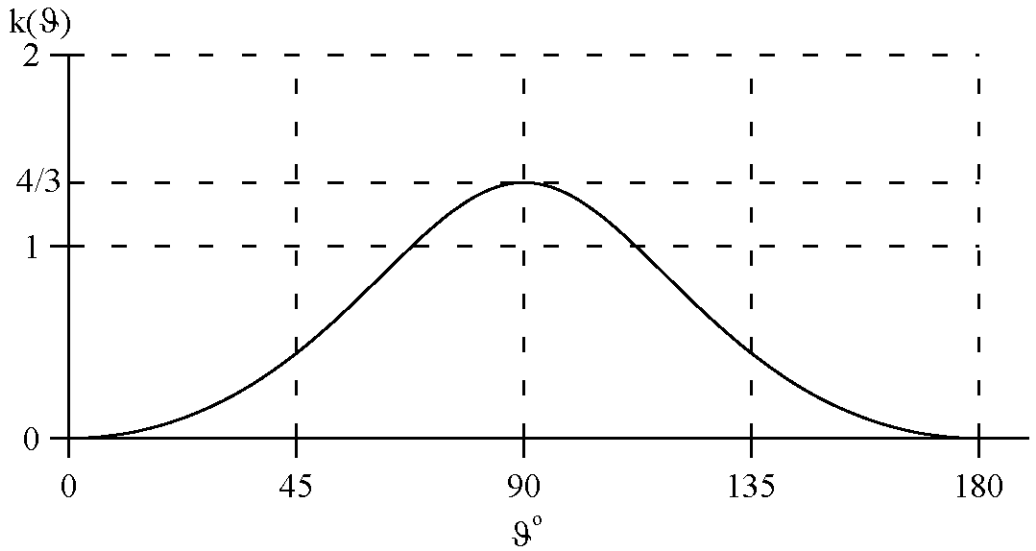


Рис. 4.32. Угловая зависимость отношения интенсивностей второй и пятой компонент к первой и шестой компонентам магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровского спектра

§8. Эффективное магнитное поле на ядре

В общем случае **эффективное (сверхтонкое) магнитное поле** $\boldsymbol{H}_{\text{п}}$ в области расположения ядра состоит из нескольких вкладов, соответствующих различным механизмам сверхтонких магнитных взаимодействий.

Основными вкладами в поле $\boldsymbol{H}_{\mathrm{n}}$ являются следующие микроскопические вклады:

$\boldsymbol{H}_{\mathrm{Fermi}}$ – поле, обусловленное контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s-электронами (с учетом релятивистских эффектов еще и вклад от p-электронов) остова собственного атома, для ядер ^{57}Fe он является основным вкладом;

$\boldsymbol{H}_{L}$ – поле, создаваемое суммарным орбитальным моментом $\boldsymbol{L}$ электронов, принадлежащих мессбауэровскому атому;

$\boldsymbol{H}_{S}$ – поле, создаваемое результирующим спином $\boldsymbol{S}$ электронов "своей" (атома, которому принадлежит мессбауэровское ядро) электронной оболочки;

$\boldsymbol{H}_{\mathrm{ce}}$ – поле, обусловленное контактным взаимодействием ядра с электронами проводимости.

Существуют еще четыре макроскопических вклада, учитывающих роль магнитных моментов ионов, окружающих мессбауэровский атом, и внешнее поле:

$\boldsymbol{H}_{\mathrm{dip}}$ – поле, обусловленное диполь-дипольным взаимодействием ядра с локализованными магнитными моментами окружающих атомов (расположенных внутри макроскопической сферы);

$\boldsymbol{H}_{\mathrm{Lor}}$ – поле Лоренца – поле, создаваемое непрерывной безграничной намагниченной средой внутри макроскопической полой сферы (токами намагничивания на внутренней поверхности полости);

$\boldsymbol{H}_{\mathrm{dem}}$ – размагничивающее поле, обусловленное пространственной ограниченностью образца (создаваемое токами намагничивания на внешней поверхности образца);

$\boldsymbol{H}_{0}$ – внешнее магнитное поле.

Сумму последних трех вкладов называют **макроскопическим внутренним полем** или **локальным полем**.

В соответствии с принципом суперпозиции магнитных полей:

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{n}} = \underbrace{\boldsymbol{H}_{\mathrm{Fermi}} + \boldsymbol{H}_{L} + \boldsymbol{H}_{S} + \boldsymbol{H}_{\mathrm{ce}}}_{\text{микроскопические вклады от электр. оболочки и элетр. проводимости}} + \underbrace{\boldsymbol{H}_{\mathrm{dip}} + \overbrace{\boldsymbol{H}_{\mathrm{Lor}} + \boldsymbol{H}_{\mathrm{dem}} + \boldsymbol{H}_{0}}^{\text{локальное поле}}}_{\text{макроскопические вклады}}. \qquad (4.139)$$

Рассмотрим величину и направление каждого из вкладов на примере мессбауэровского атома железа.

8.1. Фермиевский вклад

Контактное взаимодействие Ферми – взаимодействие ядра с локализованными на ядре s-электронами остова собственного мессбауэровского атома описывается сверхтонким полем Ферми [58]:

$$\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}} = -\frac{8\pi}{3}\mu_{\text{B}}\sum_n (|\psi_{ns}^{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns}^{\downarrow}(0)|^2)\boldsymbol{i} =$$

$$= -\frac{8\pi}{3}\mu_{\text{B}}\sum_n \left(\rho_{ns}^{\uparrow}(0) - \rho_{ns}^{\downarrow}(0)\right)\boldsymbol{i} = -\frac{8\pi}{3}\mu_{\text{B}}\sum_n \Delta\rho_{ns}^{\uparrow\downarrow}(0)\boldsymbol{i}, \qquad (4.140)$$

где $\mu_{\text{B}} \equiv \frac{e\hbar}{2m_{\text{e}}c} \cong 9.27\cdot10^{-24}$ Дж/Тл – магнетон Бора, $\rho_{ns}^{\uparrow}(0)$ и $\rho_{ns}^{\downarrow}(0)$ – плотности s-электронов остова атома на ns-оболочке со спином "вверх" ($\boldsymbol{i}$ – единичный вектор в направлении "вверх") и "вниз", соответственно, и $\Delta\rho_{ns}^{\uparrow\downarrow}(0)$ – спиновая плотность в области расположения ядра.

Спаренные s-электроны с противоположно направленными спинами взаимно компенсируют друг друга $\Delta\rho_{ns}^{\uparrow\downarrow}(0) = 0$ и дают нулевой вклад в сверхтонкое поле. Однако происходит поляризация внутренних s-электронов ионного остова, вызванная результирующим спином d-электронов [59]. Вследствие обменного взаимодействия d-электронов (электронов в незаполненной оболочке с нескомпенсированным спином) с s-электронами происходит деформация электронных облаков в первую очередь внутренних по отношению к d- s-электронов (см. рис. 4.33).

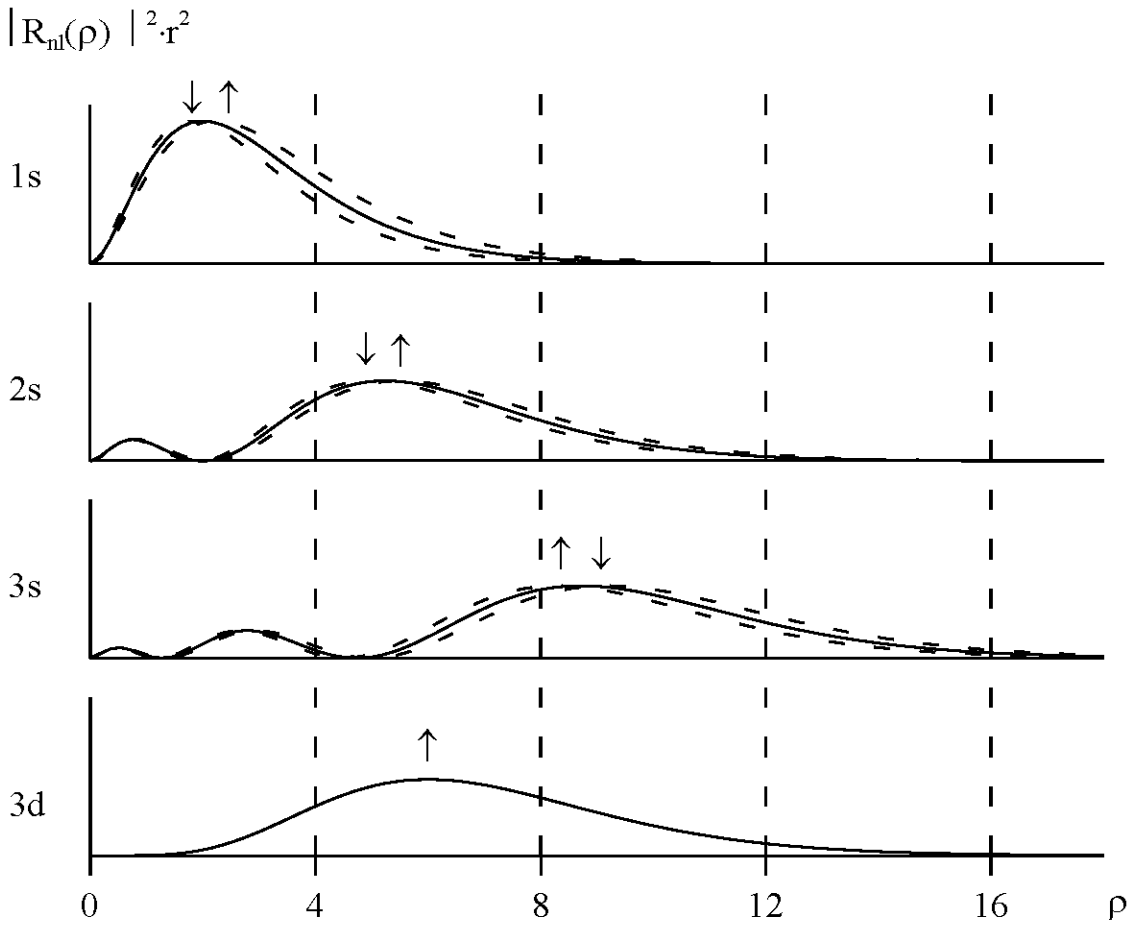
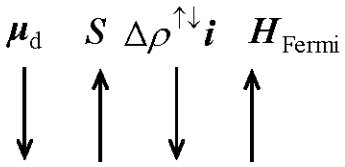


Рис. 4.33. Изменение спиновой плотности s-электронов из-за обменного взаимодействия с d-электронами ионов железа

В соответствии с принципом Паули невзаимодействующие электроны с антипараллельными спинами могут находиться ближе друг к другу, чем в случае параллельных спинов. Если учесть кулоновское взаимодействие, то в первом случае оно приведет к более эффективному отталкиванию, чем во втором [4]. Как видим, при параллельных спинах электронов между ними возникает как бы эффективное притяжение, а при антипараллельных – отталкивание (см. рис. 4.32). В результате меняется пространственное распределение электронной плотности. Эффективная плотность в области расположения ядра внутренних s-электронов со спином, направленным также как у d-электронов (вверх), убывает. Для электронов с противоположно направленным спином (вниз) эта плотность возрастает. Как видно на рис. 4.32 $\Delta\rho_{1s}^{\uparrow\downarrow} < 0$, $\Delta\rho_{2s}^{\uparrow\downarrow} < 0$ и $\Delta\rho_{3s}^{\uparrow\downarrow} > 0$. При этом расчеты показывают, что $|\Delta\rho_{1s}^{\uparrow\downarrow}| + |\Delta\rho_{2s}^{\uparrow\downarrow}| > |\Delta\rho_{3s}^{\uparrow\downarrow}|$. Следовательно, полное изменение спиновой плотности всегда отрицательно – $\Delta\rho^{\uparrow\downarrow} < 0$.

Направление вклада $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}}$ по отношению к $\boldsymbol{\mu}_{\text{d}}$.

В соответствии с (4.140) направление $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}}$ всегда сонаправлено спину 3d-оболочки $\boldsymbol{S}$ и противоположно направлено собственному магнитному моменту атома $\boldsymbol{\mu}_{\text{d}}$, определяемому этим спином (см. рис.).



Результирующее поле Ферми $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}}$, как показывают расчеты, равно разности больших величин и весьма чувствительно к ионному окружению. Поэтому ошибка в расчетах может быть большой.

Оценка вклада:

$H_{\text{Fermi}} \cong k \cdot 100$ кЭ.

В соответствии с теоретическими расчетами вклад H_{Fermi} пропорционален величине магнитного момента 3d-оболочки атома железа $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}} = -k\boldsymbol{\mu}_{\text{Fe}}$ с коэффициентом $k \cong 126$ кЭ/μ_{B} (см., например, [43÷45]). Во многих случаях для ядер ^{57}Fe фермиевский вклад является основным и обеспечивает практически пропорциональную зависимость величины сверхтонкого поля $\boldsymbol{H}_{\text{n}}$ на ядре от магнитного момента d-оболочки $\boldsymbol{\mu}_{\text{Fe}}$: $\boldsymbol{H}_{\text{n}} = -k\boldsymbol{\mu}_{\text{Fe}}$. В то же время, для кристаллических и аморфных сплавов редкая земля – железо обычно используется коэффициент пропорциональности $k \cong 145$ кЭ/μ_{B} (см., например, [11]).

8.2. Орбитальный вклад

В соответствии с классической теорией электромагнетизма электрон с зарядом $q_i = -e$ и массой m_e, движущийся со скоростью $\boldsymbol{v}_i$ в точке с радиус-вектором $\boldsymbol{r}_i$ относительно ядра, создает на ядре поле (в системе CGS):

$$\boldsymbol{H}_{l_i} = \frac{q_i}{c} \cdot \frac{[\boldsymbol{r}_i \boldsymbol{v}_i]}{r_i^3} = -\frac{e}{m_e c} \cdot \frac{[\boldsymbol{r}_i \boldsymbol{p}_i]}{r_i^3}. \qquad (4.141)$$

Соответствующий ему оператор будет:

$$\hat{\boldsymbol{H}}_{l_i} = -\frac{e\hbar}{m_e c} \cdot \frac{\hat{\boldsymbol{l}}_i}{r_i^3} = -2\mu_B \frac{\hat{\boldsymbol{l}}_i}{r_i^3},$$

где – оператор момента импульса (орбитального момента) электрона при движении его по орбите.

В квантово-механической записи в случае центрально-симметричного поля электронного остова атома на орбитали $n_i l_i m_i$ равно:

$$\boldsymbol{H}_{l_i} = -2\mu_B \left\langle \Psi_{n_i l_i m_i} \left| \frac{\hat{\boldsymbol{l}}_i}{r_i^3} \right| \Psi_{n_i l_i m_i} \right\rangle = -2\mu_B \left\langle R_{n_i l_i} Y_{l_i m_i} \left| \frac{\hat{\boldsymbol{l}}_i}{r_i^3} \right| R_{n_i l_i} Y_{l_i m_i} \right\rangle =$$

$$= -2\mu_B \left\langle R_{n_i l_i} \left| r_i^{-3} \right| R_{n_i l_i} \right\rangle \left\langle Y_{l_i m_i} \left| \hat{\boldsymbol{l}}_i \right| Y_{l_i m_i} \right\rangle = -2\mu_B \left\langle r_i^{-3} \right\rangle_{n_i l_i} \left\langle \hat{\boldsymbol{l}}_i \right\rangle_{l_i m_i}. \qquad (4.142)$$

Здесь $R_{n_i l_i}$ и $Y_{l_i m_i}$ – радиальная и угловая составляющие волновой функции $\Psi_{n_i l_i m_i}$ электрона на орбитали $n_i l_i m_i$.

Наблюдаемое поле от орбитального движения всех электронов с одной оболочки nl будет:

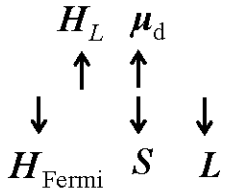
$$\boldsymbol{H}_L = \sum_i \boldsymbol{H}_{l_i} = -2\mu_B \sum_i \left\langle r_i^{-3} \right\rangle_{n_i l_i} \left\langle \hat{\boldsymbol{l}}_i \right\rangle_{l_i m_i} = -2\mu_B \left\langle r_i^{-3} \right\rangle_{nl} \sum_i \left\langle \hat{\boldsymbol{l}}_i \right\rangle_{l m_i}. \qquad (4.143)$$

Как видим (см. рис. 4.144), орбитальный момент электронов $\boldsymbol{L}$ дает вклад в сверхтонкое поле только в том случае, если сумма средних значений моментов $\hat{\boldsymbol{l}}_i$ отлична от нуля. В результате расщепления энергетических уровней иона железа в электрическом кристаллическом поле (см. рис. 4.21 и табл. 4.4) среднее значение каждой компоненты орбитального момента электрона в каждом орбитальном состоянии равно нулю и, следовательно, орбитальный вклад равен нулю. В этом случае говорят, что орбитальный момент "заморожен".

Однако в результате спин-орбитального взаимодействия наблюдается некоторое изменение орбитального движения электронов, что приводит к "размораживанию" небольшой части орбитального момента, имеющей порядок отношения постоянной спин-орбитальной связи λ (4.119) к параметру расщепления Δ в кристаллическом поле (см. рис. 4.21) – λ/Δ. Изменение движения электронов, обусловленное спин-орбитальным взаимодей-

ствием, можно представить себе как электрический ток, наводимый спином в электронной оболочке иона. Возникающий при этом орбитальный момент ведет к понижению энергии. Такой "наведенный орбитальный момент" вносит определенный вклад и в эффективное поле в области расположения ядра.

Направление вклада по отношению к $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}}$.



В соответствии со вторым правилом Хунда (см. п. 6.3) у электронных оболочек, заполненных менее чем наполовину, спин $\boldsymbol{S}$ и орбитальный момент $\boldsymbol{L}$ противоположно направлены. В этом случае орбитальный вклад в сверхтонкое магнитное поле сонаправлен основному вкладу Ферми. У оболочек, заполненных более чем наполовину, спин $\boldsymbol{S}$ и орбитальный момент $\boldsymbol{L}$ сонаправлены и орбитальный вклад противоположно направлен основному вкладу Ферми (см. рис.).

Оценка вклада:

$$|\boldsymbol{H}_L| = \left|2\mu_{\text{B}}\left\langle r^{-3}\right\rangle_{nl}\left\langle \boldsymbol{L}\right\rangle_{lm}\right| \cong 2\cdot 9.3\cdot 10^{-21}\cdot a_0^{-3}\left|\left\langle \boldsymbol{L}\right\rangle_{lm}\right| = 126\,\text{кЭ}\cdot\left|\left\langle \boldsymbol{L}\right\rangle_{lm}\right|;$$

$H_L \cong k\cdot 10$ кЭ.

8.3. Спиновый вклад $\boldsymbol{H}_S$

Для одного i-го электрона со спином $\boldsymbol{s}_i$ магнитный момент равен

$$\boldsymbol{\mu}_{s_i} = g_s\mu_{\text{B}}\boldsymbol{s}_i = -2\mu_{\text{B}}\boldsymbol{s}_i. \tag{4.145}$$

Этот момент создает в области расположения ядра магнитное поле:

$$\boldsymbol{H}_{s_i} = \frac{3\boldsymbol{r}_i(\boldsymbol{\mu}_{s_i}\boldsymbol{r}_i) - \boldsymbol{\mu}_{s_i}r_i^2}{r_i^5} = -2\mu_{\text{B}}\frac{3\boldsymbol{r}_i(\boldsymbol{s}_i\boldsymbol{r}_i) - \boldsymbol{s}_i r_i^2}{r_i^5}. \tag{4.146}$$

Для системы электронов:

$$\boldsymbol{H}_S = \sum_i \boldsymbol{H}_{s_i} = -2\mu_{\text{B}}\sum_i \frac{3\boldsymbol{r}_i(\boldsymbol{s}_i\boldsymbol{r}_i) - \boldsymbol{s}_i r_i^2}{r_i^5}. \tag{4.147}$$

$$H_{S,\alpha} = -2\mu_{\text{B}}\sum_i \frac{3x_{i\alpha}\sum_\beta s_{i\beta}x_{i\beta} - \sum_\beta \delta_{\alpha\beta}s_{i\beta}r_i^2}{r_i^5} =$$

$$= -2\mu_{\text{B}}\sum_i\sum_\beta \frac{3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2}{r_i^5}s_{i\beta}.$$

В квантовомеханической записи наблюдаемое магнитное поле от электронов в одной оболочке nl будет равно:

$$\boldsymbol{H}_S = -2\mu_{\text{B}}\sum_i \left\langle R_{n_il_i}Y_{l_im_i}\left|\frac{3\boldsymbol{r}_i(\hat{\boldsymbol{s}}_i\boldsymbol{r}_i) - \hat{\boldsymbol{s}}_i r_i^2}{r_i^5}\right|R_{n_il_i}Y_{l_im_i}\right\rangle, \tag{4.148}$$

$$H_{S,\alpha} = -2\mu_{\text{B}} \sum_i \left\langle R_{n_i l_i} Y_{l_i m_i} \middle| \sum_\beta \frac{3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta} r_i^2}{r_i^5} \hat{s}_{i\beta} \middle| R_{n_i l_i} Y_{l_i m_i} \right\rangle =$$

$$= -2\mu_{\text{B}} \sum_i \sum_\beta s_{i\beta} \left\langle r_i^{-3} \right\rangle_{n_i l_i} \left\langle \frac{3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta} r_i^2}{r_i^2} \right\rangle_{l_i m_i} =$$

$$= -2\mu_{\text{B}} \left\langle r^{-3} \right\rangle_{nl} \sum_i \sum_\beta s_{i\beta} \left\langle F_{\alpha\beta}(\varphi, \vartheta) \right\rangle_{lm_i}. \qquad (4.149)$$

Пусть ось α – ось спинов электронов, которые коллинеарны, тогда $s_{i\beta} = \delta_{\alpha\beta} s_i$, $S = \sum_i s_i$ и

$$H_{S,\alpha} = -2\mu_{\text{B}} \left\langle r^{-3} \right\rangle_{nl} \sum_i \left\langle F_\alpha(\varphi, \vartheta) \right\rangle_{lm_i} s_i, \qquad (4.150)$$

Здесь среднее берется по орбиталям с ненулевым спином.

Если проанализировать сомножитель, зависящий от угловой части волновой функции системы электронов $\langle F_\alpha(\varphi, \vartheta) \rangle_{lm}$ (см. табл. 4.4) и схему расщепления уровней электрона в кристаллическом поле (рис. 4.21), то легко прийти к следующим умозаключениям, которые справедливы в отсутствие спин-орбитального взаимодействия.

1. В кубическом кристаллическом поле вклад $\boldsymbol{H}_S$ равен нулю.

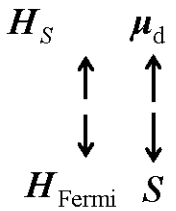
2. Для иона Fe^{3+} в любом кристаллическом поле в высокоспиновом состоянии вклад $\boldsymbol{H}_S$ равен нулю.

3. Для иона Fe^{2+} в кристаллическом поле в низкоспиновом состоянии вклад $\boldsymbol{H}_S$ равен нулю.

4. Направление поля $\boldsymbol{H}_S$ зависит от знака $\langle F_\alpha(\varphi, \vartheta) \rangle_{lm}$.

<u>Направление вклада</u> по отношению к $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}}$.

В случае, когда $\langle F_\alpha(\varphi, \vartheta) \rangle_{lm} > 0$, спиновый вклад противоположно направлен основному вкладу Ферми (см. рис.).



<u>Оценка вклада:</u>

$$H_S = -2\mu_{\text{B}} \left\langle r^{-3} \right\rangle_{nl} \left\langle F_\alpha(\varphi, \vartheta) \right\rangle_{lm} S \cong -126\text{кЭ} \cdot \langle F_\alpha \rangle S,$$

$H_S \cong k \cdot 10$ кЭ.

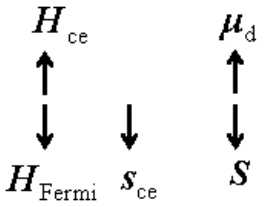
8.4. Вклад электронов проводимости

Поскольку электроны проводимости имеют конечную плотность в области расположения ядра, то по аналогии с контактным взаимодействием Ферми вклад от электронов проводимости будет равен

$$\boldsymbol{H}_{ce} = -\frac{8\pi}{3} \mu_{\text{B}} \left(|\psi_{\text{ce}}^{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{\text{ce}}^{\downarrow}(0)|^2 \right) \boldsymbol{i}, \qquad (4.151)$$

где $|\psi_{ce}^{\uparrow}(0)|^2$ и $|\psi_{ce}^{\downarrow}(0)|^2$ – плотности в области расположения ядра электронов проводимости со спином "вверх" и "вниз", соответственно.

<u>Направление вклада</u> по отношению к H_{Fermi}.



Если вследствие обменного взаимодействия спин электронов проводимости направлен также как и спин мессбауэровского иона, то вклад от электронов проводимости будет иметь противоположное направление направлению основного, фермиевского, вклада.

В общем случае направление спина электронов проводимости определяется не только спином мессбауэровского иона, но и направлениями спинов окружающих его ионов. Если воспользоваться теорией косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости – теорией Рудермана-Кителя-Косуи-Иосиды (РККИ) (см., например, [60]), то можно показать, что степень и направление поляризации спина электрона проводимости в существенной мере зависит от расстояния его до поляризующего иона.

На рис. 4.34, взятого из работы [60] приведено схематическое изображение обменного взаимодействия легких и тяжелых редкоземельных элементов R с переходным металлом, осуществляющегося через электроны проводимости.

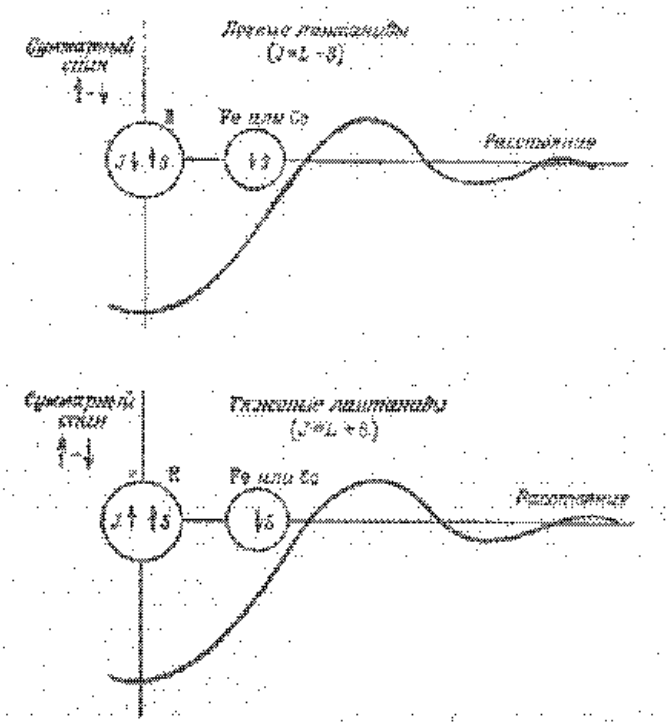


Рис. 4.34. Схематическое изображение взаимодействия легких и тяжелых редкоземельных элементов с переходным металлом, осуществляющегося через электроны проводимости [60]

На рисунке учтено, что для атомов редкой земли R знак поляризации электронов проводимости отрицателен, а для атомов Fe – положителен. Оценка вклада (из эксперимента):

$H_{ce} \cong 0 \div 50$ кЭ.

Пример экспериментального определения величины вклада электронов проводимости см., например, работу [61].

8.5. Макроскопические вклады

Последние три вклада $\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}$ в поле на ядре мессбауэровского атома обусловлены магнитным полем, создаваемым магнитными моментами окружающих атомов. Эти вклады макроскопической природы. В исследуемом образце конечных размеров и заданной формы проведем макроскопическую сферу радиуса R с центром в точке наблюдения – в области расположения мессбауэровского ядра (рис. 4.35).

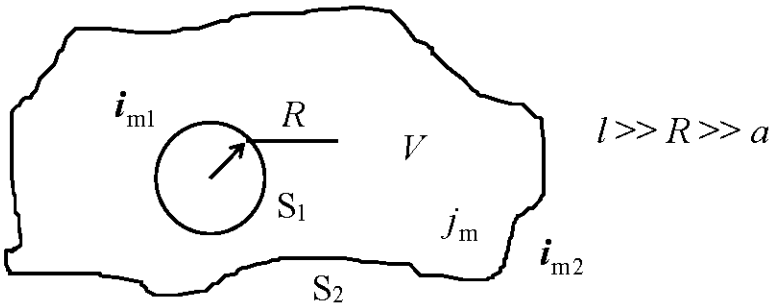


Рис. 4.35. К вопросу о макроскопических вкладах в сверхтонкое поле $\boldsymbol{H}_{\mathrm{n}}$

На рис. 4.34 S_1 и S_2 – внутренняя и внешняя поверхности части образца (V) без вещества внутри сферы, $\boldsymbol{j}_{\mathrm{m}}$ и $\boldsymbol{i}_{\mathrm{m1}}$, $\boldsymbol{i}_{\mathrm{m2}}$ – плотности объемного и поверхностных токов намагничивания. Радиус сферы R с одной стороны должен быть гораздо больше межатомного расстояния, определяемого параметром элементарной ячейки a, а с другой – гораздо меньше характерного линейного размера l неоднородности намагниченности образца $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ (например, размер домена).

В соответствии с принципом суперпозиции:

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}} = \boldsymbol{H}_{\mathrm{dip}} + \boldsymbol{H}_{\mathrm{S_1}} + \boldsymbol{H}_{\mathrm{S_2}} + \boldsymbol{H}_{V} \equiv \boldsymbol{H}_{\mathrm{dip}} + \boldsymbol{H}_{\mathrm{Lor}} + \boldsymbol{H}_{\mathrm{dem}} + \boldsymbol{H}_{\mathrm{V}}. \qquad (4.152)$$

Если считать, что среда однородно намагничена, т.е. $\mathrm{rot}\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{j}_{\mathrm{m}} = 0$, то $\boldsymbol{H}_{\mathrm{V}} = 0$ и

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}} = \boldsymbol{H}_{\mathrm{dip}} + \boldsymbol{H}_{\mathrm{Lor}} + \boldsymbol{H}_{\mathrm{dem}}. \qquad (4.153)$$

А. Диполь-дипольный вклад $\boldsymbol{H}_{\mathrm{dip}}$ – поле от локализованных магнитных моментов окружающих атомов, находящихся внутри сферы достаточно большого радиуса R, вычисляется с помощью простого суммирования вкладов от каждого из локализованных моментов:

$$\boldsymbol{H}_{\text{dip}} = \sum_k \frac{3\boldsymbol{r}_k(\boldsymbol{\mu}_k \boldsymbol{r}_k) - \boldsymbol{\mu}_k r_k^2}{r_k^5}; \tag{4.154}$$

$$H_{\text{dip},\alpha} = \sum_k \frac{3x_{k\alpha}\sum_\beta \mu_{k\beta}x_{k\beta} - \sum_\beta \delta_{\alpha\beta}\mu_{k\beta}r_k^2}{r_k^5} = \sum_\beta \sum_k \mu_{k\beta}\frac{3x_{k\alpha}x_{k\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_k^2}{r_k^5} =$$

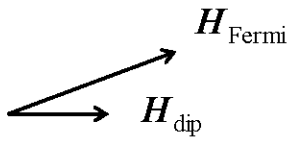
$$= \sum_\beta \sum_t \mu_\beta^t \left(\sum_{i(t)} \frac{3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2}{r_i^5} \right) = \sum_t \sum_\beta \mu_\beta^t S_{\alpha\beta}^t; \tag{4.155}$$

$$S_{\alpha\beta}^t \equiv \sum_{i(t)} \frac{3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2}{r_i^5}; \tag{4.156}$$

$$\boldsymbol{H}_{\text{dip}} = \sum_t \boldsymbol{\mu}^t \boldsymbol{S}^t. \tag{4.157}$$

При этом сумма берется сначала по $i(t)$ – по всем атомам одного сорта (с одинаковыми локализованными магнитными моментами μ^t), а затем по t – по атомам разного сорта. Сфера выбирается настолько большой, чтобы диполь-дипольный вклад практически не зависел от ее радиуса. Заметим, что этот вклад в сверхтонкое магнитное поле, как и решеточный вклад в компоненты тензора ГЭП ($\varphi_{\alpha\beta}^{\text{lat}} = \sum_t \varphi_{\alpha\beta}^t = \sum_t q^t S_{\alpha\beta}^t$, см. формулу (4.99)), определяется той же матрицей решеточных сумм $S_{\alpha\beta}^t$ (см. (4.109) в п. 6.2).

<u>Направление вклада</u> по отношению к $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}}$ в общем случае может быть произвольным (рис.). Оно зависит от точечной симметрии позиции, занимаемой мессбауэровским атомом, и ориентации локализованных магнитных моментов окружающих его атомов.



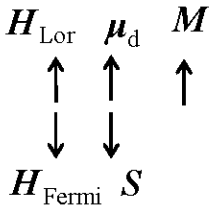
<u>Оценка величины вклада</u> (из эксперимента и результата расчета): $H_{\text{dip}} \cong 0 \div 10$ кЭ.

Б. Поле Лоренца $\boldsymbol{H}_{\text{Lor}}$ – поле внутри макроскопической полой сферы, создаваемое безграничной непрерывной однородно намагниченной средой (или – поле, создаваемое поверхностными токами намагничивания $\boldsymbol{i}_{\text{m1}}$, текущими по поверхности сферы Лоренца S_1) равно (см. п. 12 в Приложении I):

$$\boldsymbol{H}_{\text{Lor}} = \frac{4\pi}{3}\boldsymbol{M} = \frac{4\pi}{3}\cdot\frac{\boldsymbol{\mu}}{\upsilon}, \tag{4.158}$$

где $\boldsymbol{M}$ – намагниченность единицы объема среды; $\boldsymbol{\mu}$ – магнитный момент формульной единицы вещества (или атомов в элементарной ячейке); υ – объем, приходящийся на формульную единицу (или элементарную ячей-

ку). Поле Лоренца обусловлено атомами с полностью ориентированными моментами в домене магнетика.



Направление вклада всегда ориентировано вдоль направления намагниченности $\boldsymbol{M}$ (см. рис.). По отношению к вкладу $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}}$ – по-разному. В случае коллинеарной магнитной структуры – вдоль или противоположно $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}}$.

Оценка величины вклада – для фаз Лавеса типа RFe_2: $Z = 9$ – число формульных единиц в элементарной ячейке; $\boldsymbol{M} = \dfrac{\boldsymbol{\mu}}{\upsilon}$; $a \cong 7\,\text{Å}$ – параметр кубической элементарной ячейки; $\upsilon \cong 7^3 \cdot 10^{-24}$ см^3; ферримагнетик с $\mu_R \cong 9\ \mu_B$ и $\mu_{Fe} \cong 2\ \mu_B$; $\mu = Z(\mu_R - 2\mu_{Fe}) \cong 8(9-4)\ \mu_B = 40\ \mu_B$;

$$H_{\text{Lor}} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}}{\upsilon} = \frac{4\pi \cdot 40 \cdot 9.3 \cdot 10^{-21}}{3 \cdot 7^3 \cdot 10^{-24}} \cong 4.5\,\text{кЭ}.$$

В. Размагничивающее поле $\boldsymbol{H}_{\text{dem}}$, учитывающее форму образца (поле, создаваемое поверхностными токами намагничивания $\boldsymbol{i}_{m2}$, текущими по поверхности S_2 образца), равно (см. п. 13 в Приложении I):

$$\boldsymbol{H}_{\text{dem}} = -\beta \boldsymbol{M} = -\beta \frac{\boldsymbol{\mu}}{\upsilon}. \qquad (4.159)$$

Здесь β – **размагничивающий фактор**, который в общем случае является тензором. Этот вклад зависит от ориентации доменов в образце. Если частицы многодоменные, то $\boldsymbol{H}_{\text{dem}} \cong 0$, если однодоменные, то вклад определяется формой частицы.

Приведем наиболее характерные примеры значений размагничивающего фактора β (в системе CGS; см. рис. 4.36).

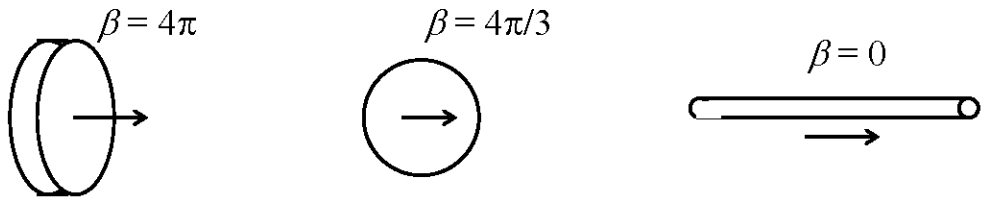


Рис. 4.36. Примеры взаимосвязи формы образца (частиц) и размагничивающего фактора β

1. Плоский тонкий образец с направлением намагниченности вдоль нормали к поверхности – $\beta = 4\pi$.

2. Сферические магнитные частицы – $\beta = 4\pi/3$.

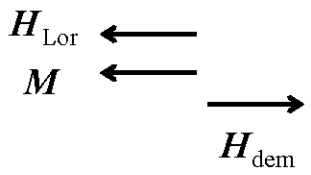
3. Длинные тонкие иглы с направлением намагниченности вдоль игл или многодоменный образец в отсутствие внешнего поля – $\beta = 0$.

Заметим, что в случае сферических магнитных частиц

$\boldsymbol{H}_{\text{Lor}} + \boldsymbol{H}_{\text{dem}} = 0$.

Направление вклада.

По отношению к $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}}$ ориентировано по разному, но всегда противоположно направлению поля Лоренца $\boldsymbol{H}_{\text{Lor}}$ (рис.).



Оценка величины вклада:

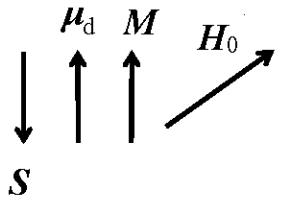
$H_{\text{dem}} \cong 0 \div 10$ кЭ.

Заметим, что при форме магнитных частиц близких к сферической сумма двух макроскопических вкладов – поля Лоренца (4.159) и размагничивающего поля (4.160) оказывается близка к нулю:

$\boldsymbol{H}_{\text{Lor}} + \boldsymbol{H}_{\text{dem}} \cong 0$.

Г. Внешнее поле $\boldsymbol{H}_0$.

Направление вклада по отношению к $\boldsymbol{H}_{\text{Fermi}}$ ориентировано по разному, в зависимости от взаимной ориентации собственного момента мессбауэровского атома $\boldsymbol{\mu}_{\text{d}}$ и внешнего поля $\boldsymbol{H}_0$ (см. рис.).



Оценка величины вклада:

$H_0 = 0 \div 70$ кЭ.

§9. Комбинированное сверхтонкое взаимодействие

Гамильтониан комбинированного сверхтонкого взаимодействия (одновременно магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействий) равен (см., например, [4]; ср. с (4.82) и (4.129)):

$$\hat{H}_{\text{comb}} = \hat{H}_{\text{m}} + \hat{H}_Q = -g\mu_{\text{n}} \hat{I}_z H_{\text{n}} + \frac{eQ}{2I(2I-1)}\left(\varphi_{xx}\hat{I}_x^2 + \varphi_{yy}\hat{I}_y^2 + \varphi_{zz}\hat{I}_z^2\right) =$$

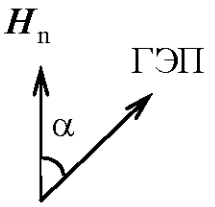
$$= -g\mu_{\text{n}} \hat{I}_z H_{\text{n}} + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)\right]. \qquad (4.160)$$

Когда энергия дипольного магнитного сверхтонкого взаимодействия существенно больше энергии квадрупольного электрического сверхтонкого взаимодействия – $|\mu_{\text{n}}H_{\text{n}}| >> |e^2qQ|$ и тензор градиента электрического поля аксиально-симметричен – $\eta = 0$, собственные значения гамильтониана комбинированного сверхтонкого взаимодействия E_{com} будут равны:

$$E_{\text{comb}} = E_{\text{m}} + E_Q =$$

$$= -g\mu_{\text{n}} m_I H_{\text{n}} + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left(3m_I^2 - I(I+1)\right)\frac{3\cos^2\alpha - 1}{2}, \qquad (4.161)$$

где α – угол между сверхтонким полем $\boldsymbol{H}_{\text{n}}$ и главной осью тензора ГЭП (см. рис.).



В частности для спина ядра $I = 3/2$ (случай ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn в возбужденном состоянии):

$$E_{\text{comb}} = E_{\text{m}} + E_Q = -g_{ex}\mu_{\text{n}} m_I H_{\text{n}} + \frac{e^2 qQ}{4}\left(m_I^2 - \frac{5}{4}\right)\frac{3\cos^2\alpha - 1}{2}. \qquad (4.162)$$

Как видим, в этом случае, наряду с магнитным расщеплением возникает дополнительное квадрупольное смещение ε энергетических уровней (рис. 4.37) и соответствующее им смещение компонент мессбауэровского спектра (рис. 4.38):

$$\varepsilon = \frac{e^2 qQ}{4} \cdot \frac{3\cos^2\alpha - 1}{2}. \qquad (4.163)$$

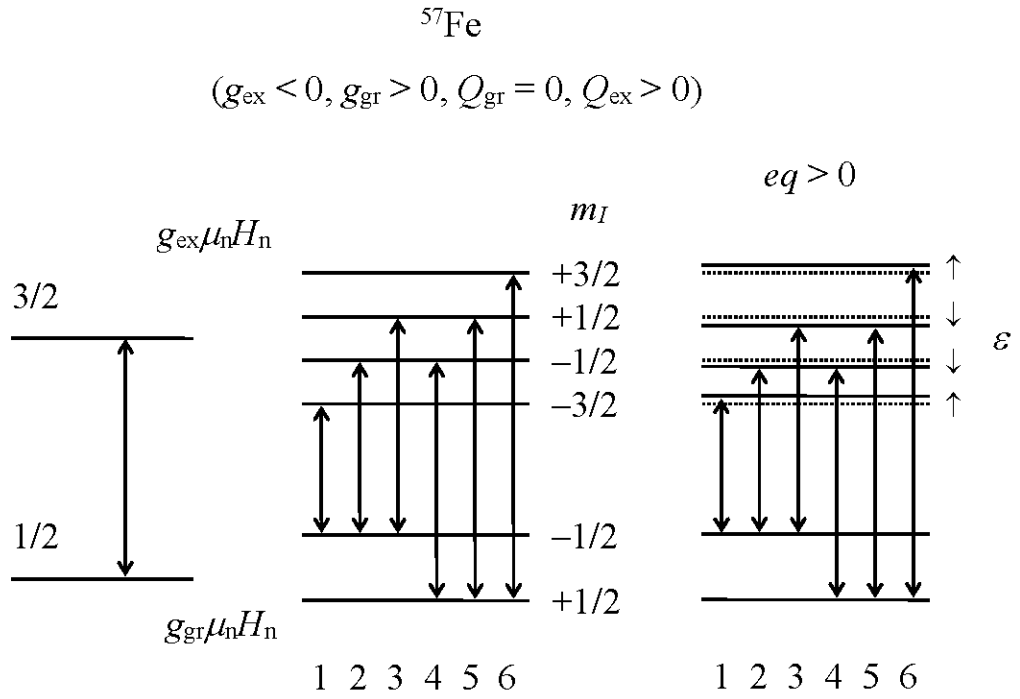


Рис. 4.37. Схема ядерных уровней при комбинированном СТВ в случае $|\mu_{\text{n}}H_{\text{n}}| >> |e^2qQ|$

Мессбауэровский спектр представляет собой зеемановский секстет, у которого компоненты смещаются на одну и ту же величину квадрупольного смещения $|\varepsilon|$. При этом внешняя пара компонент смещается в одну, а две внутренние пары компонент – в противоположную (рис. 4.38) сторону оси доплеровских скоростей.

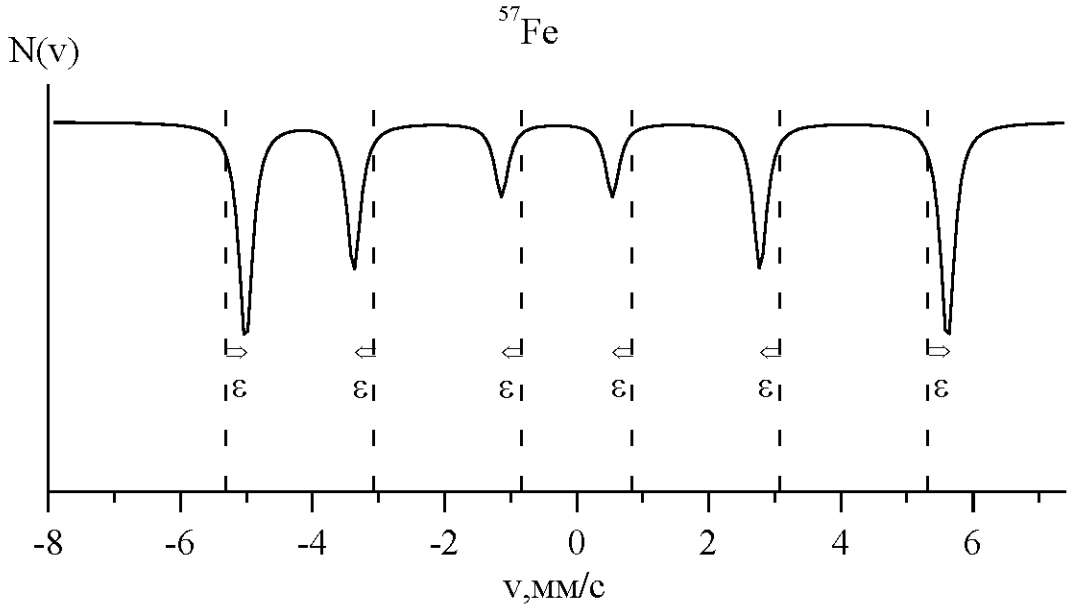


Рис. 4.38. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe при комбинированном СТВ в случае $|\mu_n H_n| >> |e^2qQ|$

Во втором порядке малости в разложении энергии комбинированного сверхтонкого взаимодействия ядра по энергии квадрупольного взаимодействия взаимное положение компонент парциальных спектров на шкале доплеровских скоростей будут определяться следующими соотношениями [62]:

$$\upsilon_{1,6} = \delta + \varepsilon \mp a_+ \mp \mu_n \frac{|g_g| + 3|g_e|}{2} H_n, \tag{4.164}$$

$$\upsilon_{2,5} = \delta - \varepsilon \pm a_- \mp \mu_n \frac{|g_g| + |g_e|}{2} H_n, \tag{4.165}$$

$$\upsilon_{3,4} = \delta - \varepsilon \mp a_- \mp \mu_n \frac{|g_g| - |g_e|}{2} H_n. \tag{4.166}$$

Здесь μ_n – ядерный магнетон; g_g и g_e – g-факторы для основного и возбуждённого состояний ядра; $a_\pm^{(i)}$ – слагаемые, обусловленные учетом константы квадрупольного взаимодействия во втором порядке малости в разложении энергии сверхтонкого взаимодействия ядра с его окружением и равные:

$$a_\pm = \frac{3}{4} \cdot \frac{e^2qQ}{4} \cdot \frac{e^2qQ}{|g_e|\mu_n H_n} \left[\cos^2\alpha \pm \frac{\sin^2\alpha}{8} \right] \sin^2\alpha. \tag{4.167}$$

В этом случае компоненты спектра испытывают дополнительные смещения: внешние компоненты в разные стороны на величину a_+, а средние и внутренние компоненты навстречу друг другу на величину a_- (рис. 4.39).

Заметим, что, если применять обычно используемые формулы для определения сдвига мессбауэровской линии δ_{exp}, квадрупольного смещения компонент спектра ε_{exp} и эффективного магнитного поля $H_{n_{exp}}$ (см. §4 в Главе V), то с учетом (4.164÷4.166) получим:

$$\delta_{exp} \equiv \frac{\upsilon_6 + \upsilon_5 + \upsilon_2 + \upsilon_1}{4} = \delta\,, \tag{4.168}$$

$$\varepsilon_{exp} \equiv \frac{\upsilon_6 - \upsilon_5 - (\upsilon_2 - \upsilon_1)}{4} = \varepsilon\,, \tag{4.169}$$

$$H_{n_{exp}} \equiv \upsilon_6 - \upsilon_1 = H_n + 2a_+\,. \tag{4.170}$$

Другими словами сдвиг δ и квадрупольное смещение ε будут в данном приближении определяться правильно, а значение эффективного магнитного поля будет завышено (занижено) на величину $2a_+$.

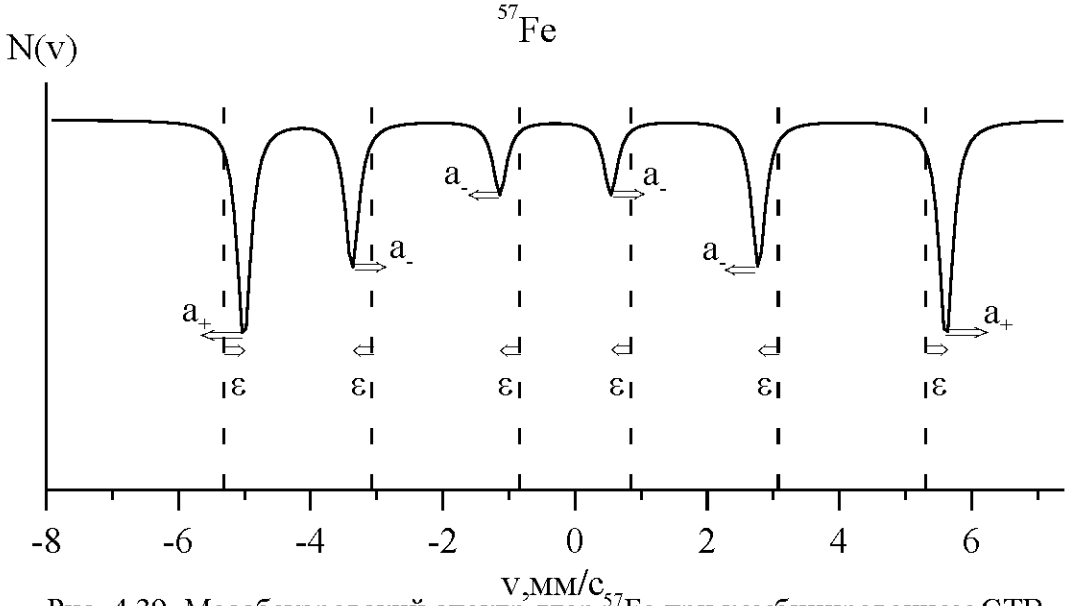


Рис. 4.39. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe при комбинированном СТВ в случае учета второго порядка малости в разложении энергии СТВ