

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:

$$E_q = \int_{Ze} \varphi(\mathbf{r}) dq = \int_V \rho_n(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) dV. \quad (4.1)$$

Здесь $\varphi(\mathbf{r})$ – потенциал внешнего по отношению к ядру электрического поля в точке с радиус-вектором \mathbf{r} ; $\rho_n(\mathbf{r})$ – объемная плотность пространственного распределения заряда ядра в объеме V , занимаемом ядром; $Ze \equiv \int_V \rho_n(\mathbf{r}) dV$ – заряд ядра; $e > 0$ – величина заряда протона (электрона).

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

$$\mathbf{r}_q \equiv \frac{\int_V \rho_n(\mathbf{r}) \mathbf{r} dV}{\int_V \rho_n(\mathbf{r}) dV} = \frac{\mathbf{p}_n}{Ze}, \quad (4.2)$$

где $\mathbf{p}_n = \int_V \rho_n(\mathbf{r}) \mathbf{r} dV$ – электрический дипольный момент ядра в выбранной системе координат.

В случае такого выбора начала координат радиус-вектор центра распределения заряда \mathbf{r}_q , а значит (см. (4.2)) электрический дипольный момент ядра и его проекции на оси координат равны нулю:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_q &= 0, \quad \mathbf{p}_n = \int_V \rho_n(\mathbf{r}) \mathbf{r} dV = 0, \\ p_{n,\alpha} &= \int_V \rho_n(\mathbf{r}) x_\alpha dV = 0. \end{aligned} \quad (4.3)$$

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 $\varphi(\mathbf{r})$ в ряд по степеням проекций радиус-вектора $\mathbf{r} = x, y, z$ и ограничимся первыми тремя членами:

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

В этом случае энергия электростатического взаимодействия будет равна:

$$E_q = \varphi(0) Ze + \sum_\alpha \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_\alpha} \right)_0 \int_V \rho_n(\mathbf{r}) x_\alpha dV + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0 \int_V \rho_n(\mathbf{r}) x_\alpha x_\beta dV. \quad (4.5)$$

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

$$Q'_{\alpha\beta} \equiv \int_V \rho_n(\mathbf{r}) x_\alpha x_\beta dV, \quad (4.6)$$

и симметричный тензор градиента электрического поля (ГЭП)

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

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

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

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:

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

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:

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

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

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

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

Следовательно, для центра пространственного распределения заряда ядра:

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

Если определить среднее значение квадрата радиуса ядра как

$$\langle r^2 \rangle \equiv \frac{\int_V \rho_n(\mathbf{r}) r^2 dV}{\int_V \rho_n(\mathbf{r}) dV} = \frac{\int_V \rho_n(\mathbf{r}) r^2 dV}{Ze}, \quad (4.13)$$

то получим:

$$\sum_{\gamma} Q'_{\gamma\gamma} = \int_V \rho_n(\mathbf{r}) \sum_{\gamma} x_{\gamma} x_{\gamma} dV = \int_V \rho_n(\mathbf{r}) r^2 dV = eZ \langle r^2 \rangle. \quad (4.14)$$

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

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

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

$$\Delta E = \frac{2}{3}\pi Ze^2 \langle r^2 \rangle |\Psi(0)|^2. \quad (4.16)$$

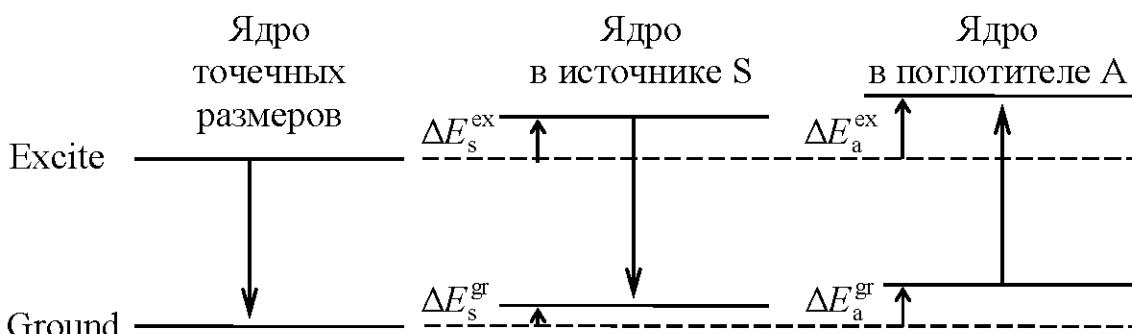


Рис. 4.1. Смещение энергетических уровней протяженного ядра в случае сверхтонкого электростатического взаимодействия

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).

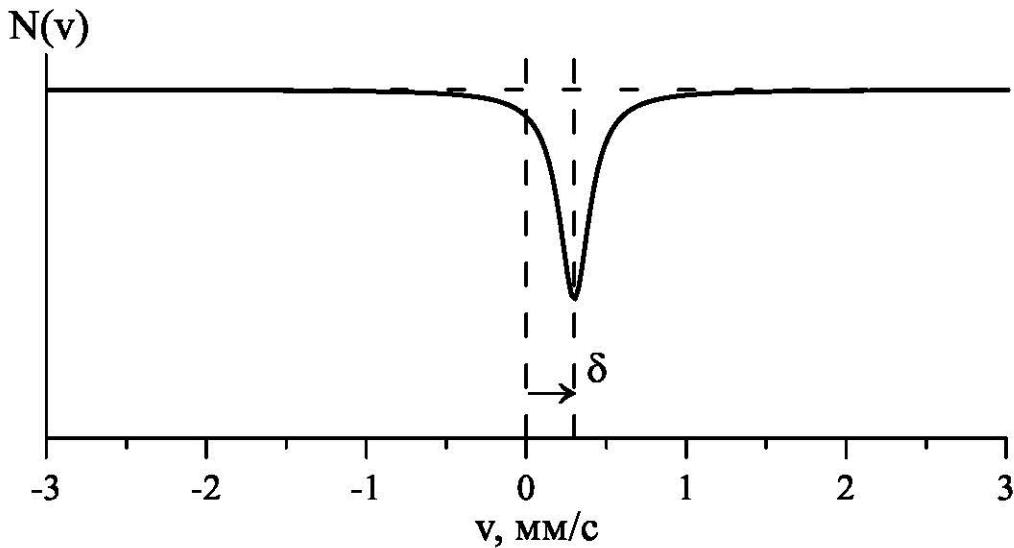


Рис. 4.2. Изомерный сдвиг мессбауэровской линии в случае сверхтонкого электростатического взаимодействия

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

$$\begin{aligned} \delta_I &= \frac{c}{E_0} \left((\Delta E_a^{\text{ex}} - \Delta E_a^{\text{gr}}) - (\Delta E_s^{\text{ex}} - \Delta E_s^{\text{gr}}) \right) = \\ &= \frac{c}{E_0} \cdot \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left(\langle r_{\text{ex}}^2 \rangle - \langle r_{\text{gr}}^2 \rangle \right) |\Psi_a(0)|^2 - \left(\langle r_{\text{ex}}^2 \rangle - \langle r_{\text{gr}}^2 \rangle \right) |\Psi_s(0)|^2 = \\ &= \frac{c}{E_0} \cdot \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left(\langle r_{\text{ex}}^2 \rangle - \langle r_{\text{gr}}^2 \rangle \right) \left(|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \right). \end{aligned} \quad (4.17)$$

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

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

(4.18)

Используя сферическую систему координат, в которой
 $x = r \sin \theta \cos \varphi$, $y = r \sin \theta \sin \varphi$, $z = r \cos \theta$

и

$$dV = dx dy dz = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi,$$

для среднего значения квадрата радиуса ядра $\langle r^2 \rangle$ с учетом (4.18) получим:

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &\equiv \frac{\int_V \rho_n(\mathbf{r}) r^2 dV}{\int_V \rho_n(\mathbf{r}) dV} = \frac{\int_0^R \rho_0 r^2 4\pi r^2 dr}{Ze} = 4\pi \rho_0 \frac{\int_0^R r^4 dr}{Ze} = \\ &= \frac{4}{5} \cdot \frac{\pi \rho_0 R^5}{Ze} = \frac{3}{5} R^2. \end{aligned} \quad (4.19)$$

И для изомерного сдвига δ_I будем иметь:

$$\delta_I = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_{\text{ex}}^2 - R_{\text{gr}}^2) \left(|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \right). \quad (4.20)$$

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:

$$\delta_I = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left(|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \right) = \alpha \left(|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \right), \quad (4.21)$$

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 – $\alpha_{\text{Fe}} = -157 \frac{MM}{c} a_0^3$, для ^{119}Sn – $\alpha_{\text{Sn}} = +41.9 \frac{MM}{c} a_0^3$ [37], где $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{ \AA}$ – **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):

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V}. \quad (4.22)$$

Здесь операторы кинетической энергии \hat{E}_k и потенциальной энергии \hat{V} электрона во внешнем поле равны

$$\hat{E}_k = \frac{\hat{p}^2}{2m}, \quad \hat{p} = -i\hbar\nabla, \quad \hat{V} = V(\mathbf{r}), \quad (4.23)$$

где \hat{p} – оператор импульса электрона.

В результате получим

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V} = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (4.24)$$

Стационарное уравнение Шредингера для электрона будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= E\Psi, \\ \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2\Psi + (E - V(\mathbf{r}))\cdot\Psi &= 0, \end{aligned} \quad (4.25)$$

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 $V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r}$ решение уравнения Шредингера в сферической системе координат представимо в виде произведения его **радиальной части** $R_{nl}(r)$ на его **угловую часть** $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$:

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

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

$n = 1$ (К-), 2 (Л-), 3 (М-) ... – **главное квантовое число**;

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

$m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$ – (**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 :

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

и периодических граничных условий волновой функции по ϑ и ϕ :

$$0 \leq \vartheta \leq \pi,$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

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** (К-, L-, М-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 $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ с квантовыми числами n , l и m называется **атомной орбиталью**. В соответствии с **принципом Паули** на одной атомной орбите 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 $\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \phi)$, которая при заданных значениях n , l и m определенным образом зависит от координат. При этом сама волновая функция $\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \phi)$ и ее радиальная $R_{nl}(r)$ и угловая $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ части нормированы:

$$\begin{aligned} \int \left| \Psi(r, \vartheta, \phi) \right|^2 dV &= \int_0^{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left| Y_{lm}(\vartheta, \phi) \right|^2 \left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2 dr d\Omega = 1, \\ \int_0^{\infty} \left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2 dr &= 1, \\ \int_0^{4\pi} \left| Y_{lm}(\vartheta, \phi) \right|^2 d\Omega &= \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left| Y_{lm}(\vartheta, \phi) \right|^2 \sin \vartheta d\phi d\vartheta = 1 \end{aligned} \quad (4.27)$$

и имеют вполне определенный физический смысл.

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

$$\left| \Psi_{nlm}(r, \vartheta, \phi) \right|^2 = \left| R_{nl}(r) \right|^2 \cdot \left| Y_{lm}(\vartheta, \phi) \right|^2. \quad (4.28)$$

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

$$\left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2. \quad (4.29)$$

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

$$\left| Y_{lm}(\vartheta, \phi) \right|^2. \quad (4.30)$$

В общем случае угловая часть волновой функции $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ является комплексной. Однако удобнее иметь дело с действительными функциями, которые являются линейными комбинациями $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ 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 $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ 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:

$$s = Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}; \quad (4.31)$$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\frac{x}{r} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\sin\vartheta\cos\phi; \quad (4.32)$$

$$p_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\frac{y}{r} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\cdot\sin\vartheta\sin\phi; \quad (4.33)$$

$$p_z = Y_{10} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{3} \frac{z}{r} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{3} \cos \vartheta; \quad (4.34)$$

$$d_{z^2} = Y_{20} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{5}}{2} \cdot \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1); \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2-2}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{15}}{2} \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r^2} = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{15}}{2} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi; \end{aligned} \quad (4.36)$$

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

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

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

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:

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= f_l(\rho_n), \\ \rho_n &= \frac{2Z}{n} \cdot \frac{me^2}{\hbar^2} r = \frac{2Z}{n} \cdot \frac{r}{a_0}, \\ a_0 &= \frac{\hbar^2}{me^2}; \end{aligned} \quad (4.40)$$

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.

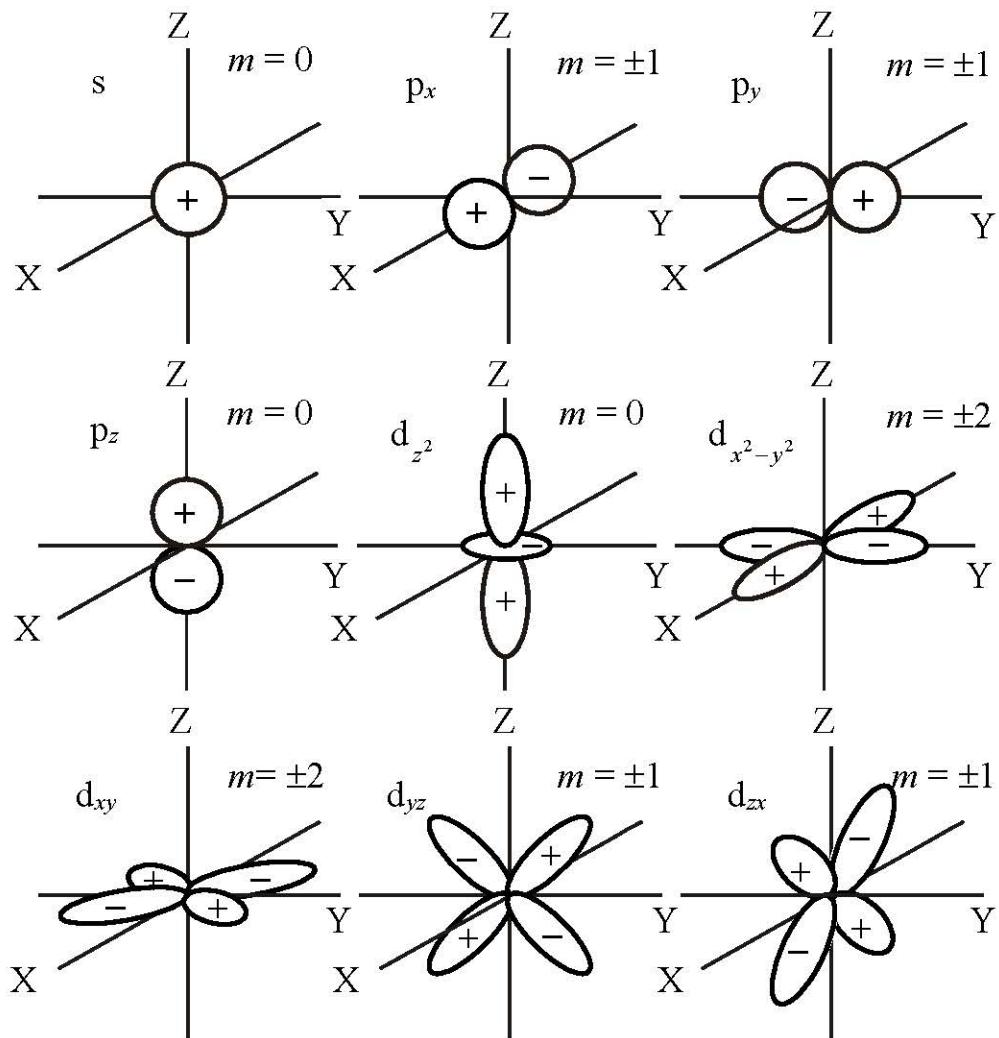


Рис. 4.3. Полярные диаграммы для s-, p- и d-орбиталей

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.

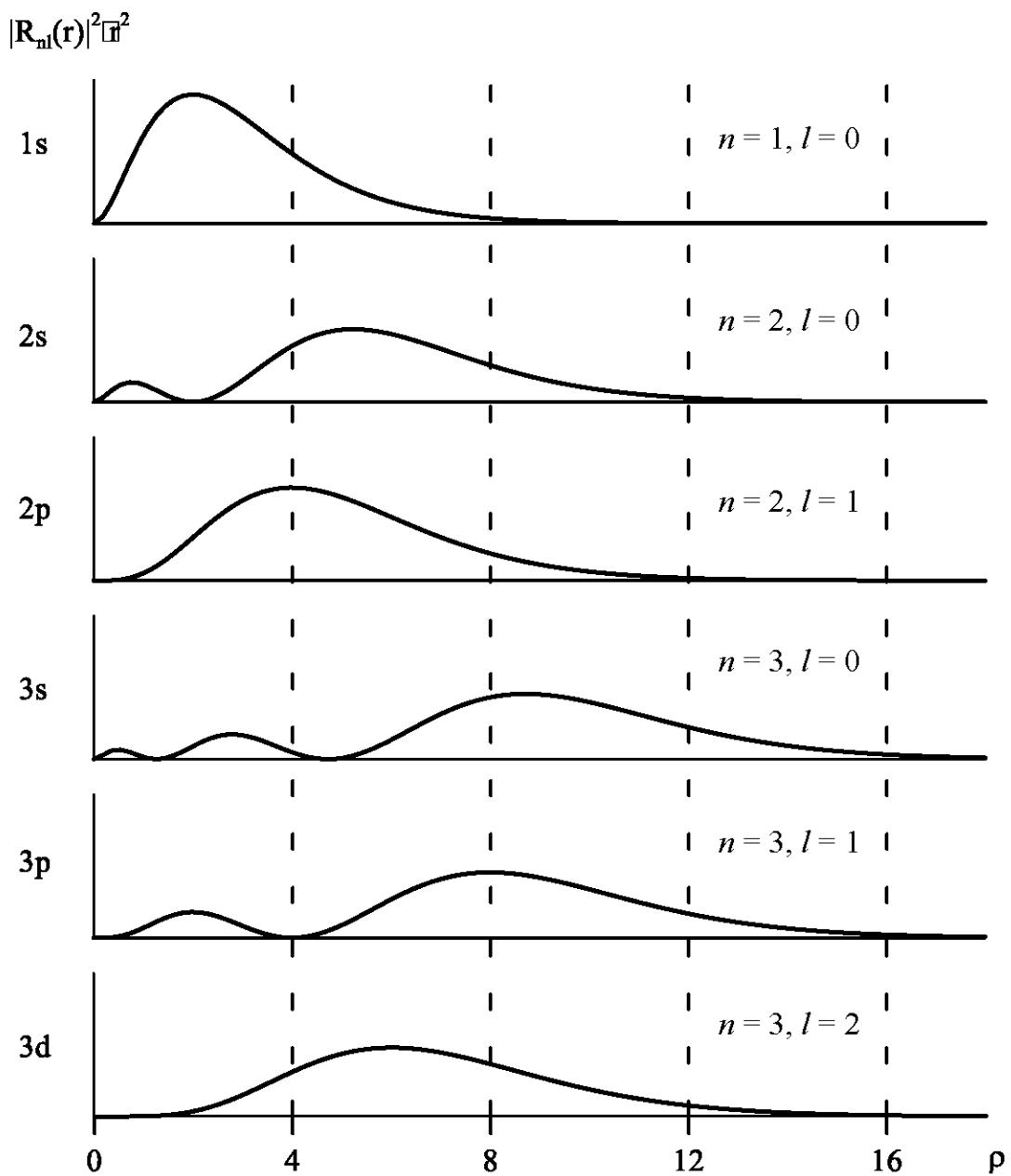


Рис. 4.4. Зависимость плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра для различных атомных орбиталей

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:

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

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 по-разному 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:

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

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:

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

Хотя p-, d- и другие электроны с не равным нулю орбитальным моментом не создают заметной электронной плотности на ядре³, однако, изменение их состояния в различных химических соединениях изменяет 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 орбиталах, 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 осте), может быть представлена в виде линейной комбинации атомных волновых функций атома А – Ψ_A и атома В – Ψ_B :

$$\Psi = c(\Psi_A + j\Psi_B). \quad (4.44)$$

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

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

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

$$\int |\Psi|^2 dV = c^2 \int (|\Psi_A|^2 + j^2 |\Psi_B|^2 + 2j \Psi_A \Psi_B) dV = c^2 (1 + j^2 + 2jS) = 1, \quad (4.46)$$

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

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

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

Степень ионности (ковалентности) связи I характеризует также **полярность связи** и может быть найден из величины дипольного момента d , характерного для данной связи: $I \equiv \left| \frac{d}{el} \right|$, 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 ($\mathbf{r}_A = 0$) и В ($\mathbf{r}_B = 0$):

$$|\Psi(\mathbf{r}_A)|^2 = \frac{|\Psi_A(\mathbf{r}_A)|^2 + j^2 |\Psi_B(\mathbf{r}_A)|^2 + 2j \Psi_A(\mathbf{r}_A) \Psi_B(\mathbf{r}_A)}{1 + j^2 + 2jS} \cong \frac{1}{1 + j^2 + 2jS} |\Psi_A(0)|^2, \quad (4.49)$$

$$|\Psi(\mathbf{r}_B)|^2 = \frac{|\Psi_A(\mathbf{r}_B)|^2 + j^2 |\Psi_B(\mathbf{r}_B)|^2 + 2j \Psi_A(\mathbf{r}_B) \Psi_B(\mathbf{r}_B)}{1 + j^2 + 2jS} \cong \frac{j^2}{1 + j^2 + 2jS} |\Psi_B(0)|^2. \quad (4.50)$$

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

$$n_A = \frac{1}{1 + j^2 + 2jS}, \quad (4.51)$$

$$n_B = \frac{j^2}{1 + j^2 + 2jS}. \quad (4.52)$$

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:

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

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** ($\Delta\delta_{red}$):

$$\Delta\delta = \Delta\delta_{cov} + \Delta\delta_{red}. \quad (4.54)$$

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 $\Delta\delta_{\text{cov}} < 0$.

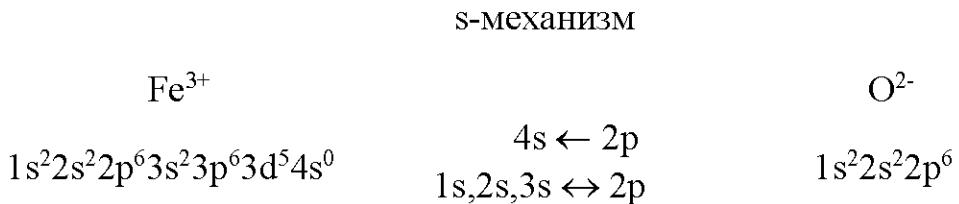


Рис. 4.5. Схематическое изображение s-механизма эффектов ковалентности для ионов Fe^{3+} и O^{2-}

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 $\Delta\delta_{\text{cov}}$ 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.

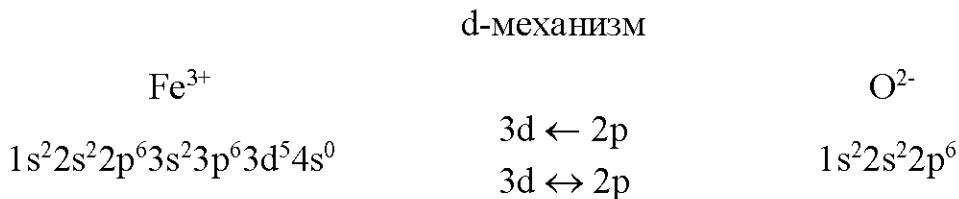


Рис. 4.6. Схематическое изображение d-механизма эффектов ковалентности для ионов Fe^{3+} и O^{2-}

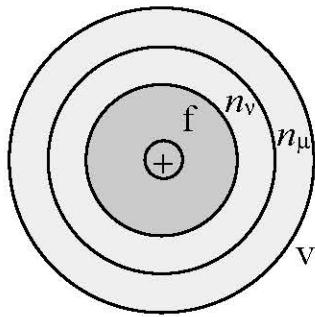
При этом наблюдается увеличение эффективного числа 3d-электронов, а значит из-за эффекта экранирования – уменьшение зарядовой плотности s-электронов в области расположения ядра атома железа и соответствующее увеличение изомерного сдвига на $\Delta\delta_{\text{red}} > 0$.

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 $\Delta\delta_{\text{red}}$ при этом увеличивается.

Если учесть, что ковалентный вклад $\Delta\delta_{\text{cov}}$ в сдвиг мессбауэровской линии в случае s-механизма заметно больше вклада $\Delta\delta_{\text{red}}$ в случае d-механизма – $\Delta\delta_{\text{cov}} - \Delta\delta_{\text{red}} < 0$, 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_1 (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_v и n_μ**

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

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

$$\rho(n_v, n_\mu) = \rho^f(n_v, n_\mu) + \rho^v(n_v, n_\mu). \quad (4.55)$$

Разлагая это выражение в ряд по изменению чисел электронов на двух v и μ валентных оболочках относительно какой-то совокупности значений n_{v0} и $n_{\mu0}$, получим:

$$\begin{aligned} \rho(n_v, n_\mu) = & \rho(n_{v0}, n_{\mu0}) + \left(\frac{\partial \rho^f}{\partial n_v} \right)_0 \delta n_v + \left(\frac{\partial \rho^f}{\partial n_\mu} \right)_0 \delta n_\mu + \left(\frac{\partial \rho^v}{\partial n_v} \right)_0 \delta n_v + \left(\frac{\partial \rho^v}{\partial n_\mu} \right)_0 \delta n_\mu + \\ & + \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_v \partial n_\mu} \right)_0 \delta n_v \delta n_\mu + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_v^2} \right)_0 \delta n_v \delta n_v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_\mu^2} \right)_0 \delta n_\mu \delta n_\mu + \dots \end{aligned} \quad (4.56)$$

Первый член в разложении (4.56) является электронной плотностью в области расположения ядра при конкретном числе валентных электронов n_{v0} и $n_{\mu0}$. Второй и третий можно интерпретировать, как вклады от **экранирования электронного остова** дополнительными электронами δn_v и δn_μ на валентных оболочках. Следующие два – как **прямые вклады** от изменения числа валентных электронов δn_v 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 $_{26}\text{Fe}$ 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]:

$$\begin{aligned} \rho(n_{3d}, n_{4s}) &\cong \rho(3d^5 4s^0) + \left(\frac{\partial \rho^f}{\partial n_{3d}}\right)_0 \delta n_{3d} + \left(\frac{\partial \rho^v}{\partial n_{4s}}\right)_0 \delta n_{4s} = \\ &= \rho(3d^5 4s^0) + A^f(n_{3d} - 5) + A^v n_{4s}, \end{aligned} \quad (4.57)$$

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:

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

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)):

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

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 $\alpha\text{-Fe}$ – $\delta_0 = 0.685$ мм/с), получим (рис. 4.7 и рис. 4.8):

$$\begin{aligned} \delta_I &= \delta_0 + \alpha_{\text{Fe}} \cdot (A^f \cdot (n_{3d} - 5) + A^v \cdot n_{4s}) = \\ &= 0.685 - 0.276 \cdot (-2.493 \cdot (n_{3d} - 5) + 7.2 \cdot n_{4s}) = \\ &= 0.685 + 0.688 \cdot (n_{3d} - 5) - 1.987 \cdot n_{4s}. \end{aligned} \quad (4.60)$$

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

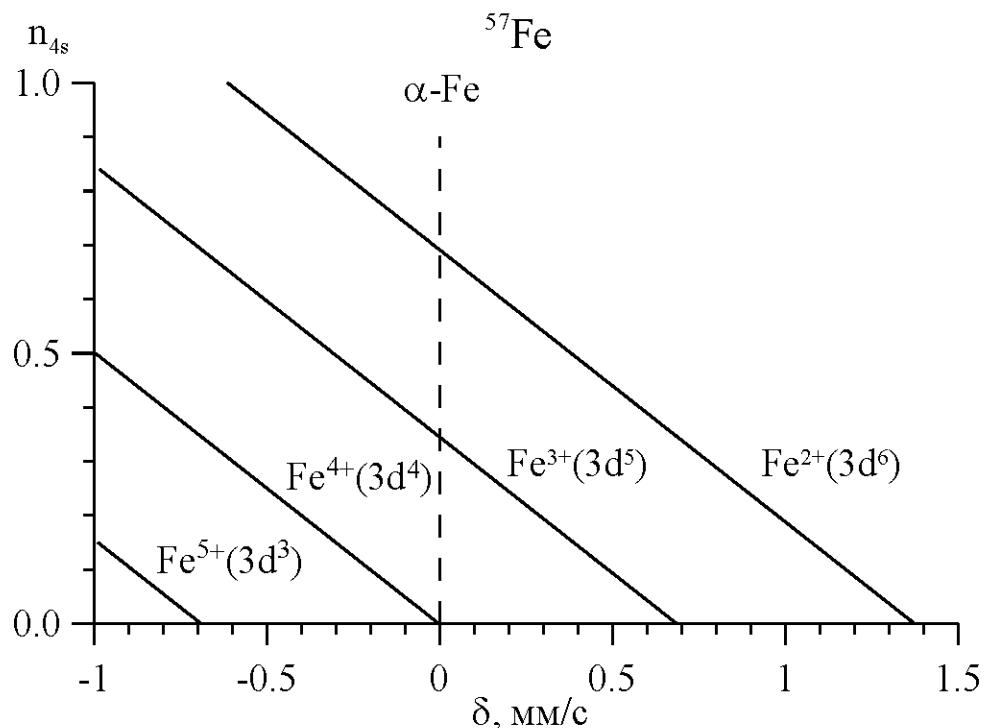


Рис. 4.7. Взаимосвязь сдвига мессбауэровской линии ядер ^{57}Fe с числом 3d- и 4s-электронов (см. (4.60))

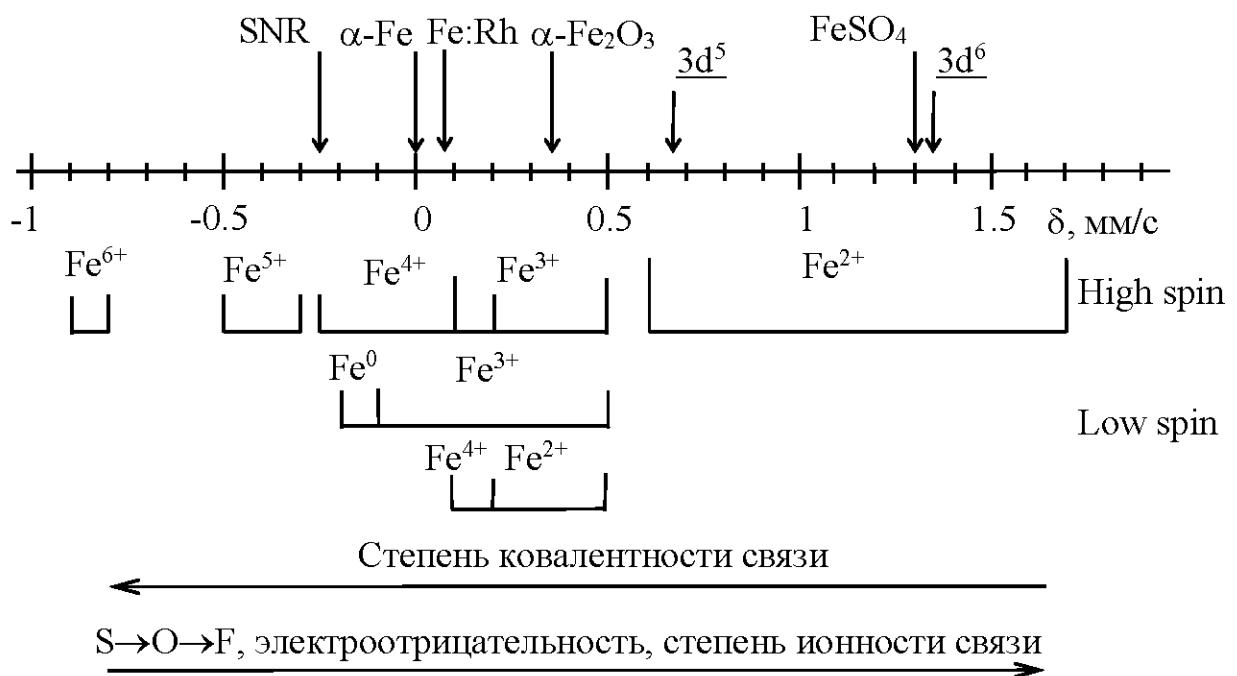


Рис. 4.8. Характерные области значений сдвигов мессбауэровской линии ядер ^{57}Fe для различных валентных и спиновых состояний

В результате проведенного анализа существующих экспериментальных данных об изомерных сдвигах δ 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 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 $\alpha\text{-Fe}$. 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 $\alpha\text{-Fe}$ [42]

Химическая связь и кристаллическая симметрия	δ , mm/s
$\text{Fe}^{3+}\text{—O (T}_d\text{)}$	+0.285 ÷ +0.385
$\text{Fe}^{3+}\text{—O (O}_h\text{)}$	+0.335 ÷ +0.585
$\text{Fe}^{2+}\text{—O (T}_d\text{)}$	+0.785 ÷ +0.935
$\text{Fe}^{2+}\text{—O (O}_h\text{)}$	+0.885 ÷ +1.285
$\text{Fe}^{3+}\text{—S (T}_d\text{)}$	+0.135 ÷ +0.235
$\text{Fe}^{3+}\text{—S (O}_h\text{)}$	+0.185 ÷ +0.435
$\text{Fe}^{2+}\text{—S (T}_d\text{)}$	+0.485 ÷ +0.685
$\text{Fe}^{2+}\text{—S (O}_h\text{)}$	+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 $_{50}\text{Sn}$ 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]:

$$\begin{aligned} \rho(n_{5s}, n_{5p}) = & \rho(5s^0 5p^0) + \left(\frac{\partial \rho^f}{\partial n_{5s}} \right)_0 \delta n_{5s} + \left(\frac{\partial \rho^v}{\partial n_{5s}} \right)_0 \delta n_{5s} + \\ & + \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_{5s} \partial n_{5p}} \right)_0 \delta n_{5s} \delta n_{5p} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_{5s} \partial n_{5s}} \right)_0 \delta n_{5s} \delta n_{5s}, \end{aligned} \quad (4.61)$$

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

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):

$$\delta_I = \delta_0 + \alpha_{\text{Sn}} (A^f n_{5s} + A^v n_{5s} + A_2^v n_{5s} n_{5p} + A_3^v n_{5s} n_{5s}) = -0.433 + 3.01 \cdot n_{5s} - 0.17 \cdot n_{5s} n_{5p} - 0.20 \cdot n_{5s}^2. \quad (4.63)$$

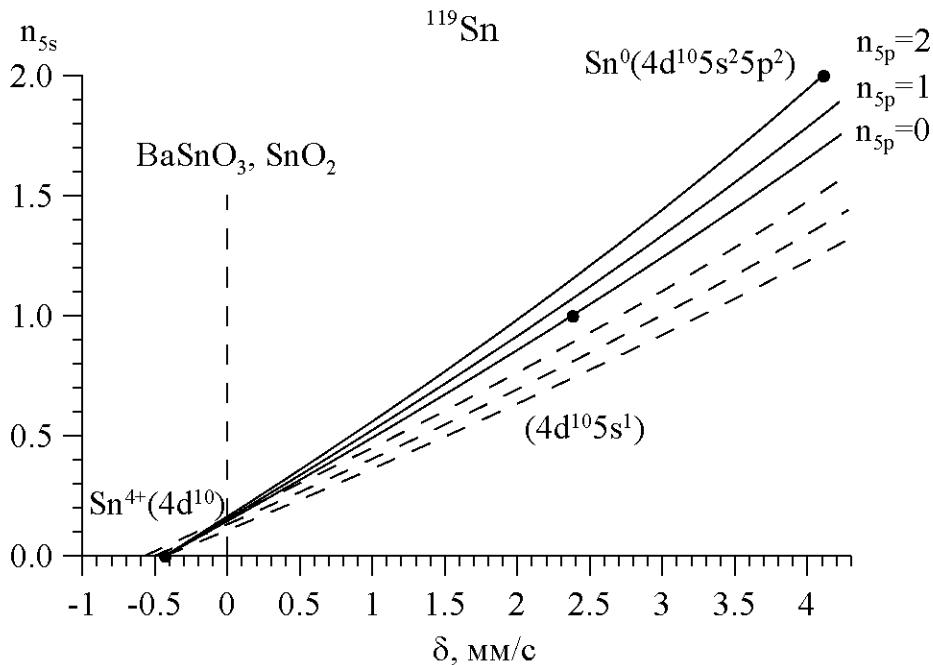


Рис. 4.9. Взаимосвязь сдвига мессбауэровской линии ядер ^{119}Sn с числом 5s- и 5p-электронов

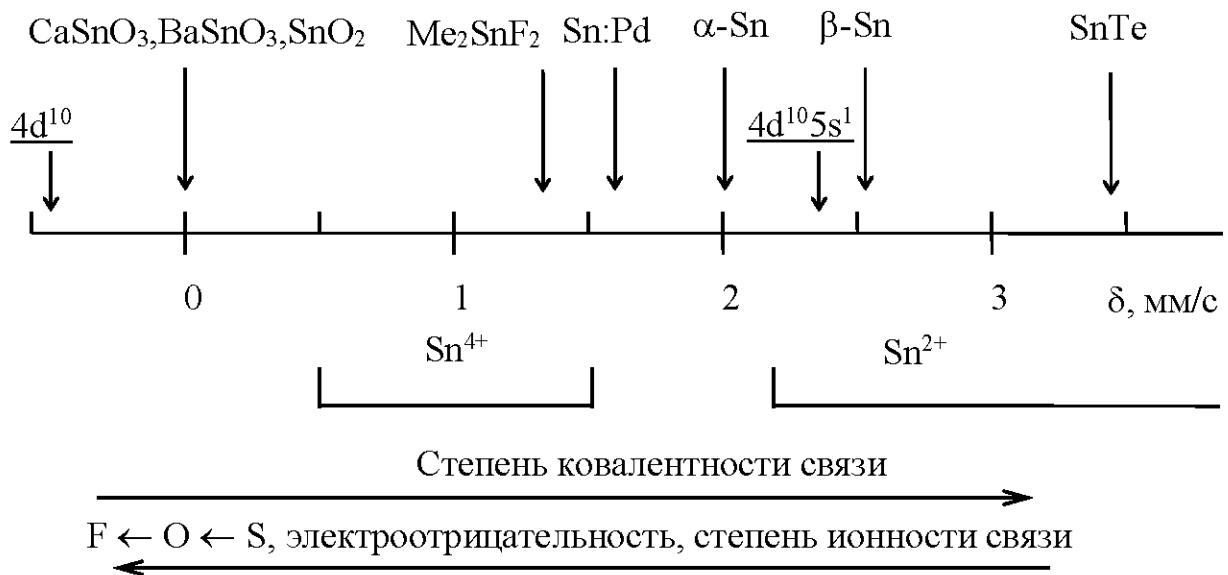


Рис. 4.10. Характерные области значений сдвигов мессбауэровской линии ядер ^{119}Sn для различных валентных состояний

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

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

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:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = \frac{1}{2}(\Psi_{5s} + \Psi_{5p_x} + \Psi_{5p_y} + \Psi_{5p_z}), \\ \Psi_2 = \frac{1}{2}(\Psi_{5s} + \Psi_{5p_x} - \Psi_{5p_y} - \Psi_{5p_z}), \\ \Psi_3 = \frac{1}{2}(\Psi_{5s} - \Psi_{5p_x} + \Psi_{5p_y} - \Psi_{5p_z}), \\ \Psi_4 = \frac{1}{2}(\Psi_{5s} - \Psi_{5p_x} - \Psi_{5p_y} + \Psi_{5p_z}). \end{array} \right. \quad (4.65)$$

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 заселенности валентных оболочек при интерпретации наблюдаемых сдвигов необходима дополнительная информация, поскольку в процессе образования связей меняется заселенность, как правило, двух оболочек.