



Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Спецкурс

Физические основы + методы мессбауэровской спектроскопии

Русаков Вячеслав Серафимович

Москва - 2023

МАТЕРИАЛЫ К ГЛАВЕ IV. СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПАРАМЕТРЫ МЕССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРА

Часть 1. Сверхтонкое электрическое монопольное взаимодействие

§1. Энергия электростатического взаимодействия

§2. Электрическое монопольное взаимодействие и сдвиг мессбауэровского спектра

§3. Описание электронной конфигурации атома

3.1. Водородоподобный атом

3.2. Многоэлектронный атом. Одноэлектронное приближение. Принцип Паули. Эффекты ковалентности

§4. Феноменологический подход

4.1. Ядра ^{57}Fe

4.2. Ядра ^{119}Sn

Сверхтонкие взаимодействия и параметры мессбауэровского спектра

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

СТВ \Rightarrow Сдвиг и расщепление энергетических уровней \Rightarrow СТ структура спектра
Параметры СТВ \Leftrightarrow Параметры спектра

Энергия сверхтонкого взаимодействия всегда определяется произведением двух (комбинаций) физических величин: характеристикой ядра и характеристикой электромагнитного поля в области расположения ядра или окружения ядра, создающего это поле:

- электрическое монопольное – $eZ, \langle r_{\text{gr,ex}}^2 \rangle \Leftrightarrow \rho_e(\mathbf{r}) = -e|\Psi(0)|^2;$
- электрическое квадрупольное – $eQ_{\text{gr,ex}} \Leftrightarrow \{\varphi_{\alpha\beta}\} (X, Y, Z; eq, \eta);$
- магнитное дипольное – $\mu_{\text{gr,ex}} \Leftrightarrow \mathbf{H}_n.$

Часть 1. Сверхтонкое электрическое монопольное взаимодействие

§1. Энергия электростатического взаимодействия

Энергия электростатического взаимодействия ядра с внешним электрическим полем:

$$E_q = \int_{Ze} \varphi(\mathbf{r}) dq = \iiint_V \varphi(\mathbf{r}) \rho_n(\mathbf{r}) dV;$$

$\varphi(\mathbf{r})$ – потенциал внешнего электростатического поля в точке с радиус-вектором \mathbf{r} ;

$\rho_n(\mathbf{r})$ – объемная плотность распределения заряда в объеме V , занимаемом ядром;

$Ze \equiv \iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) dV$ – заряд ядра; $e > 0$ – заряд протона (модуль заряда электрона).

Выберем начало системы координат в центре распределения ядерного заряда с радиус-вектором \mathbf{r}_q относительно произвольной системы отсчета:

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

$\mathbf{p}_n \equiv \iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) \mathbf{r} dV$ – электрический дипольный момент ядра.

В случае такого выбора начала координат: $\mathbf{r}_q = 0$;

$$\mathbf{p}_n = \iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) \mathbf{r} dV = 0, \underline{p_{n,\alpha} = \iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) x_\alpha dV = 0; \alpha = (x, y, z).}$$

§1. Энергия электростатического взаимодействия

Поскольку радиус ядра r_n гораздо меньше характерного линейного размера L неоднородности внешнего электрического поля (характерного расстояния между ядром и его окружением, создающим поле) – $r_n (\sim 10^{-14} \text{ м}) \ll L (\sim 10^{-10} \text{ м})$, то относительно центра пространственного распределения заряда в ядре:

$$\varphi(\mathbf{r}) \cong \varphi(0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 x_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 x_{\alpha} x_{\beta}; \alpha, \beta, \gamma = (x, y, z).$$

В этом случае энергия электростатического взаимодействия E_q равна:

$$\begin{aligned} E_q &= \iiint_V \varphi(\mathbf{r}) \rho_n(\mathbf{r}) dV \cong \\ &\cong \varphi(0) Ze + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 \iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) x_{\alpha} dV + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 \iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) x_{\alpha} x_{\beta} dV. \end{aligned}$$

Первое слагаемое соответствует кулоновскому взаимодействию точечного заряда ядра Ze с внешним электрическим полем в центре распределения заряда в ядре.

Второе слагаемое равно нулю вследствие выбора начала системы координат.

Заметим, что все электрические моменты ядра нечетного порядка обращаются в нуль, что является следствием инвариантности ядерных сил относительно обращения времени или относительно пространственной инверсии (следствием четности квадрата волновой функции ядра – $|\psi(-\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$ или четности объемной плотности распределения заряда ядра $\rho_n(-\mathbf{r}) = \rho_n(\mathbf{r})$).

§1. Энергия электростатического взаимодействия

Введем в рассмотрение **симметричный тензор** $\mathbf{Q}' \equiv \{Q'_{\alpha\beta}\}$, характеризующий пространственное распределение заряда в ядре: $Q'_{\alpha\beta} \equiv \iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) x_\alpha x_\beta dV$, и **симметричный тензор градиента внешнего электрического поля (ГЭП)**: $\varphi_{\alpha\beta} \equiv \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0$. Тогда:

$$E_q = \varphi(0)Ze + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0 \iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) x_\alpha x_\beta dV = \varphi(0)Ze + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \varphi_{\alpha\beta} Q'_{\alpha\beta}.$$

Теперь введем в рассмотрение симметричный тензор $\mathbf{Q} \equiv \{Q_{\alpha\beta}\}$ с нулевым следом $\text{Tr } \mathbf{Q} \equiv \text{Sp } \mathbf{Q} \equiv \sum_\gamma Q_{\gamma\gamma} = 0$ – **тензор квадрупольного момента ядра**, который характеризует отклонение пространственного распределения заряда ядра от сферической симметрии:

$$\underline{Q_{\alpha\beta}} \equiv 3Q'_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma Q'_{\gamma\gamma} = \iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) dV, \text{ где } \delta_{\alpha\beta} \equiv \begin{cases} 1 & \text{при } \alpha = \beta \\ 0 & \text{при } \alpha \neq \beta \end{cases}$$

Энергия электростатического взаимодействия в этом случае будет равна:

$$\underline{E_q} = \varphi(0)Ze + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \varphi_{\alpha\beta} Q'_{\alpha\beta} = \varphi(0)Ze + \frac{1}{6} \sum_\alpha \varphi_{\alpha\alpha} \sum_\gamma Q'_{\gamma\gamma} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} \varphi_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}.$$

§1. Энергия электростатического взаимодействия

Потенциал электростатического поля $\varphi(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Пуассона (CGS):

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

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \text{дифференциальный оператор Лапласа};$$

$\rho_e(\mathbf{r})$ – объемная плотность распределения заряда, создающего внешнее электрич. поле $\varphi(\mathbf{r})$;
 $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ – плотность вероятности нахождения заряда (электрона) в области расположения ядра.

Следовательно, для центра пространственного распределения заряда ядра:

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

Если определить **среднее значение квадрата** (зарядового) **радиуса ядра** как

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

то получим:

$$\underline{\text{Tr } \mathbf{Q}'} = \sum_{\gamma} Q'_{\gamma\gamma} = \iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) \sum_{\gamma} x_{\gamma}x_{\gamma} dV = \iiint_V \rho_n(\mathbf{r})r^2 dV = \underline{Ze \langle r^2 \rangle}.$$

§1. Энергия электростатического взаимодействия

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

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

Первое слагаемое соответствует взаимодействию точечного заряда ядра (Ze) с внешним электрическим полем в центре распределения заряда ядра ($\varphi(0)$).

Второе слагаемое учитывает конечные размеры ядра ($\langle r^2 \rangle$) и зависит от электронной плотности в центре распределения заряда (области расположения) ядра $|\Psi(0)|^2$.

Третье слагаемое вызвано отклонением пространственного распределения заряда ядра от сферической симметрии ($\mathbf{Q} \equiv \{Q_{\alpha\beta}\} \neq 0$) при наличии неоднородного электрического поля ($\{\varphi_{\alpha\beta}\} \neq 0$).

Полученная формула справедлива лишь для электростатического поля.

В случае эффекта Мессбауэра будем предполагать, что внешнее по отношению к ядру электрическое поле (а значит, и электронная структура атома) не меняется в процессе γ -перехода ($\tau \sim 10^{-7}$ с).

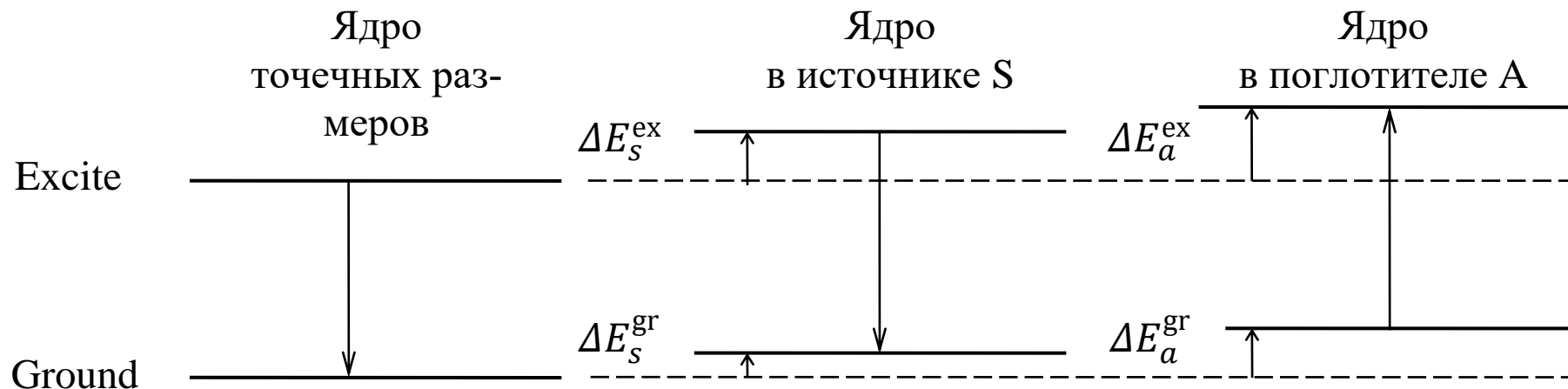
§2. Электрическое монополярное взаимодействие и сдвиг мессбауэровского спектра

Как видим, из-за электростатического взаимодействия **ядра конечных размеров** с его окружением ядерные энергетические уровни сдвигаются на величину:

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

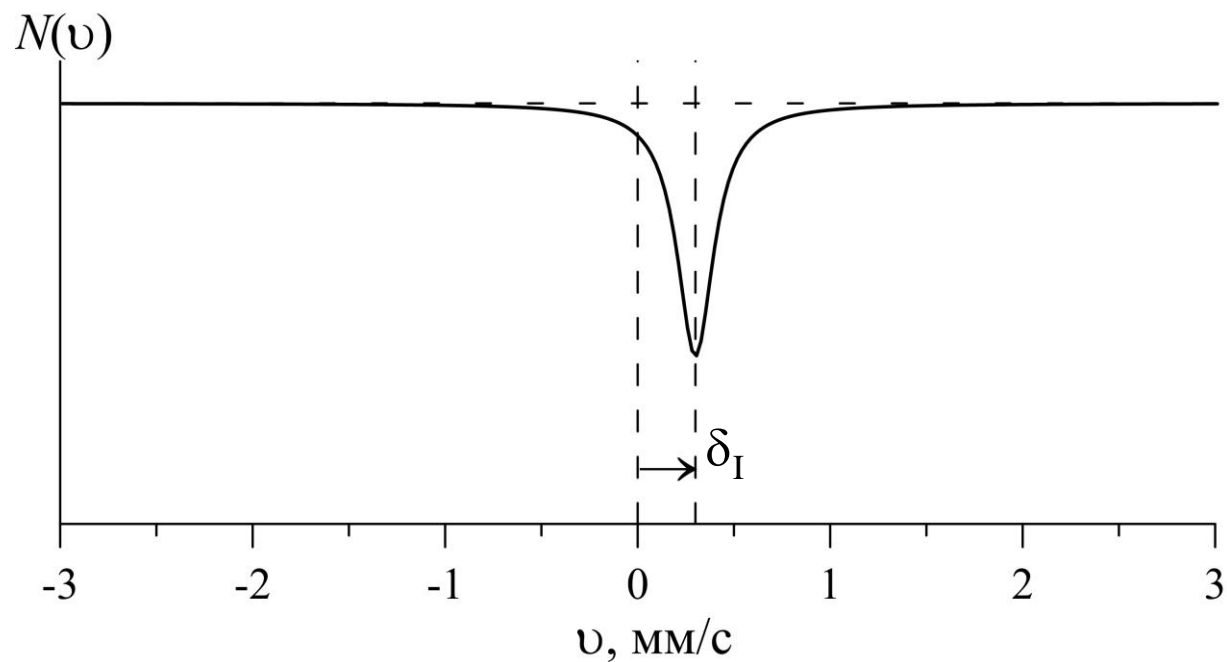
В основном и в возбужденном состояниях размеры ядра отличаются, а при переходе от источника к поглотителю меняется электронная плотность в области расположения ядра. Следовательно, возникнет т.н. **изомерный (химический) сдвиг мессбауэровского спектра**:

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



Смещение энергетических уровней протяженного ядра в случае сверхтонкого электростатического монополярного взаимодействия.

§2. Электрическое монопольное взаимодействие и сдвиг мессбауэровского спектра

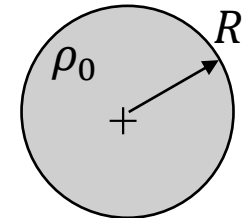


Изомерный сдвиг мессбауэровского спектра δ_I вдоль шкалы доплеровских скоростей в случае сверхтонкого электростатического монопольного взаимодействия.

§2. Электрическое монопольное взаимодействие и сдвиг мессбауэровского спектра

Введем в рассмотрение **эффективный** (зарядовый) **радиус ядра** R – радиус сферы с равномерно распределенным внутри нее зарядом ядра Ze объемной плотностью ρ_0 , тогда для среднего значения квадрата радиуса ядра $\langle r^2 \rangle$ получим:

$$\langle r^2 \rangle \equiv \frac{\iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) r^2 dV}{\iiint_V \rho_n(\mathbf{r}) dV} = \frac{\int_0^R \rho_0 r^2 4\pi r^2 dr}{Ze} = 4\pi\rho_0 \frac{\int_0^R r^4 dr}{Ze} = \frac{4}{5} \pi\rho_0 \frac{R^5}{Ze} = \frac{3}{5} R^2.$$



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

Для изомерного сдвига δ_I мессбауэровского спектра будем иметь:

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

Если учесть, что **относительное изменение радиуса ядра** при мессбауэровском γ -переходе **мало**, то изомерный сдвиг δ_I будет равен:

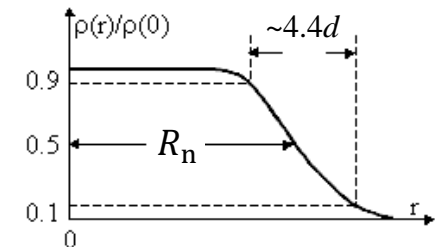
$$\delta_I = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2) = \alpha (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2),$$

где $\frac{\Delta R}{R} \sim 10^{-5} \div 10^{-4}$ – относительное изменение эффективного радиуса ядра,

α – **калибровочная константа** для данного мессбауэровского изотопа.

Плотность распределения ядерного электрического заряда приближенно описываются **распределением Ферми**: $\rho(r) = \frac{\rho_0}{1 + e^{\frac{r-R_n}{d}}}$

ρ_0 – (\sim) плотность ядерной материи в центре ядра, R_n – радиус ядра – расстояние, на котором $\rho(R_n) = \rho_0/2$, d – параметр диффузности ($d \cong 0.55 \cdot 10^{-15} = 0.55$ фм).



§2. Электрическое монопольное взаимодействие и сдвиг мессбауэровского спектра

Калибровочная константа для данного мессбауэровского изотопа:

$$\alpha = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R}.$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0.529 \text{ \AA} - \text{Боровский радиус.}$$

Изотоп	$\frac{\Delta R}{R}$	$\alpha, \frac{\text{мм}}{c} a_0^3$
^{57}Fe	$-4.6 \cdot 10^{-4}$	-157
^{119}Sn	$+1.7 \cdot 10^{-4}$	+41.9

Обратим внимание на разные знаки $\Delta R/R$ (константы α) ядер ^{57}Fe ("–") и ^{119}Sn ("+"): $|\Psi_a(0)|^2 \uparrow \Rightarrow \delta_I \downarrow$ для ядер ^{57}Fe и $|\Psi_a(0)|^2 \uparrow \Rightarrow \delta_I \uparrow$ для ядер ^{119}Sn .

Изомерный сдвиг определяется **произведением калибровочной константы α** , которая является характеристикой ядра (зависит от энергии перехода E_0 , заряда Ze , эффективных радиусов ядра в основном R_{gr} и возбужденном R_{ex} состояниях) и характеристикой окружения ядра, создающего электрическое поле, – **разности электронных плотностей** в области расположения мессбауэровских ядер в поглотителе $|\Psi_a(0)|^2$ и источнике $|\Psi_s(0)|^2$.

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

§3. Описание электронной конфигурации атома

3.1. Водородоподобный атом

Водородоподобный атом – атом, в котором единственный электрон взаимодействует с ядром.

Стационарное уравнение Шредингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$ для электрона в координатном представлении имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V}, \hat{E}_k = \frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}\right), \hat{V} = V(\mathbf{r}),$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2\Psi + (E - V(\mathbf{r})) \cdot \Psi = 0;$$

где $V(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия электрона в поле ядра или атомного остова.

Для сферически симметричного потенциала $V(r)$ решение уравнения Шредингера равно произведению **радиальной части** $R_{nl}(r)$ на его **угловую часть** $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$:

$$\underline{\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}; \quad (0 \leq \vartheta \leq \pi - \text{полярный и } 0 \leq \varphi \leq 2\pi - \text{азимутальный углы});$$

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

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

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

Состояние электрона, описываемое волновой функцией $\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ при конкретных значениях квантовых чисел n , l , и m , – **атомная орбиталь**.

§3. Описание электронной конфигурации атома

3.1. Водородоподобный атом

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 : $L_z = \hbar m$.

Кроме квантовых чисел n , l , и m состояние электрона описывается также **спиновым квантовым числом (спином)** – $m_s = \pm 1/2$.

Для связанного в водородоподобном атоме электрона возможные значения энергии электрона определяются главным квантовым числом n :

$$E_n = -Rhc \frac{Z^2}{n^2}, \text{ где } R = 2\pi^2 \frac{me^4}{ch^3} \text{ – постоянная Ридберга.}$$

Электрон 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 энергетических состояний (уровней энергии) атома.

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

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

Все электроны с заданными n и l , но разными m и m_s образуют **электронную оболочку** (напр., 2p-, 3d-, 4f-оболочка), содержащую максимум $2(2l+1)$ электронов ($2l+1$ орбиталь).

§3. Описание электронной конфигурации атома

3.1. Водородоподобный атом

В соответствии с **принципом Паули** (который является следствием принципиальной неразличимости и тождественности электронов атома) на одной атомной орбитали $\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ может находиться не более двух электронов с разными спинами – $m_s = \pm 1/2$.

Волновая функция $\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ и ее радиальная $R_{nl}(r)$ и угловая $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ части нормированы:

$$\iiint |\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2 dV = 1 \quad (dV = r^2 dr d\Omega = r^2 dr \sin \vartheta d\varphi d\vartheta);$$

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1; \quad \int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta = 1.$$

Плотности вероятности нахождения электрона с орбитали n, l, m :

- в точке с координатами (r, ϑ, φ) – $|\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2 \cdot |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2$.
- на расстоянии r от ядра (плотность радиального распределения) – $|R_{nl}(r)|^2 r^2$.
- в направлении, задаваемом углами ϑ и φ , – $|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2$.

Любая линейная комбинация волновых функций $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, соответствующих одной и той же энергии (в данном случае при заданном n), также является решением стационарного уравнения Шредингера, а значит, описывает одно из возможных состояний электрона и является атомной орбиталью.

Конкретная линейная комбинация угловых частей волновых функций $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, которым соответствует одна и та же энергия во внешнем электростатическом поле атомного окружения – кристаллическом поле, определяется симметрией этого электростатич. поля.

§3. Описание электронной конфигурации атома

3.1. Водородоподобный атом

Полярные диаграммы атомных орбиталей: от начала координат в направлении, задаваемом полярным ϑ и φ азимутальным углами, выбирается точка на расстоянии, пропорциональном модулю угловой части волновой функции $|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|$ (или их линейной комбинации).

Вещественные линейные комбинации угловых частей $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ волновых функций (s-, p- и d-орбитали; см. рисунок):

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

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\sin\vartheta\cos\varphi;$$

$$p_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\sin\vartheta\sin\varphi;$$

$$p_z = Y_{10} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\cos\vartheta;$$

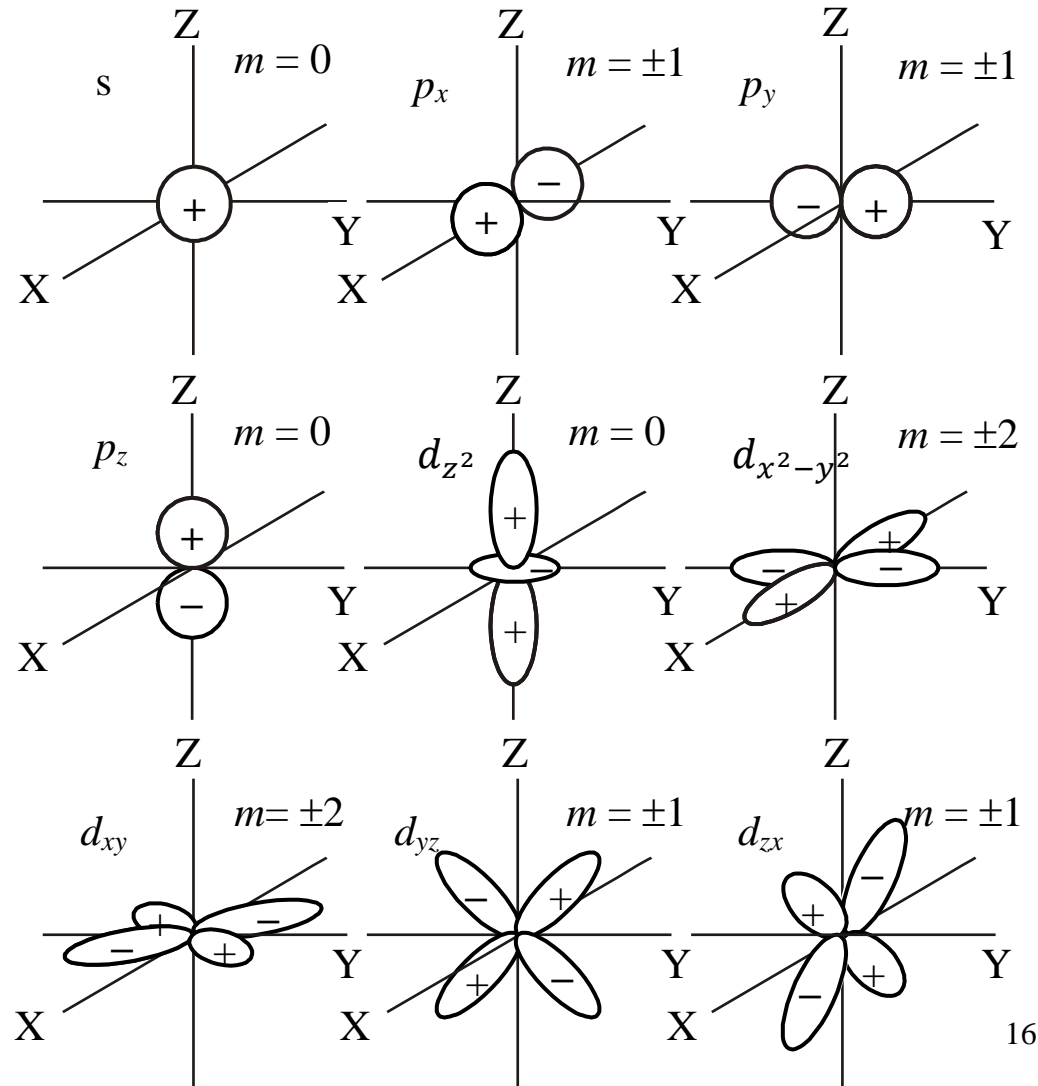
$$d_{z^2} = Y_{20} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{5}}{2}(3\cos^2\vartheta - 1);$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{15}}{2}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi;$$

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

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

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



§3. Описание электронной конфигурации атома

3.1. Водородоподобный атом

Основные свойства радиальной части волновой функции $R_{nl}(r)$:

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

$$R_{nl}(r) = f_l(g_n(r)),$$

$$g_n(r) = \frac{2Z}{n} \cdot \frac{me^2}{\hbar^2} r = \frac{2Z}{n} \cdot \frac{r}{a_0};$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \cong 0.529 \text{ \AA} - \text{Боровский радиус};$$

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

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

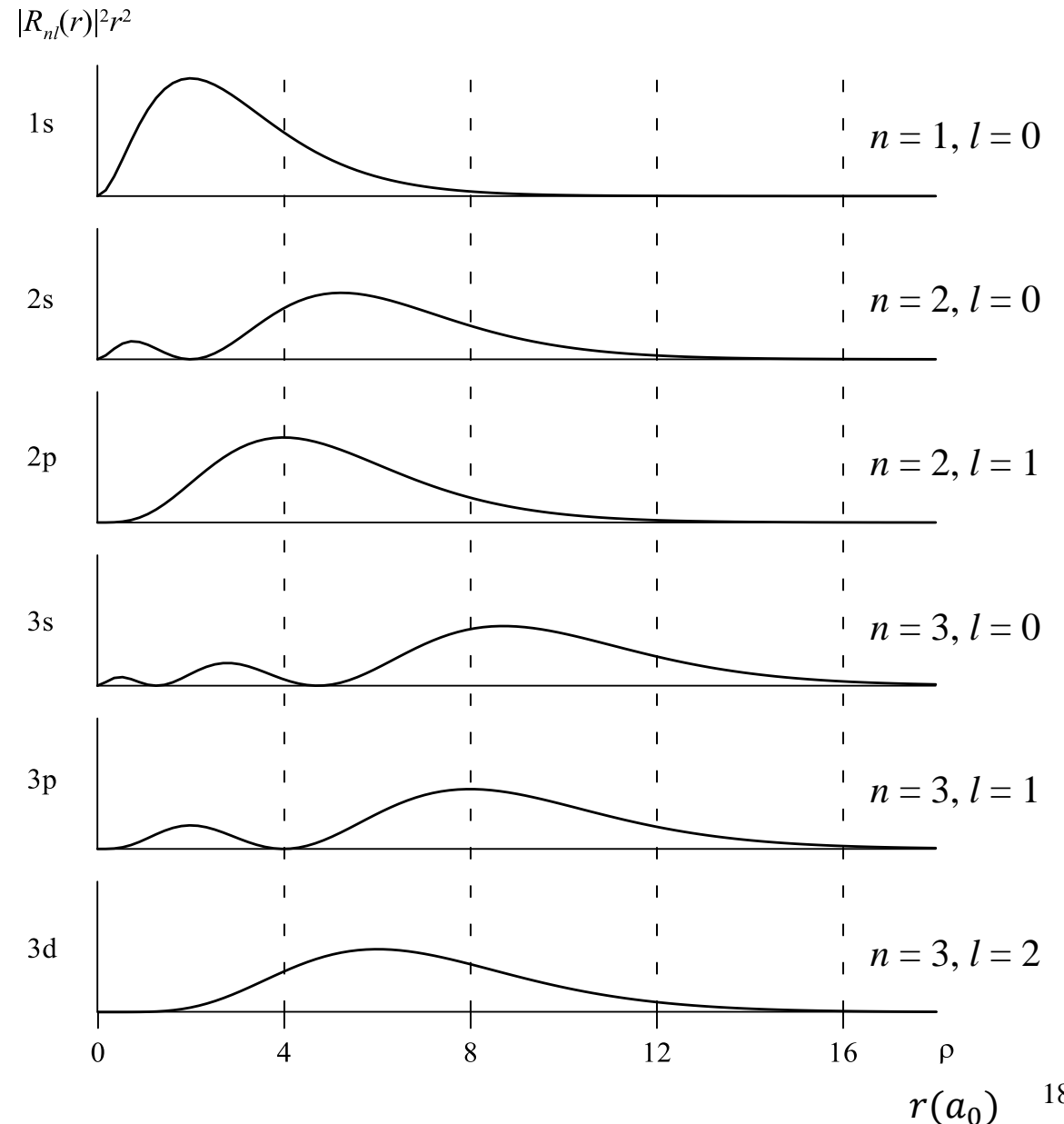
4) среди орбиталей с одним и тем же главным квантовым числом n наибольшую электронную плотность вблизи ядра имеют орбитали, у которых квантовое число углового момента l меньше, при этом, чем меньше l , тем дальше от ядра главный максимум.

§3. Описание электронной конфигурации атома

3.1. Водородоподобный атом

Из анализа зависимостей плотности радиального распределения $|R_{nl}(r)|^2 r^2$ следует, что увеличение числа d- и p-электронов данного слоя (n) приводит к экранировке s-электронов этого слоя, а, значит, к уменьшению электронной плотности в области расположения ядра.

Плотность вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра (плотность радиального распределения) для различных атомных орбиталей.



§3. Описание электронной конфигурации атома

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.**

Одноэлектронное приближение. Для описания электронной конфигурации атома используют физическое представление 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 мгновенного расстояния между электронами.

В одноэлектронном приближении каждый электрон в атоме находится в своем квантовом состоянии, характеризуемом четырьмя квантовыми числами n , l , m и m_s ($m_s = \pm 1/2$), а **состояние атома сводится к определенному сочетанию индивидуальных состояний отдельных электронов.**

При этом в соответствии с **принципом Паули** в каждом из возможных квантовых состояний электронов (n , l , m и m_s) 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 .

§3. Описание электронной конфигурации атома

3.2. Многоэлектронный атом

Для многоэлектронных атомов 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 значениями n и l обладают одинаковой энергией и образуют **электронную оболочку атома** с кратностью вырождения $2(2l + 1)$. Энергия отдельного электрона в многоэлектронном атоме может быть представлена в виде:

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

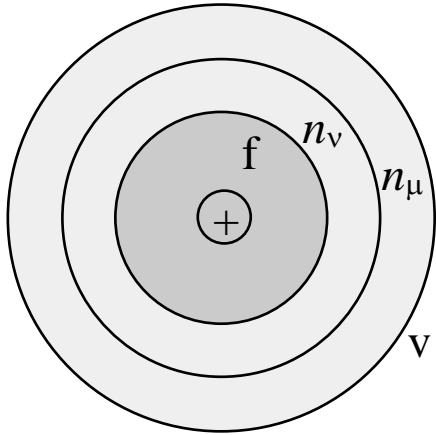
Здесь $R = 2\pi^2 \frac{me^4}{ch^3}$ – постоянная Ридберга; $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma_{nl}$ – **эффективный заряд**, σ_{nl} – **постоянная экранирования**, учитывающая взаимодействие между электронами. Таким образом, электроны с различными наборами квантовых чисел n и l по-разному экранируются от положительно заряженного ядра.

Постоянная экранирования σ_{nl} 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 (главный максимум радиальной функции распределения смещается к ядру), которые уже плотно заняты внутренними оболочками.

§4. Феноменологический подход

Поскольку плотность электронов на ядре, а значит и изомерный сдвиг мессбауэровского спектра δ_I , однозначно связаны с электронной конфигурацией иона, можно записать феноменологическое уравнение их взаимосвязи.



Полагая, что **плотность электронов на ядре** является функцией **числа электронов** n_v и n_μ на **валентных** (v и μ) оболочках атома и складывается из электронной плотности, обусловленной **внутренними** (электронным остовом) $\rho^f(n_v, n_\mu)$ и **валентными** $\rho^v(n_v, n_\mu)$ электронными оболочками, запишем:

$$|\Psi(0)|^2 \equiv \rho(n_v, n_\mu) = \rho^f(n_v, n_\mu) + \rho^v(n_v, n_\mu).$$

Разлагая это выражение в ряд Тейлора по изменению чисел электронов на валентных оболочках δn_v и δn_μ (например, из-за эффектов ковалентности) относительно некоторой совокупности значений n_{v0} и $n_{\mu0}$, получим:

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

§4. Феноменологический подход

Интерпретируем результат разложения:

$$\begin{aligned} \rho(n_\nu, n_\mu) = & \rho(n_{\nu 0}, n_{\mu 0}) + \left(\frac{\partial \rho^f}{\partial n_\nu}\right)_0 \delta n_\nu + \left(\frac{\partial \rho^f}{\partial n_\mu}\right)_0 \delta n_\mu + \left(\frac{\partial \rho^v}{\partial n_\nu}\right)_0 \delta n_\nu + \left(\frac{\partial \rho^v}{\partial n_\mu}\right)_0 \delta n_\mu + \\ & + \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_\nu \partial n_\mu}\right)_0 \delta n_\nu \delta n_\mu + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_\nu^2}\right)_0 \delta n_\nu \delta n_\nu + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_\mu^2}\right)_0 \delta n_\mu \delta n_\mu + \dots \end{aligned}$$

Первый член в разложении является электронной плотностью в области расположения ядра при конкретном числе валентных электронов $n_{\nu 0}$ и $n_{\mu 0}$.

Второй и третий можно интерпретировать, как **вклады от экранирования электронного остова** дополнительными электронами δn_ν и δn_μ на валентных оболочках.

Четвертый и пятый – как **прямые вклады** от дополнительных валентных электронов δn_ν и δn_μ .

Шестой член – как **экранирование прямого вклада** дополнительных электронов с одной из валентных оболочек дополнительными электронами с другой валентной оболочки.

Последние два члена – как **самоэкранирование** дополнительными электронами валентных оболочек.

Вкладами от экранирования дополнительными валентными электронами результата экранирования электронного остова этими же электронами (двойными $\left(\frac{\partial^2 \rho^f}{\partial n_\nu^2}\right)_0$ и $\left(\frac{\partial^2 \rho^f}{\partial n_\mu^2}\right)_0$, а

также смешанными $\left(\frac{\partial^2 \rho^f}{\partial n_\nu \partial n_\mu}\right)_0$ производными) можно пренебречь.

§4. Феноменологический подход

4.1. Ядра ^{57}Fe

Свободный атом железа $_{26}\text{Fe}$ имеет электронную конфигурацию:

$$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^6 4s^2.$$

Две внешние оболочки, 3d и 4s, являются валентными оболочками.

Изменение электронной плотности на ядре ^{57}Fe из-за эффектов ковалентности относительно плотности $\rho(3d^5 4s^0)$, соответствующей ионному состоянию $\text{Fe}^{3+}(3d^5 4s^0)$:

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

$A^f \delta n_{3d}$ – вклад от экранирования электронного остова дополнительными 3d-электронами

$$\delta n_{3d} = (n_{3d} - 5) (A^f < 0),$$

$A^v \delta n_{4s}$ – прямой вклад от дополнительных 4s-электронов $\delta n_{4s} = n_{4s} (A^v > 0)$.

Основываясь на результатах расчета электронной плотности и экспериментальных данных при различных валентных состояниях атомов Fe, можно получить калибровочное уравнение для сдвига относительно $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре (с учетом калибровочной константы $\alpha_{\text{Fe}} < 0$):

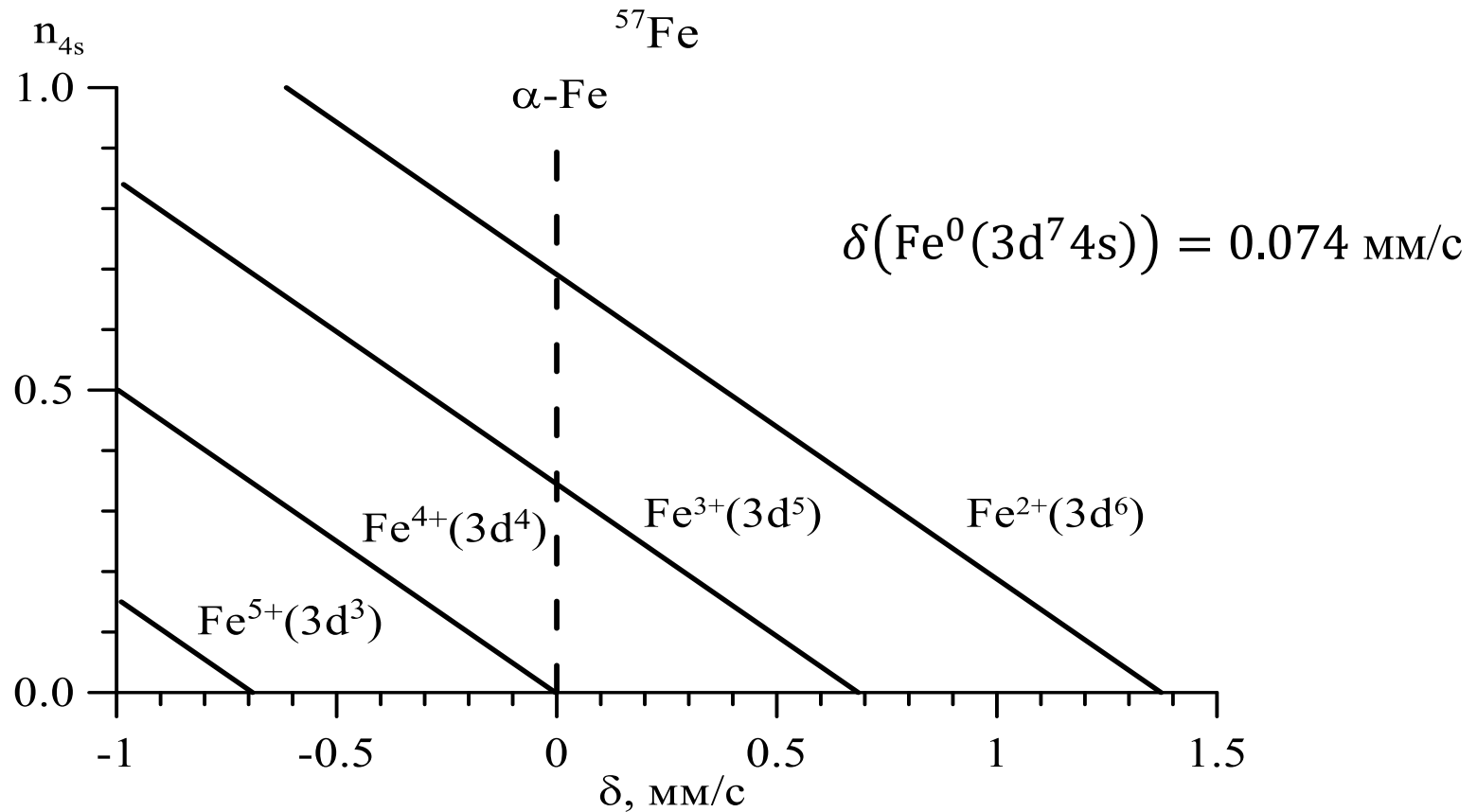
$$\delta = \delta_0 + \alpha_{\text{Fe}} (A^f(n_{3d} - 5) + A^v n_{4s}) = 0.685 + 0.688(n_{3d} - 5) - 1.987n_{4s} \text{ (мм/с)}.$$

Как видим, из-за частично ковалентного характера химической связи (из-за которой меняются эффективные числа 3d и 4s-электронов) для мессбауэровских атомов с одинаковой валентностью в разных соединениях наблюдаются в общем случае разные сдвиги.

§4. Феноменологический подход

4.1. Ядра ^{57}Fe

Относительно $\alpha\text{-Fe}$ при T_R : $\delta = 0.685 + 0.688(n_{3d} - 5) - 1.987n_{4s}$ (мм/с).

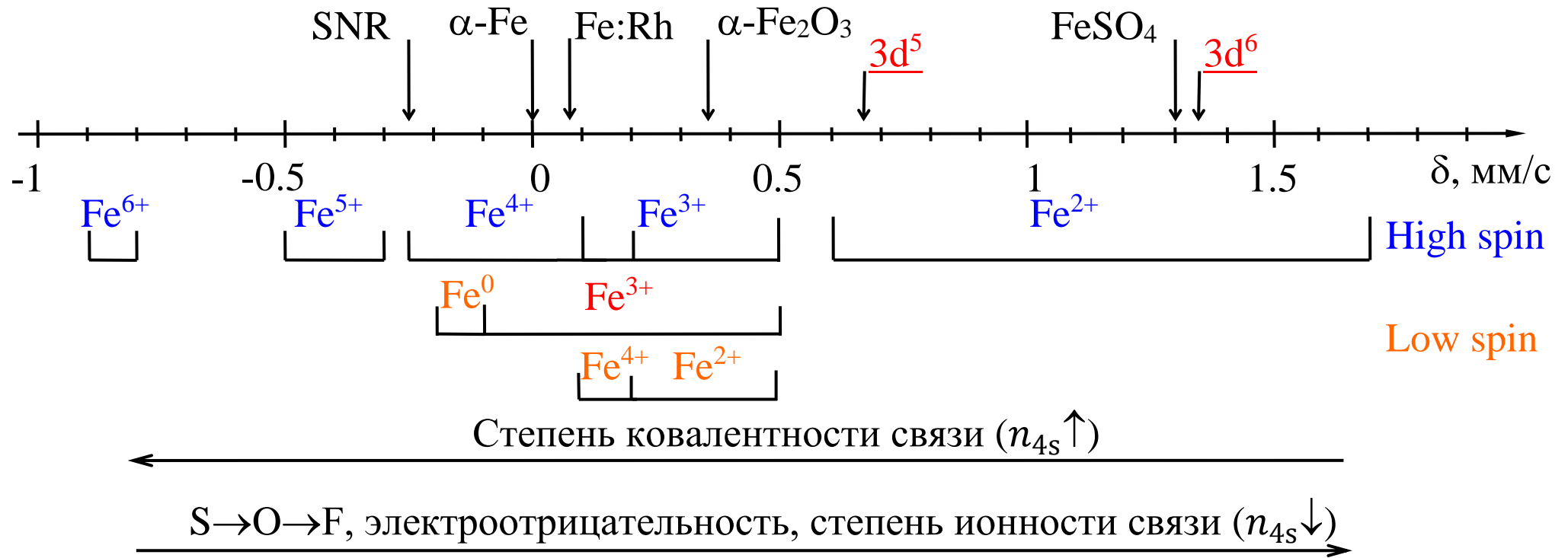


Взаимосвязь сдвига мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe с числом 3d- и 4s-электронов

§4. Феноменологический подход

4.1. Ядра ^{57}Fe

Относительно $\alpha\text{-Fe}$ при T_R : $\delta = 0.685 + 0.688(n_{3d} - 5) - 1.987n_{4s}$ (мм/с).



Характерные области значений сдвигов мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe для различных валентных и спиновых состояний

§4. Феноменологический подход

4.1. Ядра ^{57}Fe

Анализ существующих экспериментальных данных об изомерных сдвигах δ_I мессбауэровского спектра для ядер ^{57}Fe в ионно-ковалентных соединениях показывает, что наблюдается:

- 1) систематическое уменьшение сдвига δ при увеличении зарядового состояния железа;
- 2) в основном уменьшение сдвига с уменьшением координации атома железа;
- 3) в основном увеличение сдвига при увеличении электроотрицательности лиганда (уменьшении степени ковалентности):
 - при переходе от O к F – электроотрицательность растет, число электронов на анионе F растет, а на катионе Fe падает, изомерный сдвиг для ядер ^{57}Fe растет;
 - при переходе от O к S – электроотрицательность падает, число электронов на анионе S падает, а на катионе Fe растет, изомерный сдвиг для ядер ^{57}Fe падает;
- 4) в основном изомерный сдвиг растет при увеличении длины связи железо – лиганд (уменьшается степень ковалентности связи; на больших расстояниях – отдельные ионы железа и лиганда – чисто ионная связь).

§4. Феноменологический подход

4.2. Ядра ^{119}Sn

Свободный атом олова $_{50}\text{Sn}$ имеет электронную конфигурацию:
 $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}) 5s^2 5p^2$.

Две внешние оболочки $5s$ и $5p$ являются валентными оболочками.

Изменение электронной плотности на ядре ^{119}Sn из-за эффектов ковалентности относительно плотности $\rho(5s^0 5p^0)$, соответствующей ионному состоянию $\text{Sn}^{4+}(5s^0 5p^0)$:

$$\begin{aligned} \rho(n_{5s}, n_{5p}) &= \rho(5s^0 5p^0) + \left(\frac{\partial \rho^f}{\partial n_{5s}} \right)_0 \delta n_{5s} + \left(\frac{\partial \rho^v}{\partial n_{5s}} \right)_0 \delta n_{5s} + \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_{5s} \partial n_{5p}} \right)_0 \delta n_{5s} \delta n_{5p} + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \rho^v}{\partial n_{5s} \partial n_{5s}} \right)_0 \delta n_{5s} \delta n_{5s} = \rho(5s^0 5p^0) + A^f n_{5s} + A_1^v n_{5s} + A_2^v n_{5s} n_{5p} + A_3^v n_{5s} n_{5s}; \end{aligned}$$

$A^f \delta n_{5s}$ – результат антиэкранирования внутренних электронов дополнительными $5s$ -электронами $\delta n_{5s} = n_{5s}$ (из-за сжатия электронных облаков $1s$ -, $2s$ -, $3s$ - и $4s$ -электронов) ($A^f > 0$);

$A_1^v \delta n_{5s}$ – прямой вклад от дополнительных $5s$ -электронов $\delta n_{5s} = n_{5s}$ ($A_1^v > 0$);

$A_2^v \delta n_{5s} \delta n_{5p}$ – результат экранирования вклада от дополнительных $5s$ -электронов $\delta n_{5s} = n_{5s}$ дополнительными $5p$ -электронами $\delta n_{5p} = n_{5p}$ ($A_2^v < 0$);

$A_3^v \delta n_{5s} \delta n_{5s}$ – результат самоэкранирования дополнительными $5s$ -электронами $\delta n_{5s} = n_{5s}$ ($A_3^v < 0$).

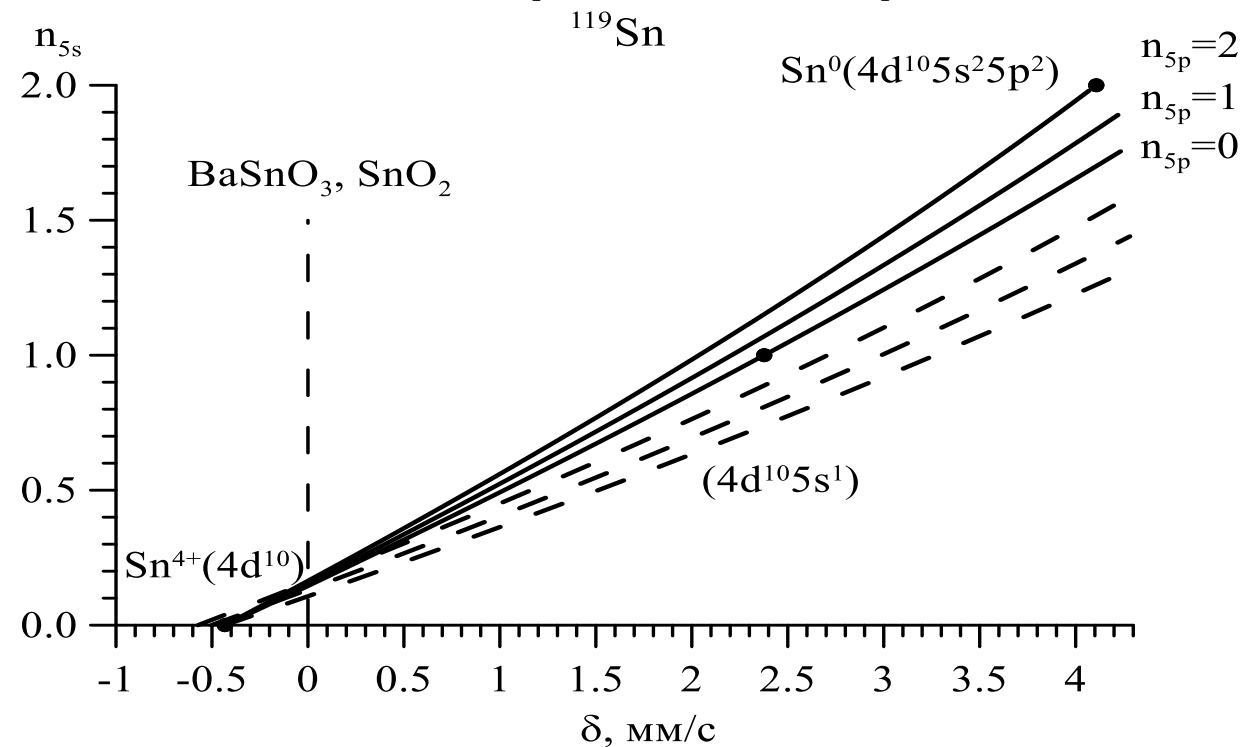
§4. Феноменологический подход

4.2. Ядра ^{119}Sn

Используя результаты теоретических вычислений изменения зарядовой плотности на ядре и экспериментальных данных для ионных соединений, получено калибровочное уравнение для сдвига относительно BaSnO_3 при комнатной температуре (с учетом $\alpha_{\text{Sn}} > 0$):

$$\delta = \delta_0 + \alpha_{\text{Sn}}(A^f n_{5s} + A_1^v n_{5s} + A_2^v n_{5s} n_{5p} + A_3^v n_{5s} n_{5s}^2) =$$

$$\begin{cases} = -0.433 + 3.01 \cdot n_{5s} - 0.17 \cdot n_{5s} n_{5p} - 0.20 \cdot n_{5s}^2. \\ = -0.433 + 4.08 \cdot n_{5s} - 0.07 \cdot n_{5p} - 0.21 \cdot n_{5s} n_{5p} - 0.38 \cdot n_{5s}^2. \end{cases}$$

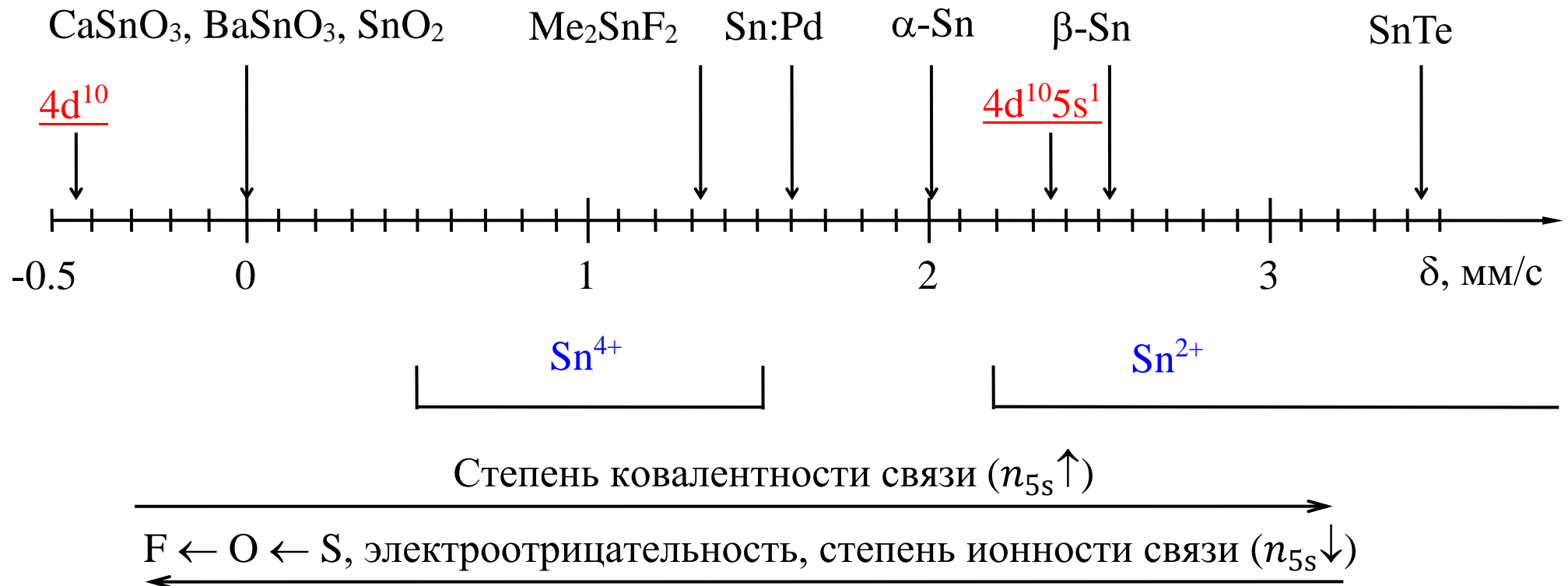


Взаимосвязь сдвига мессбауэровского спектра ядер ^{119}Sn с числами 5s- и 5p-электронов

§4. Феноменологический подход

4.2. Ядра ^{119}Sn

Относительно BaSnO_3 при T_R : $\delta = -0.433 + 3.01 \cdot n_{5s} - 0.17 \cdot n_{5s}n_{5p} - 0.20 \cdot n_{5s}^2$ (мм/с).



Характерные области значений сдвигов мессбауэровского спектра ядер ^{119}Sn
для различных валентных состояний

§4. Феноменологический подход

4.2. Ядра ^{119}Sn

В случае четырехвалентного атома олова Sn^{4+} в чисто ковалентной тетраэдрической структуре валентные электроны олова $5s^2$ и $5p^2$ образуют четыре эквивалентные sp^3 -гибридные связи – атом олова находится в возбужденном состоянии с электронной конфигурацией $5s5p^3$.

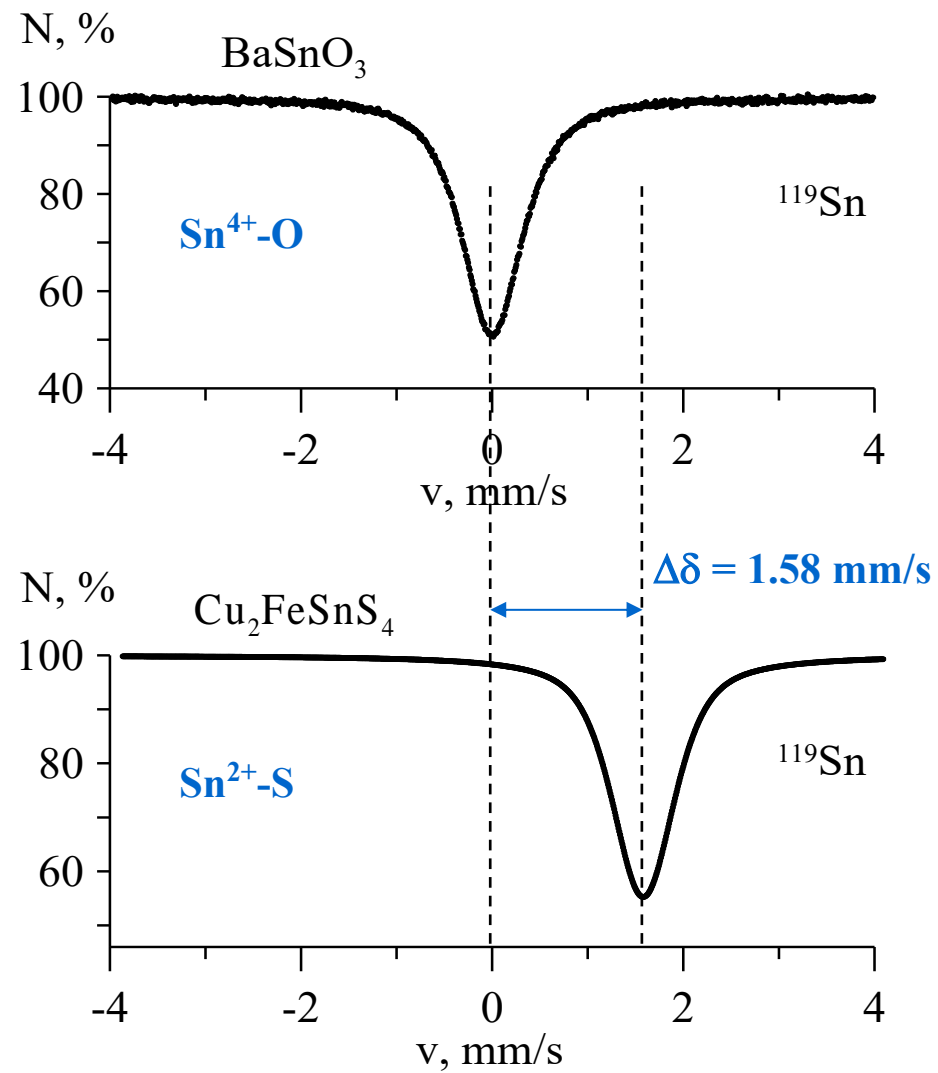
Образуются гибридные волновые функции, которые являются линейными комбинациями атомных одноэлектронных функций – орбиталей.

Одна такая связь (точнее – соответствующие ей связывающие электроны) дает вклад в электронную плотность на ядре $|\Psi_{5s}(0)|^2/4$, а четыре таких связи создают плотность $|\Psi_{5s}(0)|^2$, эквивалентную плотности, обусловленной одним $5s$ -электроном.

Такая ситуация имеет место в сером олове – $\alpha\text{-Sn}$. Однако из-за эффекта экранирования положение спектра несколько смещено по отношению к спектру для чисто ионных соединений Sn^{4+} .

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

Примеры реальных экспериментальных спектров



§4. Феноменологический подход

Итоги

1. Изомерный сдвиг мессбауэровского спектра δ_I определяется конкретной электронной конфигурацией мессбауэровского атома, в первую очередь заполненностью его валентных оболочек.
2. Влияние ближайшего окружения состоит в изменении заполненности валентных оболочек из-за эффектов ковалентности.
3. Для феноменологического метода оценки заселенностей валентных оболочек при интерпретации наблюдаемых сдвигов необходима дополнительная информация, поскольку в процессе образования связей меняется заселенность, как правило, двух валентных оболочек.