

§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:

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

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:

$$Q_{\alpha\beta} \equiv 3Q'_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} Q'_{\gamma\gamma} \equiv \int \rho_n(\mathbf{r}) \{ 3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2 \} dV. \quad (4.67)$$

Экспериментально установлено, что в общем случае распределение заряда в ядре $\rho_n(\mathbf{r})$, не обладая сферической симметрией, обладает аксиальной симметрией 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, $Q_{x_0x_0} = Q_{y_0y_0} = -\frac{1}{2}Q_{z_0z_0}$:

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

Другими словами, тензор квадрупольного момента ядра в общем случае определяется направлением оси Z_0 и **главной компонентой тензора** $Q_{z_0z_0}$ (всего тремя скалярными величинами). 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) $\varphi_{\alpha\beta} \equiv -\nabla_\alpha E_\beta = \nabla_\alpha \nabla_\beta \varphi = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0$ в собственных осях – в системе координат (X, Y, Z), связанной с кристаллом, тогда недиагональные элементы тензора равны нулю $\varphi_{\alpha\neq\beta} = 0$ и

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

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

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

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 $|\varphi_{xx}| \leq |\varphi_{yy}| \leq |\varphi_{zz}|$, то

$$eq \equiv \varphi_{zz}, \quad \eta \equiv \frac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}}, \quad (4.71)$$

при этом $0 \leq \eta \leq 1$.

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:

$$\varphi_{xx} = -\frac{1-\eta}{2} \varphi_{zz}, \quad \varphi_{yy} = -\frac{1+\eta}{2} \varphi_{zz}. \quad (4.72)$$

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:

$$\rho_n(\mathbf{r}) = e \sum_{i=1}^Z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^i), \quad (4.73)$$

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

$$Q_{\alpha\beta} \equiv \int_V \rho_n(\mathbf{r}) \left\{ 3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2 \right\} dV = e \sum_{i=1}^Z \left\{ 3x_\alpha^i x_\beta^i - \delta_{\alpha\beta} (\mathbf{r}^i)^2 \right\}. \quad (4.74)$$

В квантовой механике в координатном представлении компоненте тензора $Q_{\alpha\beta}$ будет соответствовать оператор $\hat{Q}_{\alpha\beta} \equiv \hat{Q}_{\alpha\beta}$ (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:

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

Согласно теореме Вигнера-Эккарта оператор тензора квадрупольного момента ядра $\hat{Q}_{\alpha\beta}$ может быть выражен через тензор, составленный из операторов компонент \hat{I}_α и оператора $\hat{\mathbf{I}}^2$ квадрата полного момента количества движения (**спина**) ядра \mathbf{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):

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

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 $Q_{z_0 z_0}$ в состоянии с максимальным значением квантового числа $m_I = I$ проекции I_{z_0} полного момента I :

$$eQ \equiv \langle \Psi_{I,I} | \hat{Q}_{z_0 z_0} | \Psi_{I,I} \rangle. \quad (4.77)$$

В соответствии с определением квадрупольного момента ядра eQ :

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

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

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

Заметим, что для ^{57}Fe и ^{119}Sn квадрупольные моменты ядер в возбужденном состоянии ($I^{\text{ex}} = 3/2$) 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 $\hat{\varphi}_{\alpha\beta} \equiv \hat{\varphi}_{\alpha\beta}$, и гамильтониан квадрупольного взаимодействия запишется в виде:

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

В собственных осях тензора ГЭП будем иметь:

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q &= \frac{1}{6} \sum_\alpha \hat{\varphi}_{\alpha\alpha} \hat{Q}_{\alpha\alpha} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left(\sum_\alpha \varphi_{\alpha\alpha} 3 \hat{I}_\alpha^2 - \sum_\alpha \varphi_{\alpha\alpha} \hat{\mathbf{I}}^2 \right) = \\ &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sum_\alpha \varphi_{\alpha\alpha} \hat{I}_\alpha^2 = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left(\varphi_{xx} \hat{I}_x^2 + \varphi_{yy} \hat{I}_y^2 + \varphi_{zz} \hat{I}_z^2 \right), \end{aligned} \quad (4.82)$$

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:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_Q &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left(\varphi_{xx} \hat{I}_x^2 + \varphi_{yy} \hat{I}_y^2 + \varphi_{zz} \hat{I}_z^2 \right) = \\
&= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[- (1-\eta) \hat{I}_x^2 - (1+\eta) \hat{I}_y^2 + 2 \hat{I}_z^2 \right] = \\
&= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right] = \\
&= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right]. \tag{4.84}
\end{aligned}$$

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

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right) \tag{4.85}$$

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

$$E_{I,m_I} = \left\langle \Psi_{I,m_I} \left| \hat{H}_Q \right| \Psi_{I,m_I} \right\rangle = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)], \tag{4.86}$$

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

В частности, для спина $I = 3/2$:

$$E_{3/2,\pm 1/2} = -\frac{e^2 q Q}{4}, E_{3/2,\pm 3/2} = +\frac{e^2 q Q}{4}. \tag{4.87}$$

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).

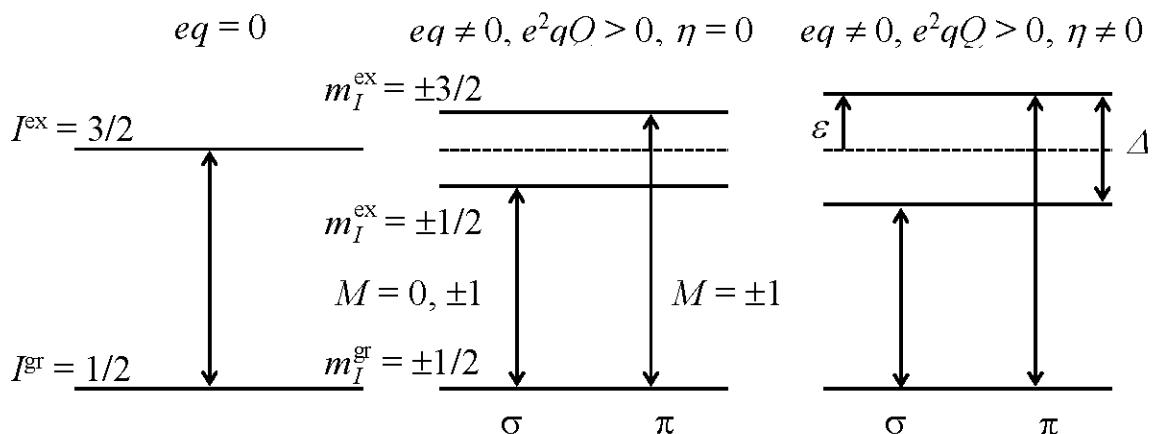


Рис. 4.11. Расщепление ядерных уровней в неоднородном электрическом поле и межуровневые переходы для ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn

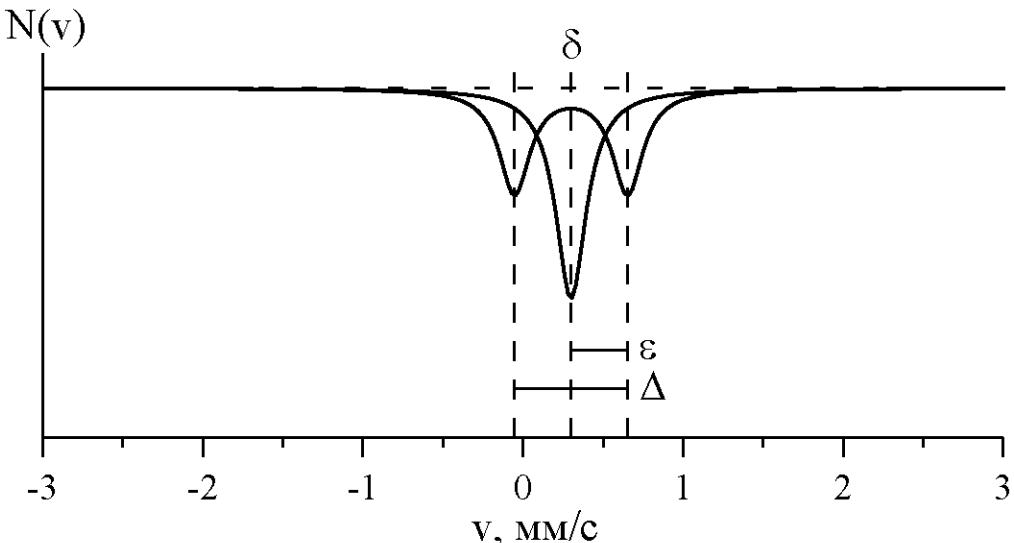


Рис. 4.12. Синглет и квадрупольный дублет в мессбауэровском спектре ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn ; δ – сдвиг мессбауэровской линии, ε – квадрупольное смещение и $\Delta = 2|\varepsilon|$ – квадрупольное расщепление мессбауэровской линии

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 $\langle \Psi_{I,m_I} | \hat{H}_Q | \Psi_{I,m'_I} \rangle$, 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 гамильтонiana равны (см., например, [4, 5]):

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

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)

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

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**:

$$M = \Delta m_I = m_I^{\text{ex}} - m_I^{\text{gr}}. \quad (4.90)$$

Понятно, что, если L – угловой момент излучения, то M может быть равно лишь $0, \pm 1, \dots, \pm(L-1), \pm L$.

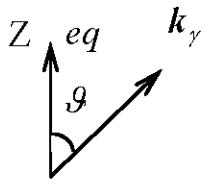
Относительная интенсивность γ -линии $I_{\text{ex} \rightarrow \text{gr}}$ для чистого излучения (и поглощения) с угловым моментом L и магнитным квантовым числом M , испускаемого в направлении k , при переходе ядра из возбужденного состояния I^{ex} , m_I^{ex} в основное состояние I^{gr} , m_I^{gr} определяется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

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

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]):

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



Здесь ϑ – угол между волновым вектором k_y и осью квантования Z – главной осью тензора ГЭП, которой соответствует градиент электрического поля eq ; b – const.

Заметим, что для **π -перехода** $-M = \pm 1$, а для **σ -перехода** $-M = 0, \pm 1$, 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):

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

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

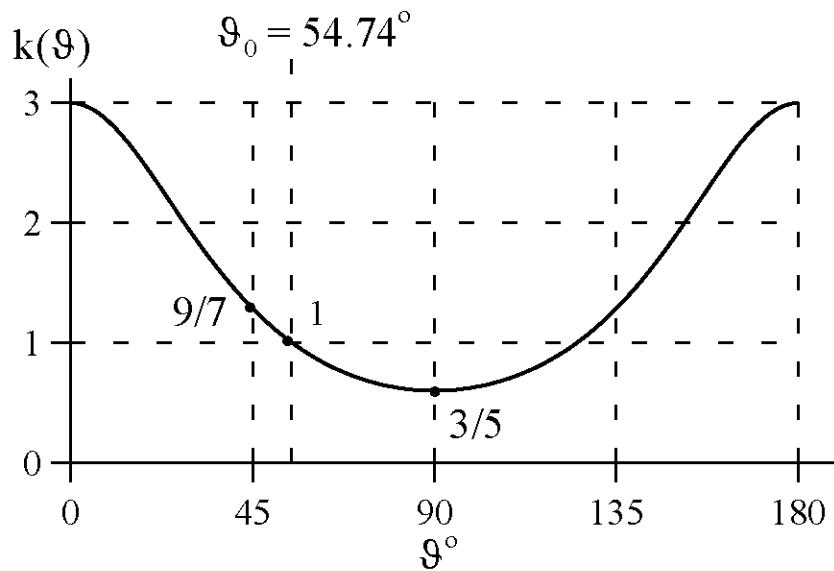


Рис. 4.13. Угловая зависимость отношения интенсивностей переходов $k(\vartheta)$

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).

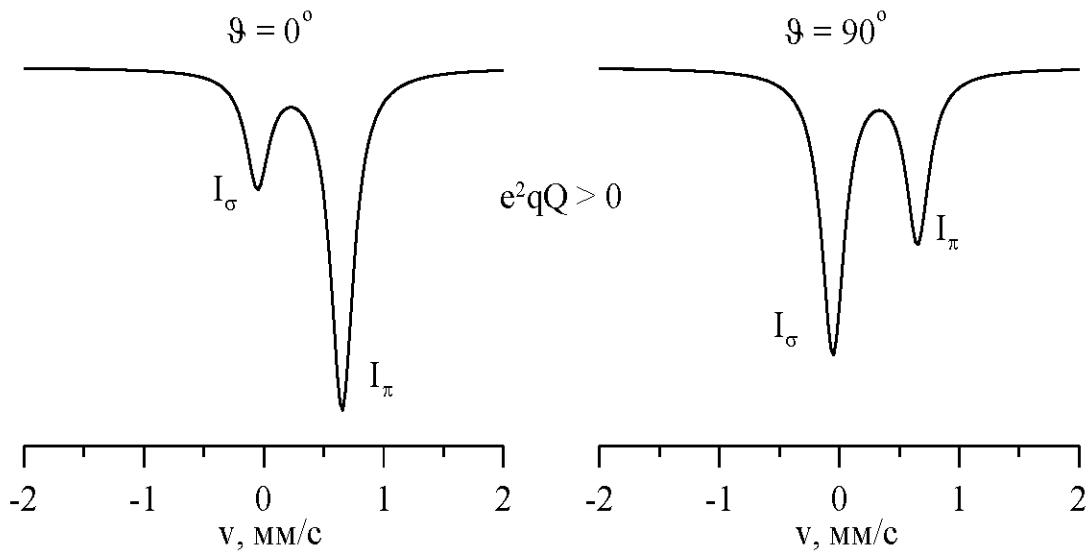


Рис. 4.14. Квадрупольные дублеты для случая $e^2 q Q > 0$ при $\vartheta = 0^\circ$ и $\vartheta = 90^\circ$

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 $\vartheta_0 \cong 54.74^\circ$ (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 ϑ , задающих направление волнового вектора k_γ относительно собственных осей тензора ГЭП.

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

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

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.

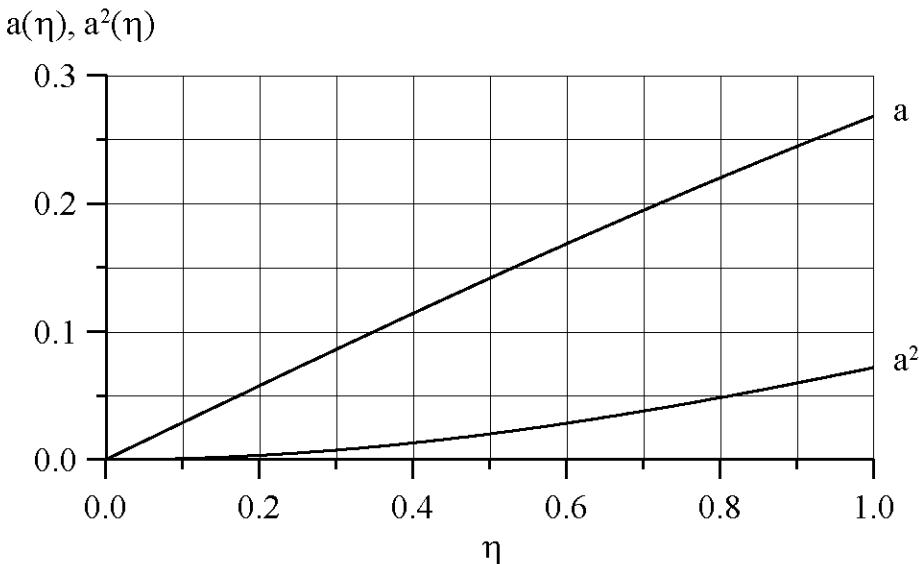


Рис. 4.15. Зависимости параметров a и a^2 от параметра асимметрии η

В частных случаях значений угла ϑ :

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

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

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

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

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

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

Для поликристаллического образца при хаотическом (равновероятном) распределении в пространстве собственных осей тензора ГЭП необходимо провести усреднение интенсивностей переходов по телесному углу $d\Omega = \sin\vartheta d\phi d\vartheta$. 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 $\langle \sin^2 \vartheta \cos 2\phi \rangle_\Omega = 0$) отношение интенсивностей переходов без потери энергии на отдачу получим:

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

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:

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

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

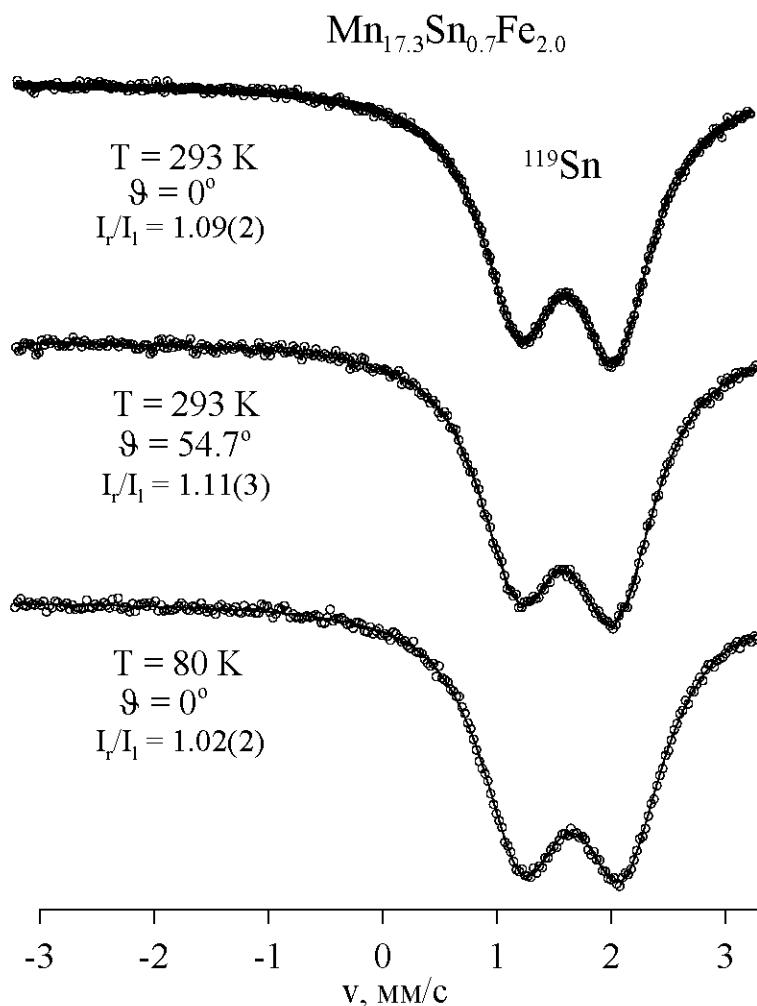


Рис. 4.16. Мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn в сплаве $\text{Mn}_{17.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{2.0}$ при различных температурах и ориентациях образца

На рис. 4.16 в качестве примера наблюдения эффекта Гольданского-Корягина приведены мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn в сплаве $\text{Mn}_{17.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{2.0}$ при различных температурах и ориентациях образца [11]. На рисунке видно, что спектр образца, для которого нормаль к поверхности составляла характерный угол $\vartheta_0 = 54.7^\circ$ 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 наблюданной 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 источниками

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

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

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

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

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 совпадать собственные оси тензора ГЭП. Поэтому в общем случае необходимо складывать компоненты тензора ГЭП:

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

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 $(1 - \gamma_{ce}) \approx 1$ (см. табл. 4.3).

Табл. 4.3. Значения факторов экранирования и антиэкранирования Штернхаймера 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).

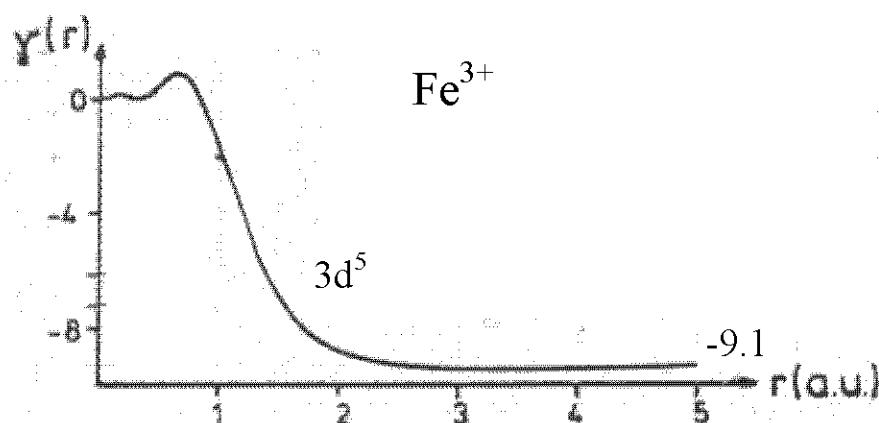


Рис. 4.17. Фактор экранирования $\gamma(r)$ для Fe^{3+}

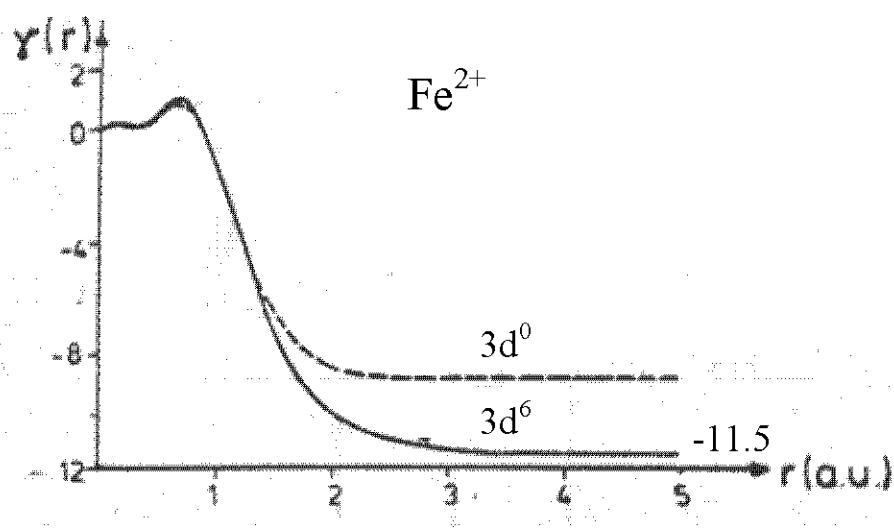


Рис. 4.18. Фактор экранирования $\gamma(r)$ для Fe^{2+}

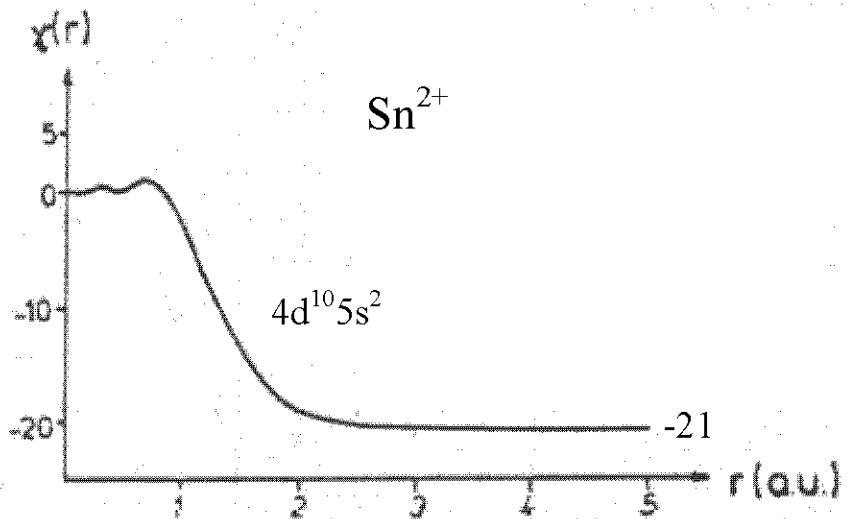


Рис. 4.19. Фактор экранирования $\gamma(r)$ для Sn^{2+}

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

- с увеличением расстояния от нуля до $r_m \sim 0.8a_0$ ($a_0 \approx 0.529\text{\AA}$ – Боровский радиус) фактор $\gamma(r)$, несколько осциллируя, возрастает, достигая своего максимума $\gamma_m \sim 1$;
- в области значений $r_m \leq r \leq \sim 2a_0$ фактор резко падает, достигая больших отрицательных значений $|\gamma| \gg 1$;
- при дальнейшем увеличении расстояния r фактор остается практически постоянным.

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

$$\overline{\gamma(r)} = \frac{\langle \gamma(r) \cdot r^{-3} \rangle}{\langle r^{-3} \rangle}. \quad (4.104)$$

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, $\gamma_\infty = \gamma(r \rightarrow \infty) = \gamma(\infty) = \text{const}$.

6.2. Градиент электрического поля локализованных зарядов окружающих ионов

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\beta}^{\text{lat}} &\equiv \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0 = \\ &= \left(- \sum_k q^k \frac{\delta_{\alpha\beta} \left(\sum_\alpha (x_\alpha - x_\alpha^k)^2 \right)^{3/2} - 3(x_\alpha - x_\alpha^k) \left(\sum_\alpha (x_\alpha - x_\alpha^k)^2 \right)^{1/2} (x_\beta - x_\beta^k)}{\left(\sum_\alpha (x_\alpha - x_\alpha^k)^2 \right)^3} \right)_0 = \\ &= \sum_k q^k \frac{3x_\alpha^k x_\beta^k - \delta_{\alpha\beta} (r^k)^2}{(r^k)^5} = \sum_t q^t \sum_{i(t)} \frac{3x_\alpha^i x_\beta^i - \delta_{\alpha\beta} (r^i)^2}{(r^i)^5}. \end{aligned} \quad (4.107)$$

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:

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

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

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:

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

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 RFe₂ [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 $e^2 q_{\text{lat}} Q$ в данном случае дает величину ~ 2 мм/с.

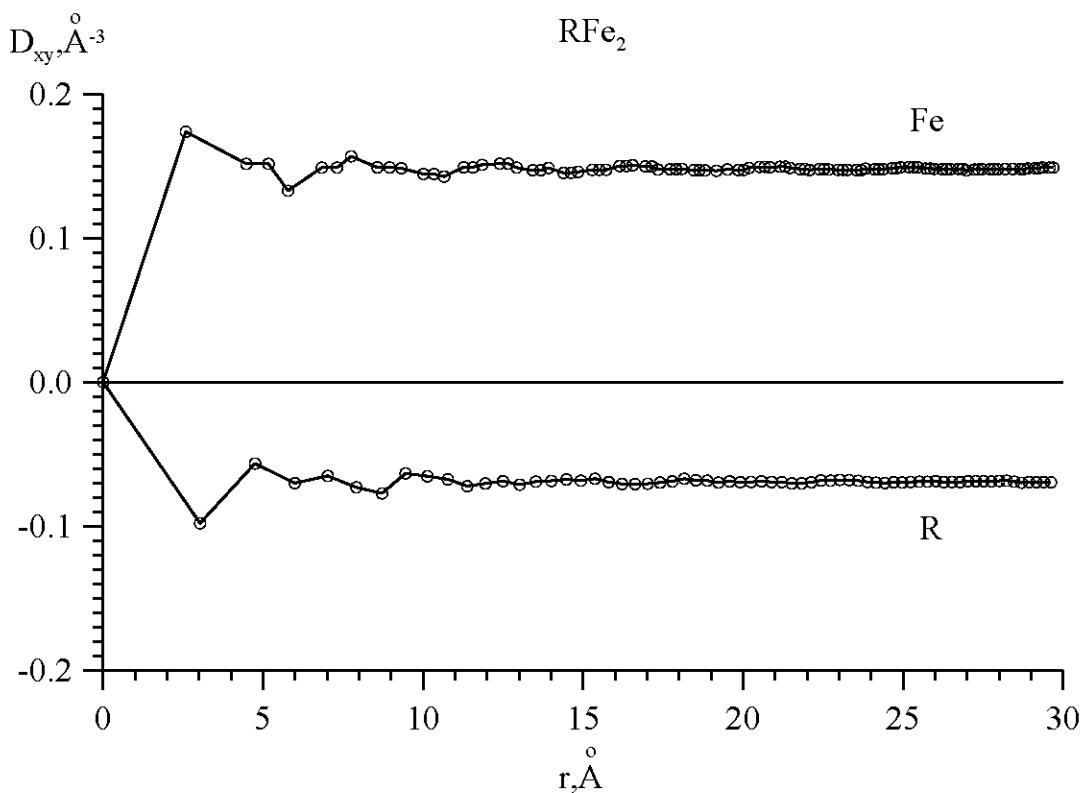


Рис. 4.20. Решеточные суммы D_{xy} от атомов редкой земли R и железа Fe внутри сферы радиуса r , рассчитанные для положения ядер ^{57}Fe в соединениях типа RFe₂ [11]

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 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, созданного локализованными зарядами:

$$\varphi_{\text{lat}} = \sum_k \left(\frac{q^k}{r^k} + \frac{\mathbf{p}^k \cdot \mathbf{r}^k}{(r^k)^3} \right). \quad (4.111)$$

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 $e\varphi_{\text{lat}}$ 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 $\mathbf{r} = \{x_\alpha\}$ относительно точки наблюдения аналогично случаю локализованного заряда (см. (4.107)) равен:

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

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

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\beta}^{\text{val}}(n, l, m) &= \langle \Psi_{nlm} | \overset{\wedge}{\varphi}_{\alpha\beta} | \Psi_{nlm} \rangle = \langle \Psi_{nlm} | \varphi_{\alpha\beta} | \Psi_{nlm} \rangle = \\ &= -e \int \Psi_{nlm}^* \frac{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2}{r^5} \Psi_{nlm} dV. \end{aligned} \quad (4.113)$$

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

$$\varphi_{\alpha\alpha}^{\text{val}}(n, l, m) = -e \int \Psi_{nlm}^* \frac{3x_\alpha^2 - r^2}{r^5} \Psi_{nlm} dV =$$

$$= -e \int \Psi_{nlm}^* \frac{F_\alpha(\vartheta, \varphi)}{r^3} \Psi_{nlm} dV. \quad (4.114)$$

Воспользуемся сферической системой координат:

$$\mathbf{r} = \{r \sin \vartheta \cos \varphi, r \sin \vartheta \sin \varphi, r \cos \vartheta\}, dV = r^2 \sin \vartheta dr d\varphi d\vartheta.$$

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

$$\begin{aligned} F_x(\vartheta, \varphi) &= 3 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi - 1, \\ F_y(\vartheta, \varphi) &= 3 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi - 1, \\ F_z(\vartheta, \varphi) &= 3 \cos^2 \vartheta - 1. \end{aligned} \quad (4.115)$$

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

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

Следовательно:

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\alpha}^{\text{val}}(n, l, m) &= -e \int \Psi_{nlm}^* \frac{F_\alpha(\vartheta, \varphi)}{r^3} \Psi_{nlm} dV = \\ &= -e \langle r^{-3} \rangle_{nl} \cdot \langle F_\alpha(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm}. \end{aligned} \quad (4.117)$$

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

$$\begin{aligned} \langle r^{-3} \rangle_{nl} &= \frac{Z^3}{n^3 l(l+1/2)(l+1)a_0^3}, \\ \langle F_z(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm} &= 2 \frac{l(l+1) - 3m^2}{(2l+3)(2l-1)}, \end{aligned} \quad (4.118)$$

где Z – **эффективный заряд остова** атома, $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \cong 0.529 \text{ \AA}$ – Боровский радиус. При этом $\sum_\alpha \langle F_\alpha(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm} = 0$ и если Z – главная ось тензора ГЭП, то для остальных осей $\langle F_x(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm} = \langle F_y(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm}$.

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 $\langle r^{-3} \rangle_{np}$). 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	$\langle r^{-3} \rangle_{nl}$	$\langle F_x \rangle_{lm}$	$\langle F_y \rangle_{lm}$	$\langle F_z \rangle_{lm}$	Гл. ось	η
s	0	0	$\langle r^{-3} \rangle_{ns}$	0	0	0	—	—
p _x	1	±1	$\langle r^{-3} \rangle_{np}$	+4/5	-2/5	-2/5	X	0
p _y	1	±1	$\langle r^{-3} \rangle_{np}$	-2/5	+4/5	-2/5	Y	0
p _z	1	0	$\langle r^{-3} \rangle_{np}$	-2/5	-2/5	+4/5	Z	0
d _{z²}	2	0		-2/7	-2/7	+4/7	Z	0
d _{x²-y²}	2	±2		+2/7	+2/7	-4/7	Z	0
d _{xy}	2	±2	$\langle r^{-3} \rangle_{nd}$	+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 Fe²⁺ – 3d⁶ и основным термом в соответствии с правилом Хунда (см. далее) является терм 5D ($S = 2$, $L = 2$; $2S+1L$). В этом случае градиент электрического поля создается электроном вне электронной конфигурации 3d⁵, 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 орбиталах. 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).

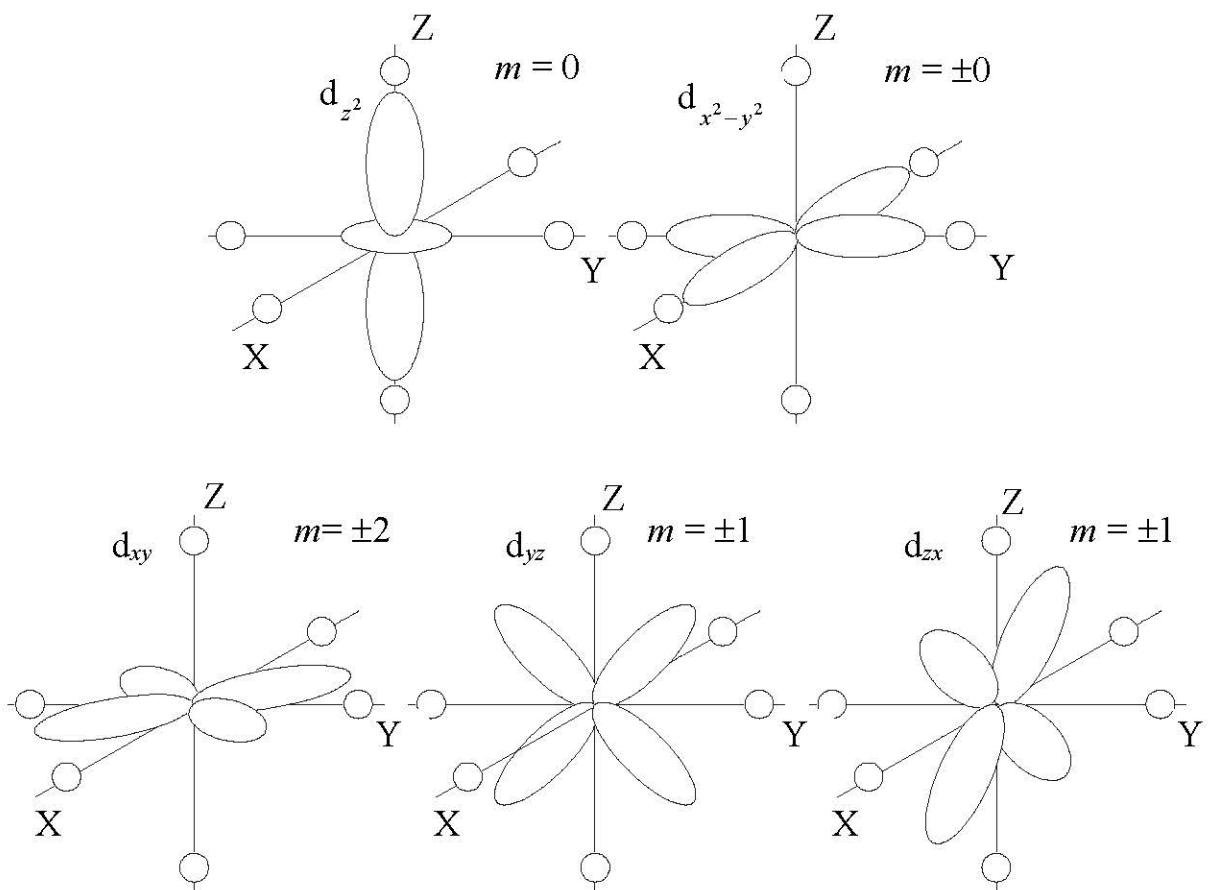


Рис. 4.21. Схематическое изображение волновых функций d-электрона и положения лигандов в вершинах октаэдра

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.

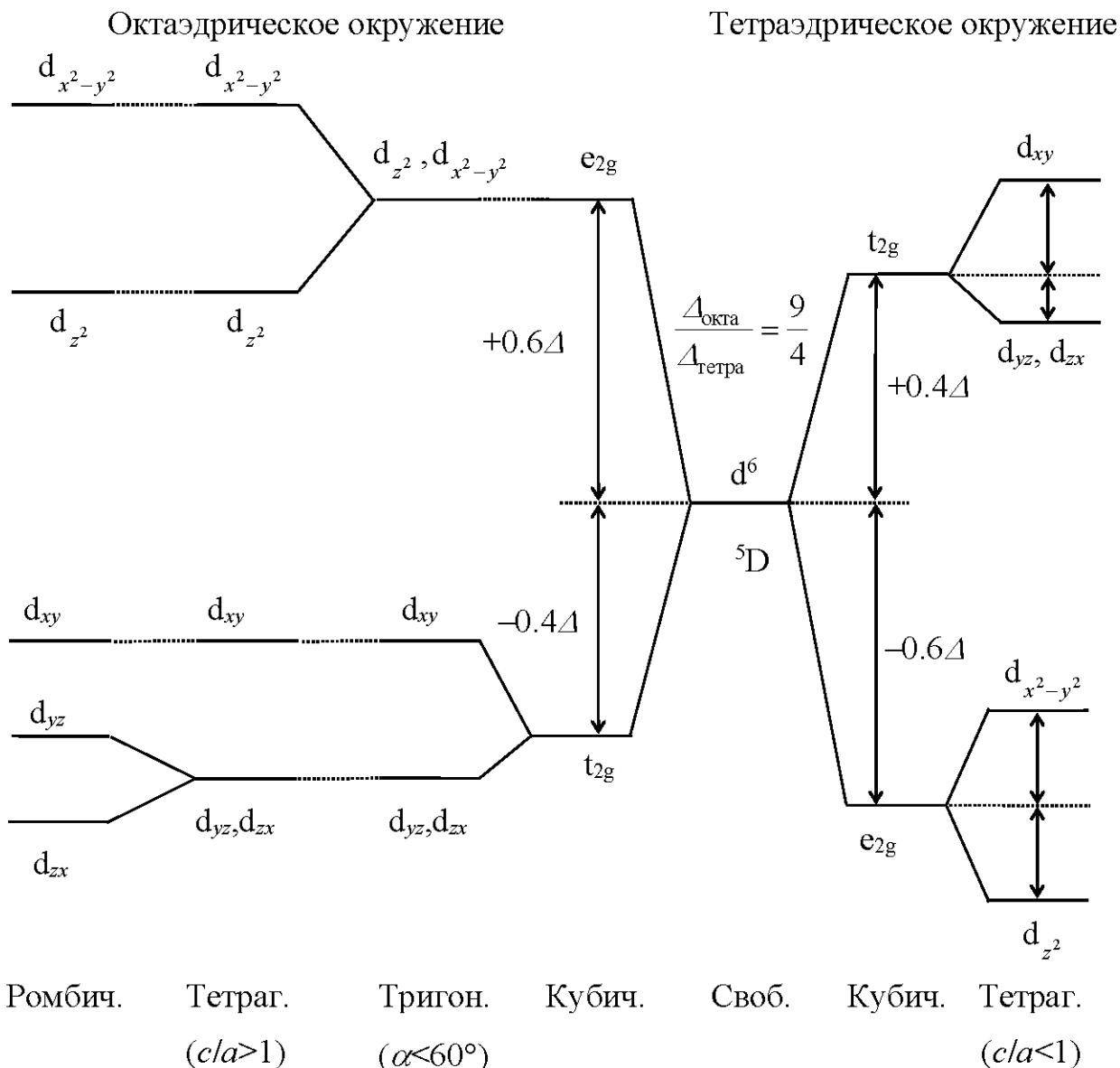


Рис. 4.22. Расщепление уровня одного d-электрона в кристаллических полях различной симметрии

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**:

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

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 лигантов с учетом различных спиновых состояний.

Окружение

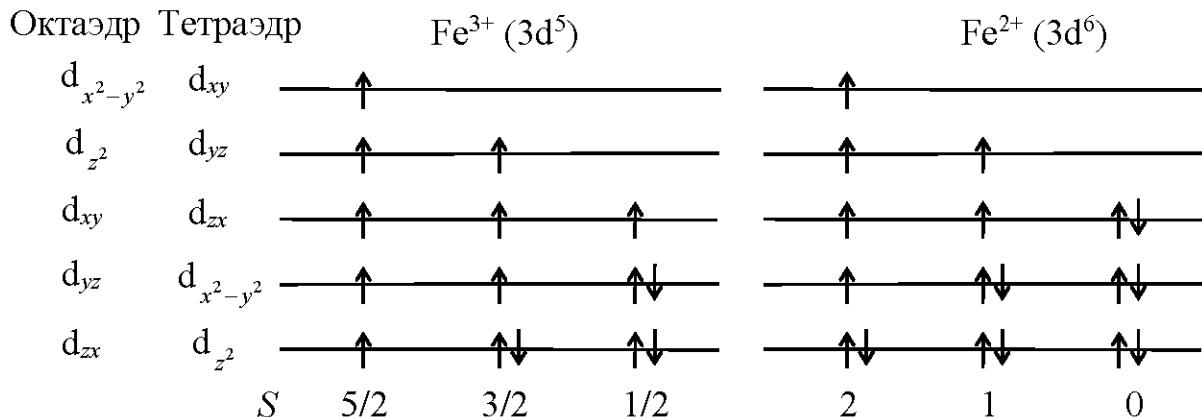


Рис. 4.23. Заполнение одноэлектронных полностью расщепленных энергетических уровней ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов с учетом различных спиновых состояний

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 получаются 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 ${}^{57}\text{Fe}$ 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 ${}^{57}\text{Fe}$ и квадрупольное смещение линий для одного валентного электрона на орбитали $3d_{z^2}$.

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

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

$$\begin{aligned} eq &\equiv \varphi_{\alpha\alpha}^{\text{val}}(n, l, m) = -e \langle r^{-3} \rangle_{nl} \cdot \langle F_\alpha(\vartheta, \varphi)_{lm} \rangle \cong \\ &\cong 9 \cdot 10^9 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 34.3 \cdot 10^{30} \cdot 4/7 \cong 28.2 \cdot 10^{21} \text{ В/м}^2. \end{aligned}$$

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

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

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

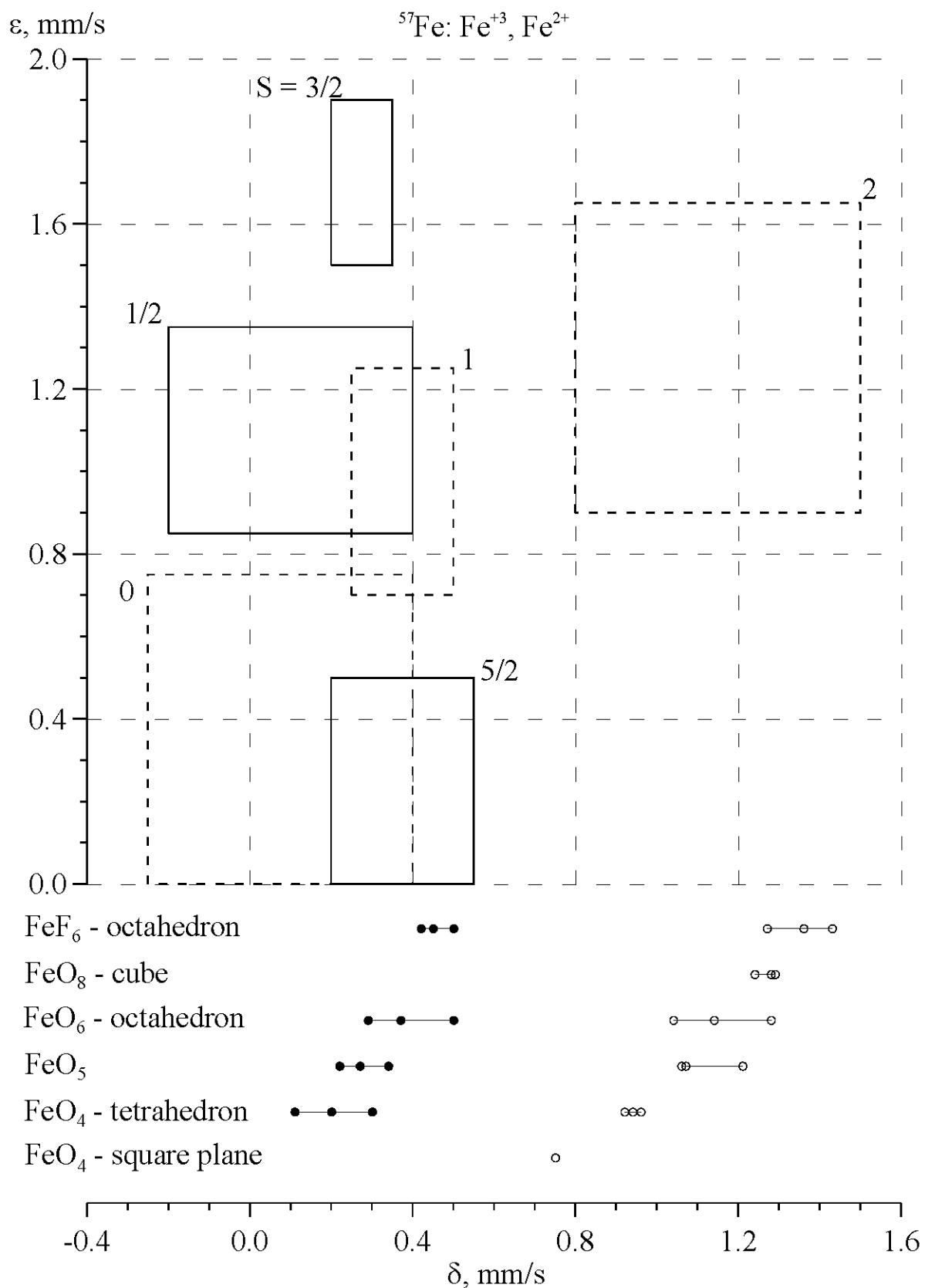


Рис. 4.24. Области характерных значений сдвига мессбауэровской линии δ и

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

Опыт показывает, что ГЭП на ядрах ^{119}Sn в $\text{Sn}\Gamma_2$ (Sn^{2+}) увеличивается с увеличением электроотрицательности галогена Γ , а изомерный сдвиг линии при этом уменьшается (см. рис. 4.25).

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

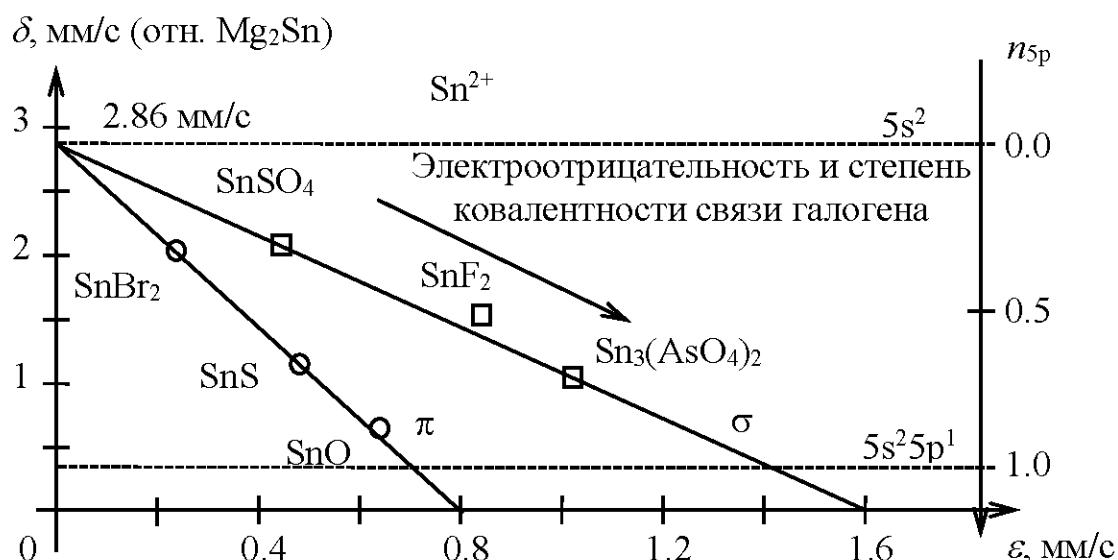


Рис. 4.25. Взаимосвязь сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ε в соединениях двухвалентного олова

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).

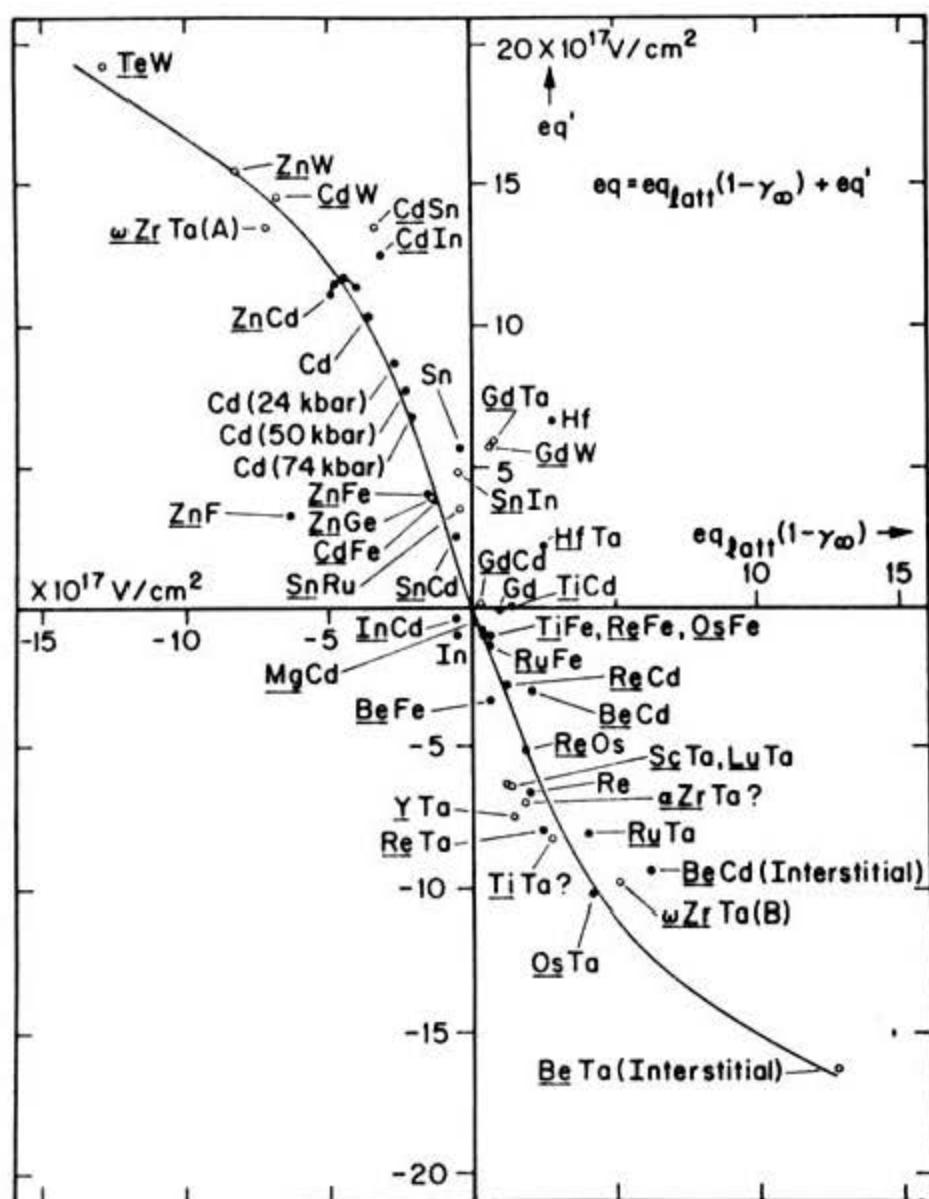


Рис. 4.26. Корреляция ионного (решеточного) и электронного вкладов в градиент электрического поля [57]

§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