



Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Спецкурсы

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

Русаков Вячеслав Серафимович

Москва - 2024

# **МАТЕРИАЛЫ К ГЛАВЕ IV. СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПАРАМЕТРЫ МЕССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРА**

## **Часть 2. Сверхтонкое электрическое квадрупольное взаимодействие**

### **§5. Электрическое квадрупольное взаимодействие и квадрупольное смещение компонент спектра**

#### **5.1. Свойства тензоров градиента электрического поля и квадрупольного момента ядра**

#### **5.2. Операторы тензоров квадрупольного момента ядра и градиента электрического поля**

#### **5.3. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия**

#### **5.4. Сверхтонкая структура ядерных уровней и мессбауэровский спектр**

#### **5.5. Интенсивности ядерных переходов**

### **§6. Градиент электрического поля. Эффекты экранирования**

### **§7. Источники неоднородного электрического поля:**

#### **7.1. Локализованные заряды окружающих ионов**

#### **7.2. Валентные электроны**

#### **7.3. Электроны проводимости**

## §5. Электрическое квадрупольное взаимодействие и квадрупольное смещение компонент спектра

Ранее (см. Часть 1 в Главе IV) было показано, что энергия электростатического взаимодействия ядра с внешним электрическим полем имеет вид:

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

**Первое слагаемое** – энергия взаимодействия 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**

$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} \varphi_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}$  – энергия электрического квадрупольного взаимодействия ядра с неоднородным электрическим полем;

$\varphi_{\alpha\beta} \equiv \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0$  – тензор градиента электрического поля (ГЭП) в области расположения ядра (в центре распределения его заряда),

$Q_{\alpha\beta} \equiv \int_V \rho_n(\mathbf{r})(3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) dV$  – тензор квадрупольного момента ядра (с нулевым следом –  $\sum_\alpha Q_{\alpha\alpha} = 0$ ).

## 5.1. Свойства тензоров

### градиента электрического поля и квадрупольного момента ядра

Тензор градиента электрического поля (ГЭП)  $\varphi_{\alpha\beta} \equiv \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0$  – симметричный тензор, описывающий неоднородность электрического поля с потенциалом  $\varphi(\mathbf{r})$  в области расположения ядра в центре распределения его заряда –  $\mathbf{r} = 0$ .

В собственных осях (X, Y, Z) тензора, связанных с кристаллом (твердым телом):

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

Для зарядов, имеющих сферически симметричную волновую функцию (s-электронов):

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

Для зарядов, имеющих нулевую зарядовую плотность в области расположения ядра, тензор ГЭП в соответствии с уравнением Лапласа **имеет нулевой след**:  $\varphi_{xx} + \varphi_{yy} + \varphi_{zz} = 0$ .

Тензор ГЭП определяется ориентацией собственных осей (X, Y, Z), а также **градиентом электрического поля**  $e q \equiv \varphi_{zz}$  при  $\max\{|\varphi_{xx}|, |\varphi_{yy}|, |\varphi_{zz}|\} = |\varphi_{zz}|$  и **параметром асимметрии**  $\eta \equiv \frac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}}$  – всего пятью скалярными величинами.

Если оси X, Y и Z выбрать так, что  $|\varphi_{xx}| \leq |\varphi_{yy}| \leq |\varphi_{zz}|$ , то  $0 \leq \eta \leq 1$ .

## 5.1. Свойства тензоров

### градиента электрического поля и квадрупольного момента ядра

**Тензор квадрупольного момента ядра** – это симметричный тензор  $\{Q_{\alpha\beta}\}$  с нулевым следом ( $\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} = 0$ ), характеризующий пространственное распределение заряда в ядре:

$$Q_{\alpha\beta} \equiv \int_V \rho_n(\mathbf{r})(3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2) dV, \rho_n(\mathbf{r}) - \text{объемная плотность заряда в ядре.}$$

Экспериментально установлено, что в общем случае распределение заряда в ядре, не обладая сферической симметрией, обладает аксиальной симметрией.

В этом случае ось симметрии  $Z_0$  является главной и наряду с остальными декартовыми осями  $X_0$  и  $Y_0$  – собственной осью тензора квадрупольного момента ядра:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} Q_{x_0x_0} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{y_0y_0} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{z_0z_0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -Q_{z_0z_0}/2 & 0 & 0 \\ 0 & -Q_{z_0z_0}/2 & 0 \\ 0 & 0 & Q_{z_0z_0} \end{pmatrix}.$$

Тензор квадрупольного момента ядра в общем случае определяется **направлением оси  $Z_0$  и главной компонентой тензора  $Q_{z_0z_0}$**  – всего три 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 сплюснен вдоль  $Z_0$ .

## 5.2. Операторы тензоров

### градиента электрического поля и квадрупольного момента ядра

В квантовой механике в координатном представлении компоненте тензора градиента электрического поля  $\varphi_{\alpha\beta}$  будет соответствовать оператор  $\hat{\varphi}_{\alpha\beta} \equiv \varphi_{\alpha\beta}$ .

Для ядра, содержащего  $Z$  протонов, представим плотность заряда ядра в виде:

$$\rho_n(\mathbf{r}) = e \sum_{i=1}^Z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^i), \text{ где } e \text{ и } \mathbf{r}^i - \text{заряд и радиус-вектор } i\text{-го протона.}$$

Тензор квадрупольного момента ядра в таком случае будет равен:

$$\begin{aligned} Q_{\alpha\beta} &\equiv \int_V \rho_n(\mathbf{r})(3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) dV = \int_V e \sum_{i=1}^Z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^i) (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) dV = \\ &= e \sum_{i=1}^Z (3x_\alpha^i x_\beta^i - \delta_{\alpha\beta} (r^i)^2). \end{aligned}$$

В координатном представлении  $Q_{\alpha\beta}$  будет соответствовать оператор  $\hat{Q}_{\alpha\beta} \equiv Q_{\alpha\beta}$ .

**Оператор тензора квадрупольного момента ядра согласно теореме Вигнера-Эккарта** может быть выражен линейно через одинаково преобразующийся при вращении осей координат тензор, составленный из операторов проекций  $\hat{J}_\alpha$  и оператора квадрата  $\hat{J}^2$  полного момента количества движения (**спина**) ядра  $J$ :

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

## 5.2. Операторы тензоров

### градиента электрического поля и квадрупольного момента ядра

В состоянии ядра, определяемом волновой функцией  $\Psi_{J,m_J}(\mathbf{r})$ , наблюдаемыми компонентами тензора квадрупольного момента  $\hat{Q}_{\alpha\beta}$  будут диагональные матричные элементы:

$$\langle \Psi_{J,m_J} | \hat{Q}_{\alpha\beta} | \Psi_{J,m_J} \rangle = \langle \Psi_{J,m_J} | C \cdot \left\{ \frac{3}{2} \left( \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta + \hat{J}_\beta \hat{J}_\alpha \right) - \delta_{\alpha\beta} \hat{J}^2 \right\} | \Psi_{J,m_J} \rangle.$$

**Квадрупольный момент ядра  $eQ$**  ( $Q$  – в единицах заряда протона) – это наблюдаемое значение главной компоненты тензора квадрупольного момента ядра  $\hat{Q}_{z_0 z_0}$  в состоянии с максимальным значением квантового числа  $m_J$  проекции  $J_{z_0}$  полного момента (спина)  $J$ :

$$eQ \equiv \langle \Psi_{J,J} | \hat{Q}_{z_0 z_0} | \Psi_{J,J} \rangle = C \cdot \langle \Psi_{J,J} | \left( 3\hat{J}_{z_0}^2 - \hat{J}^2 \right) | \Psi_{J,J} \rangle = C \cdot (3J^2 - J(J+1)) = C \cdot J(2J-1).$$

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

Для ядерных состояний с  $J = 0$  квадрупольный момент равен нулю –  $Q = 0$ , так как в этом случае распределение заряда в ядре вообще не имеет преимущественного направления.

В случае состояний с  $J = 1/2$  квадрупольный момент также равен нулю –  $Q = 0$ .

Вследствие квантовой природы спина атом или ядро со спином  $J$  не может иметь мультипольных (порядка  $2^n$ ;  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) электрических и магнитных моментов более высокого порядка, чем  $n = 2J$ .

Заметим, что  $Q(^{57}\text{Fe}, J = 3/2) = +0.16 \text{ б}$  и  $Q(^{119}\text{Sn}, J = 3/2) = -0.132 \text{ б}$ ;  $1 \text{ б} = 10^{-28} \text{ м}^2$ .

### 5.3. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия

**Энергия квадрупольного взаимодействия** ядра с внешним неоднородным электрическим полем:

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} \varphi_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}.$$

В квантовой механике в координатном представлении **гамильтониан сверхтонкого квадрупольного взаимодействия** запишется в виде:

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

В собственных осях X, Y, Z тензора ГЭП, действующего на ядро, будем иметь:

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

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

Для записи гамильтониана сверхтонкого квадрупольного взаимодействия в случае аксиально-симметричного тензора ГЭП ( $\eta = 0$ ) воспользуемся соотношениями:

$$\varphi_{zz} \equiv eQ, \varphi_{xx} = \varphi_{yy} = -\varphi_{zz}/2 = -eQ/2 \text{ и } \hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2.$$

### 5.3. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия

Аксиально-симметричное поле  $\varphi(\mathbf{r})$  ( $\eta = 0$ ):

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2J(2J-1)} \left( \varphi_{xx} \hat{J}_x^2 + \varphi_{yy} \hat{J}_y^2 + \varphi_{zz} \hat{J}_z^2 \right) = \frac{e^2 q Q}{4J(2J-1)} \left( 3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2 \right).$$

Собственные значения  $\hat{H}_Q$ :  $E_{J,m_J} = \left\langle \psi_{J,m_J} \left| \hat{H}_Q \right| \psi_{J,m_J} \right\rangle = \frac{e^2 q Q}{4J(2J-1)} [3m_J^2 - J(J+1)],$

$e^2 q Q$  – константа сверхтонкого квадрупольного взаимодействия,

$m_J$  – магнитное квантовое число (проекция спина) ядра.

В частности, для спина  $J = 3/2$  (случай возбужденного состояния ядер  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ):

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

В случае спина  $J = 3/2$ , когда  $\eta \neq 0$ , собственные значения гамильтониана равны:

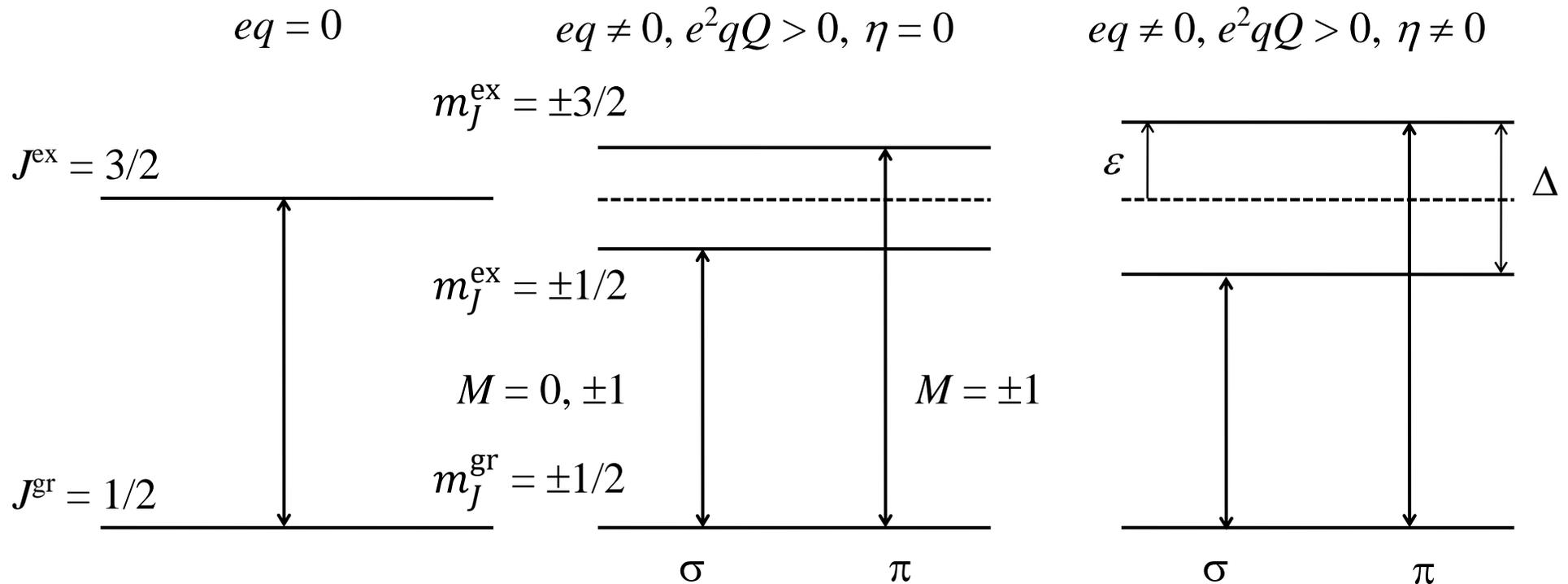
$$E_{3/2,\pm 1/2} = -\frac{e^2 q Q}{4} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}, E_{\frac{3}{2},\pm \frac{3}{2}} = +\frac{e^2 q Q}{4} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где индексы у энергии означают проекцию момента  $m_J$  для состояний, в которые переходят состояния при  $\eta \Rightarrow 0$ .

Сверхтонкое квадрупольное взаимодействие приводит к снятию вырождения ядерного уровня со спином  $3/2$  только по абсолютной величине проекции полного момента и к квадрупольному смещению резонансных линий  $\varepsilon$  (см. рис.).

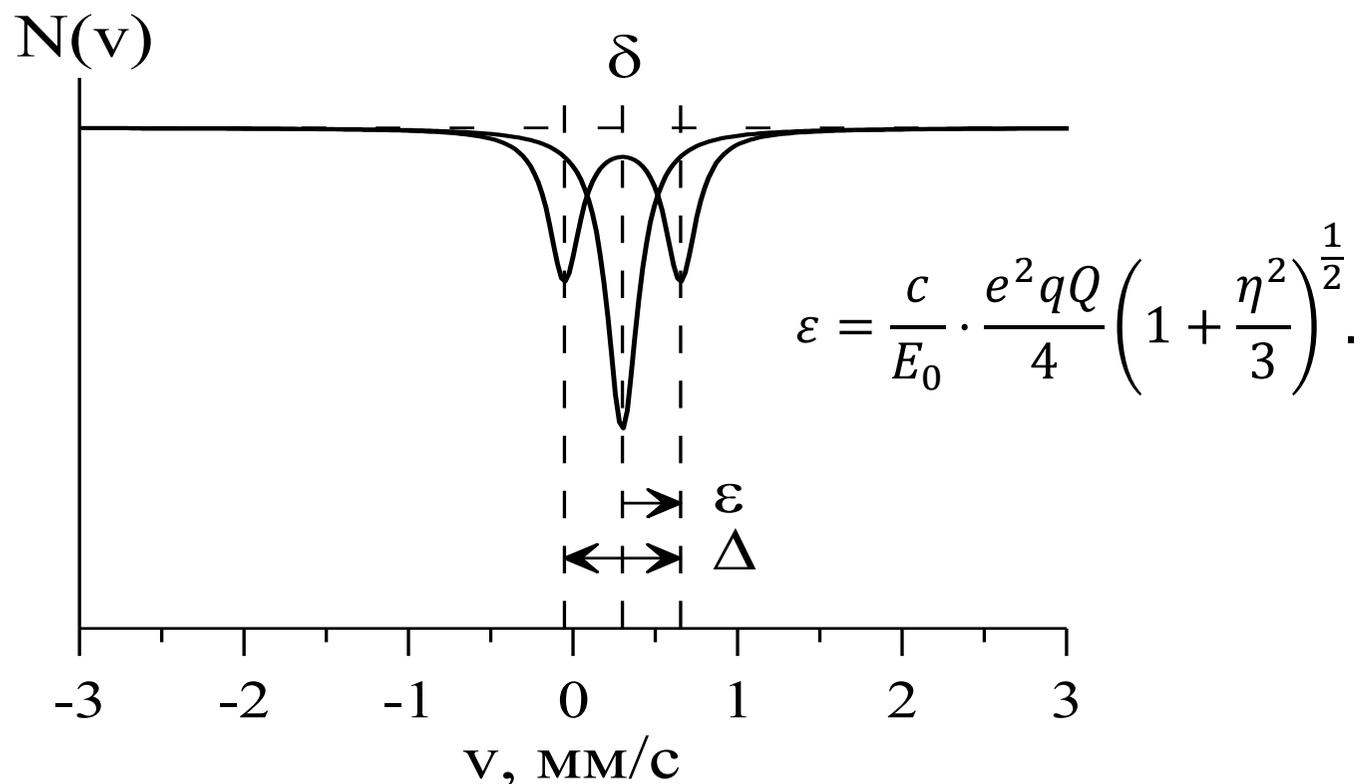
## 5.4. Сверхтонкая структура ядерных уровней и мессбауэровский спектр

Квадрупольное смещение (в единицах доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя) –  $\varepsilon = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$ .



Расщепление ядерных уровней в неоднородном электрическом поле и межуровневые переходы ( $\sigma: \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  и ( $\pi: \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ) для ядер  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ .

## 5.4. Сверхтонкая структура ядерных уровней и мессбауэровский спектр



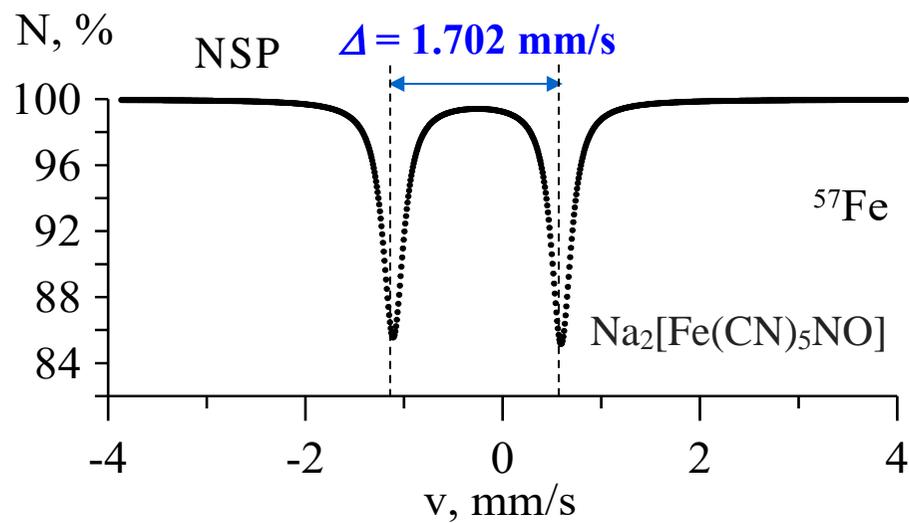
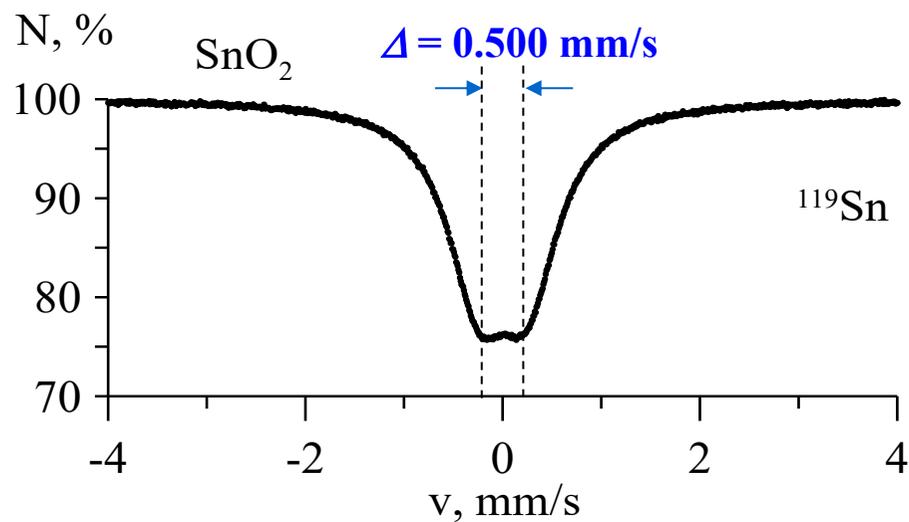
Синглет и **квадрупольный дублет** в мессбауэровском спектре ядер  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ;

$\delta$  – сдвиг,  $\varepsilon$  – **квадрупольное смещение** и

$\Delta \equiv 2|\varepsilon|$  – **квадрупольное расщепление** мессбауэровского спектра.

## 5.4. Сверхтонкая структура ядерных уровней

Примеры реальных экспериментальных спектров.



## §5. Сверхтонкое электрическое квадрупольное взаимодействие

### 5.5. Интенсивности ядерных переходов

В соответствии с законами сохранения момента количества движения и четности волновой функции для системы «ядро +  $\gamma$ -квант» возникают правила отбора для углового момента  $L$  и четности  $\pi$  излучения, которые определяют тип (E или M) и порядок мультипольности ( $L$ ) излучения (для ядер  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  – M1 ( $L = 1$ ), см. п. 1.3 в Главе I).

Вследствие закона сохранения проекции момента импульса формулируется также **правило отбора по проекциям  $m_J^{\text{gr,ex}}$  полного момента (спина)  $J$  ядра, определяющее магнитное квантовое число  $M$  (проекцию углового момента  $L$ ) электромагнитного излучения:**

$$M = \Delta m_J = m_J^{\text{ex}} - m_J^{\text{gr}} \quad (M = 0, \pm 1, \dots, \pm(L - 1), \pm L).$$

Относительная интенсивность  $\gamma$ -линии  $I_{\text{ex} \rightarrow \text{gr}}$  для чистого электромагнитного излучения (и поглощения) с угловым моментом  $L$  и магнитным квантовым числом  $M$ , испускаемого в направлении  $k$ , при переходе ядра из возбужденного состояния  $J^{\text{ex}}, m_J^{\text{ex}}$  в основное состояние  $J^{\text{gr}}, m_J^{\text{gr}}$  определяется матричным элементом **оператора взаимодействия ядра с полем излучения  $\hat{H}(A)$ :**

$$I_{\text{ex} \rightarrow \text{gr}} \propto \left| \left\langle \Psi_{J^{\text{ex}}, m_J^{\text{ex}}} \left| \hat{H}(A) \right| \Psi_{J^{\text{gr}}, m_J^{\text{gr}}} \right\rangle \right|^2,$$

где  $A$  – вектор-потенциал электромагнитной волны.

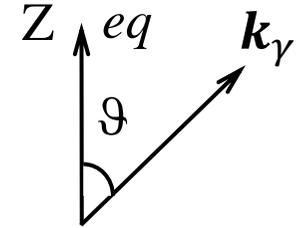
## 5.5. Интенсивности ядерных переходов

Угловое распределение интенсивности магнитного дипольного излучения M1 с уровня  $J = 3/2$  на уровень  $J = 1/2$  (ядра  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ) для случая  $\eta = 0$  дается выражениями:

$$I_{\pi}(\vartheta) \equiv I_{\pm\frac{3}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}}(\vartheta) = b(1 + \cos^2 \vartheta) = b(2 - \sin^2 \vartheta),$$

$$I_{\sigma}(\vartheta) \equiv I_{\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}}(\vartheta) = b \left( \frac{5}{3} - \cos^2 \vartheta \right) = b \left( \frac{2}{3} + \sin^2 \vartheta \right), \quad b - \text{const};$$

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



Заметим, что существует так называемый "магический" ("хитрый"), угол  $\vartheta_0$ , такой, что:

$$\cos^2 \vartheta_0 = 1/3$$

и

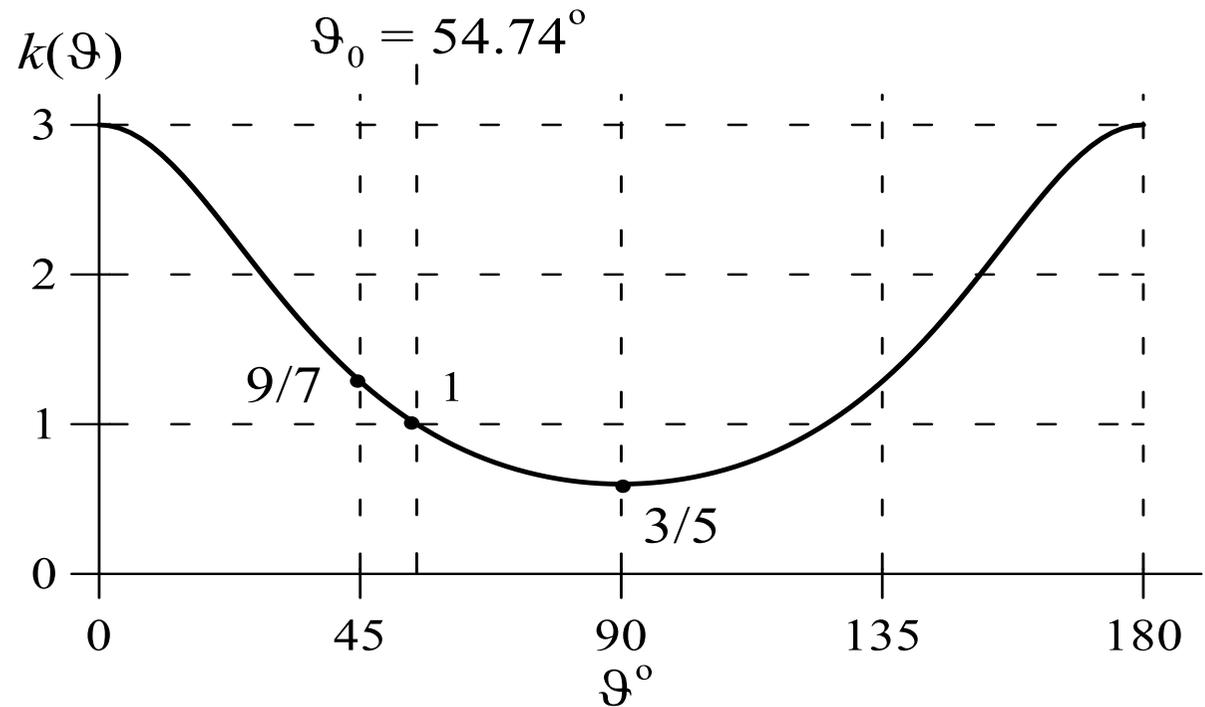
$$k(\vartheta_0 \cong 54.74^\circ) = 1.$$

Для интенсивностей резонансных линий в спектре (без отдачи):

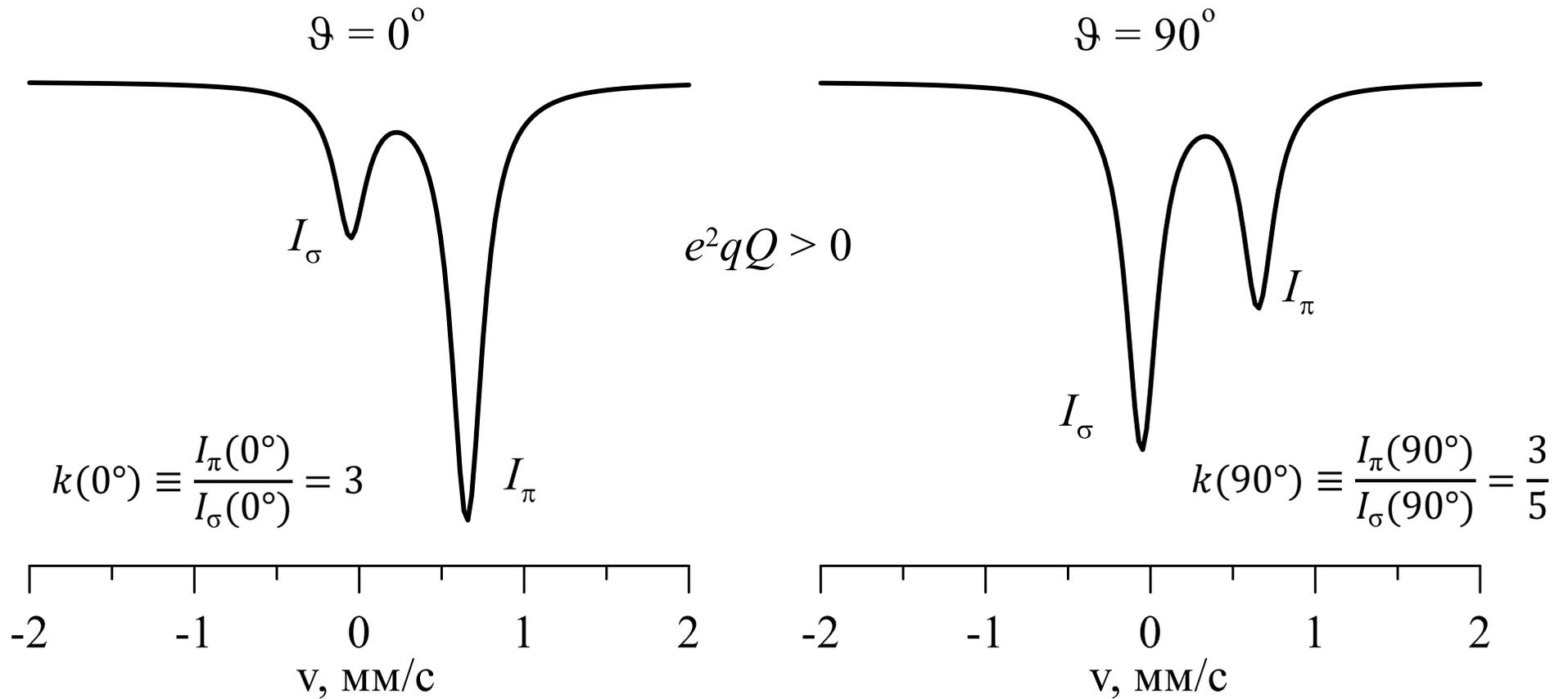
$$k^f(\vartheta) \equiv \frac{I_{\pi}(\vartheta)f(\vartheta)}{I_{\sigma}(\vartheta)f(\vartheta)}.$$

При  $f - \text{const}(\vartheta)$ :

$$k^f(\vartheta) = \frac{I_{\pi}(\vartheta)}{I_{\sigma}(\vartheta)} = k(\vartheta).$$



## 5.5. Интенсивности ядерных переходов



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

## 5.5. Интенсивности ядерных переходов

**В случае  $\eta \neq 0$  интенсивность магнитного дипольного излучения будет зависеть от полярного  $\vartheta$  и азимутального  $\varphi$  углов, задающих направление волнового вектора  $\mathbf{k}_\gamma$  относительно собственных осей тензора ГЭП.**

**При этом каждый расщепленный уровень представляет собой суперпозицию состояний с разными  $m_J$ .** В этом случае:

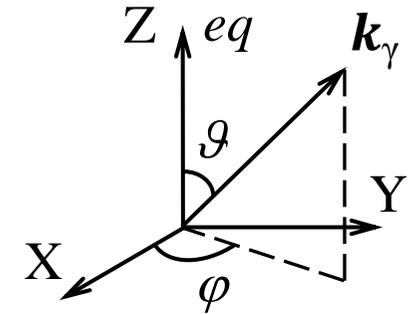
$$I_\pi(\vartheta, \varphi) = b \left\{ 2 \left( 1 + \frac{a^2}{3} \right) - (1 - a^2) \sin^2 \vartheta + \frac{2a}{\sqrt{3}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi \right\},$$

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

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

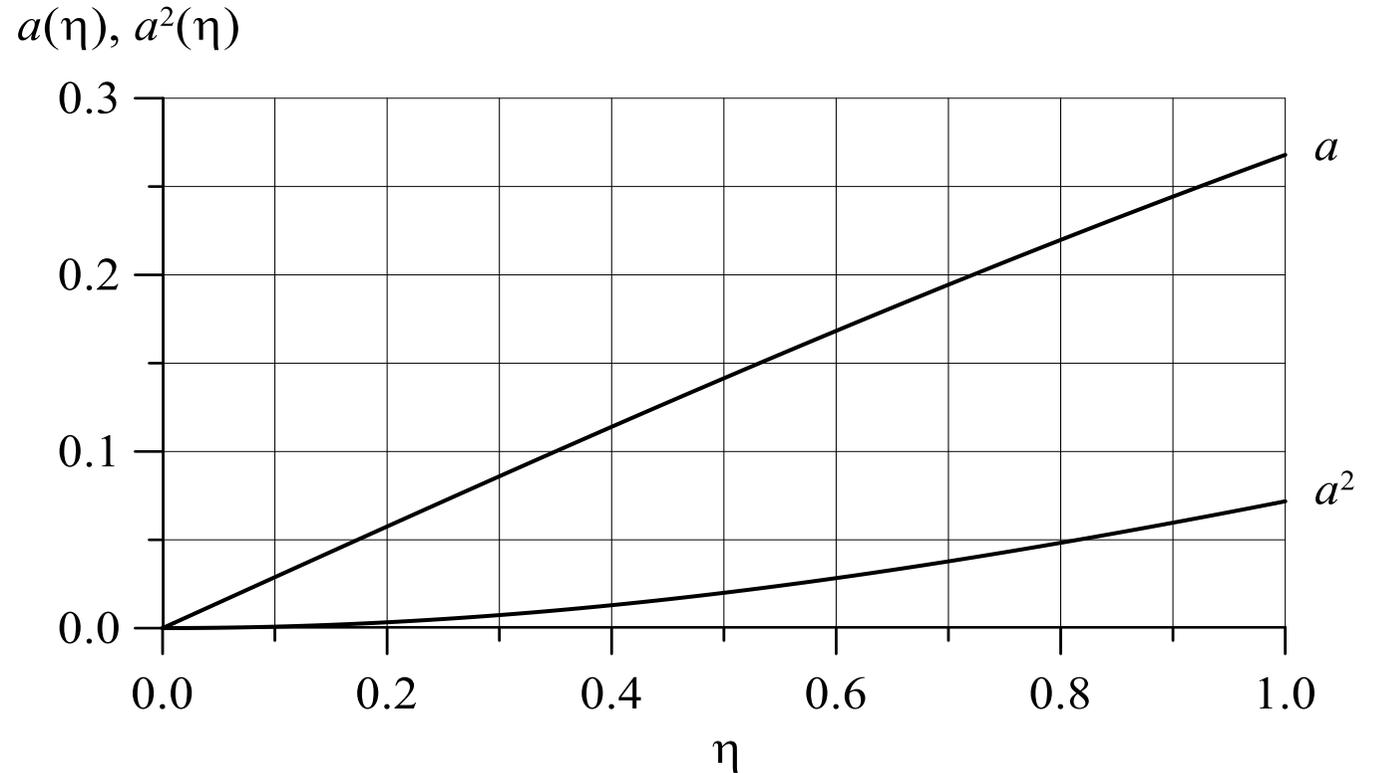
В большинстве случаев вкладом в интенсивность излучения от параметра асимметрии  $\eta$  можно пренебречь, поскольку:

$$a(\eta) \leq \frac{1}{\sqrt{3} + 2} \cong 0.27, \quad a^2(\eta) \leq \left( \frac{1}{\sqrt{3} + 2} \right)^2 \cong 0.072.$$



## 5.5. Интенсивности ядерных переходов

Зависимости  $a$  и  $a^2$  от параметра асимметрии  $\eta$  тензора ГЭП.



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

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

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

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

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

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

## 5.5. Интенсивности ядерных переходов

Для поликристаллического образца при хаотическом (равновероятном) распределении в пространстве собственных осей тензора ГЭП необходимо провести усреднение произведений интенсивностей переходов  $I_{\pi,\sigma}(\vartheta, \varphi)$  на вероятность эффекта Мессбауэра  $f(\varphi, \vartheta)$  по телесному углу  $\Omega$  ( $d\Omega = \sin\vartheta d\varphi d\vartheta$ ).

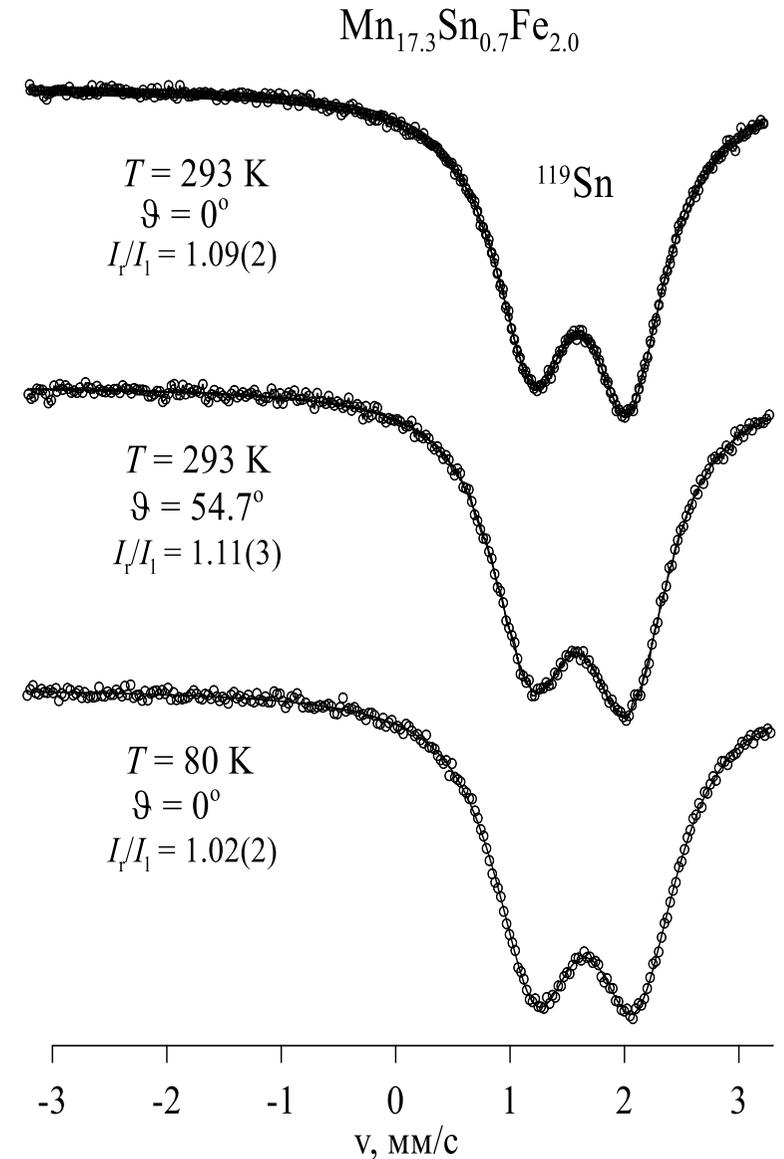
Если вероятность эффекта Мессбауэра изотропна ( $f = \text{const}(\varphi, \vartheta)$ ): то при любом  $\eta$ :

$$k_{\text{poli}}^f = \frac{\langle I_{\pi}(\vartheta, \varphi) f \rangle_{\Omega}}{\langle I_{\sigma}(\vartheta, \varphi) f \rangle_{\Omega}} = \frac{\langle I_{\pi}(\vartheta, \varphi) \rangle_{\Omega}}{\langle I_{\sigma}(\vartheta, \varphi) \rangle_{\Omega}} = 1.$$

Если вероятность эффекта Мессбауэра анизотропна:  $f = f(\varphi, \vartheta)$ , то возникает эффект Гольданского-Карягина:

$$k_{\text{poli}}^f = \frac{\langle I_{\pi}(\vartheta, \varphi) f(\varphi, \vartheta) \rangle_{\Omega}}{\langle I_{\sigma}(\vartheta, \varphi) f(\varphi, \vartheta) \rangle_{\Omega}} \neq 1.$$

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



## §6. Градиент электрического поля и эффекты экранирования

В силу принципа суперпозиции электрических полей компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) в области расположения ядра являются суммой соответствующих компонент тензоров ГЭП, созданных различными источниками поля.

В твердых телах неоднородное электрическое поле на ядре возникает от:

- 1) **локализованных зарядов и электрических дипольных моментов окружающих ионов** (решеточный вклад – lat);
- 2) **валентных электронов мессбауэровского атома** (val);
- 3) **электронов проводимости** (ce).

Под действием неоднородного электрического поля, создаваемого различными источниками поля, электронные уровни атома возмущаются, и соответственно модифицируется тензор ГЭП в области расположения ядра – возникают эффекты экранирования и антиэкранирования. Результирующий тензор ГЭП будет зависеть от **факторов экранирования** ( $R > 0$ ,  $\gamma_{ce} > 0$ ) и **антиэкранирования** ( $\gamma_{\infty} < 0$ ) Штернхеймера (Sternheimer R.M., 1963).

Тензор градиента электрического поля можно записать в виде суммы:

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

Далее тензор ГЭП  $\varphi_{\alpha\beta}$  диагонализуются (определяются собственные оси и главные компоненты тензора  $\{\varphi_{\alpha\alpha}\}$ ), находится градиент электрического поля  $eq = \varphi_{zz}$  и параметр асимметрии  $\eta \equiv \frac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}}$ .

## §6. Градиент электрического поля и эффекты экранирования

Факторы экранирования ( $R$ ,  $\gamma_{ce}$ ) и антиэкранирования ( $\gamma_{\infty}$ ) Штернхеймера связаны с **фактором экранирования**  $\gamma(r)$ , как функции расстояния  $r$  от ядра до источника ГЭП соотношениями:

$\gamma_{\infty} = \gamma(r \rightarrow \infty)$  для локализованных зарядов и электрических дипольных моментов окружающих ионов,

$R = \overline{\gamma(r)} = \frac{\langle \gamma(r) \cdot r^{-3} \rangle}{\langle r^{-3} \rangle}$  для валентных электронов,

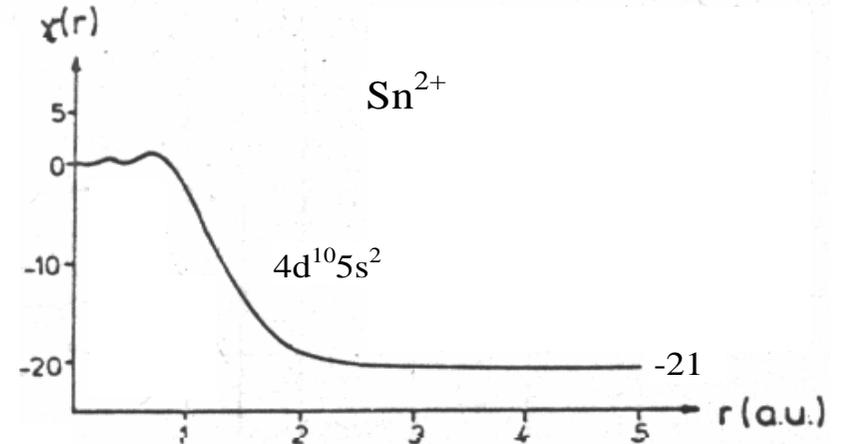
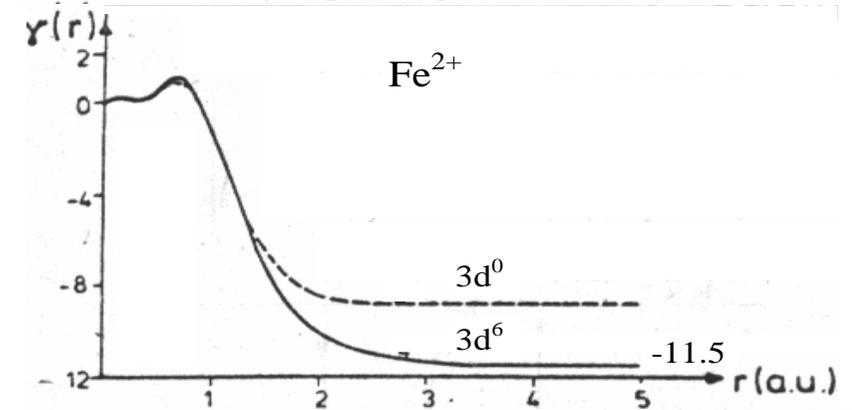
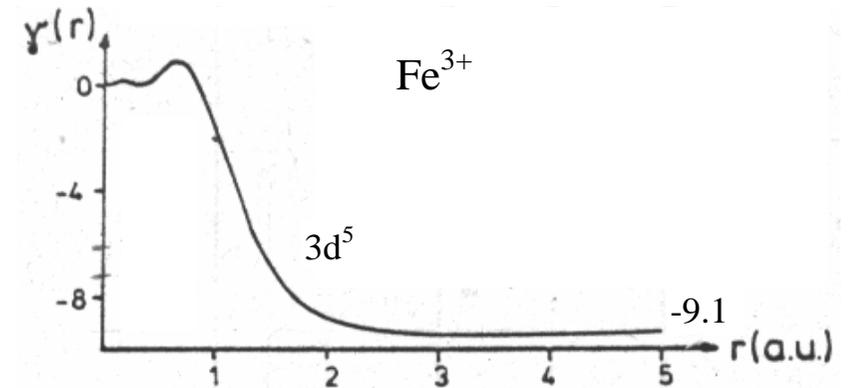
$\gamma_{ce} = \gamma(r \rightarrow 0)$  для электронов проводимости.

Значения факторов экранирования ( $R$  и  $\gamma_{ce}$ ) и антиэкранирования ( $\gamma_{\infty}$ ) Штернхеймера для ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

Фактор	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$
$\gamma_{\infty}$	-11.5	-9.14
$R$	+0.12	+0.12
$\gamma_{ce}$	$\cong 0$	$\cong 0$

Фактор экранирования  $\gamma(r)$  для  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Sn^{2+}$

(1 а.у. – в ед. Боровского радиуса а  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e c^2} \cong 0.529 \text{ \AA}$ ).



## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.1. Локализованные заряды и электрические дипольные моменты окружающих ионов

Потенциал электростатического поля, создаваемого зарядами и электрическими дипольными моментами окружающих ионов (решеточный вклад):

$$\varphi^{\text{lat}}(\mathbf{r}) = \sum_k \frac{q^k}{|\mathbf{R}^{\text{obs}} - \mathbf{R}^k|} + \sum_k \frac{\mathbf{p}^k \cdot (\mathbf{R}^{\text{obs}} - \mathbf{R}^k)}{|\mathbf{R}^{\text{obs}} - \mathbf{R}^k|^3} = \sum_k \frac{q^k}{r^k} - \sum_k \frac{\mathbf{p}^k \cdot \mathbf{r}^k}{(r^k)^3},$$

где  $q^k$  и  $\mathbf{p}^k \equiv \{p_i^k\}$  – заряд и электр. дипольный момент  $k$ -ого иона в атомной решетке;

$\mathbf{R}^k \equiv \{X_\alpha^k\}$  и  $\mathbf{R}^{\text{obs}} \equiv \{X_\alpha^{\text{obs}}\}$  – радиус-вектор  $k$ -го иона и радиус-вектор точки наблюдения относительно произвольно выбранной декартовой системы координат,

$\mathbf{r}^k \equiv \{x_\alpha^k\} = \mathbf{R}^k - \mathbf{R}^{\text{obs}}$  – радиус-вектор  $k$ -го иона относительно точки наблюдения, т.е. места расположения мессбауэровского атома (ядра).

**Компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП):**

$$\varphi_{ij}^{\text{lat}} = \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial X_i^{\text{obs}} \partial X_j^{\text{obs}}} \right)_0 =$$

$$= \sum_k q^k \frac{3x_i^k x_j^k - \delta_{ij} (r^k)^2}{(r^k)^5} + 3 \left( \sum_k \frac{p_i^k x_j^k + p_j^k x_i^k}{(r^k)^5} - \sum_l p_l^k x_l^k \sum_k \frac{5x_i^k x_j^k - \delta_{ij} (r^k)^2}{(r^k)^7} \right).$$

где  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера.

## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.1. Локализованные заряды и электрические дипольные моменты окружающих ионов

Электрический дипольный момент  $k$ -го атома  $\mathbf{p}^k \equiv \{p_i^k\}$  в общем случае равен сумме постоянного  $\mathbf{p}^{k,\text{const}} \equiv \{p_i^{k,\text{const}}\}$  и индуцированного  $\mathbf{p}^{k,\text{ind}} \equiv \{p_i^{k,\text{ind}}\}$  дипольных моментов этого атома:

$$\mathbf{p}^k = \mathbf{p}^{k,\text{const}} + \mathbf{p}^{k,\text{ind}},$$

причем индуцированный дипольный момент определяется тензором электронной поляризуемости  $k$ -го атома  $\{\alpha_{ij}^k\}$  и напряженностью электрического поля в области расположения этого атома:

$$p_i^{k,\text{ind}} = \sum_j \alpha_{ij}^k E_j^k.$$

Для обычно используемой изотропной электронной поляризуемости атома

$$\alpha_{ij}^k = \delta_{ij} \alpha^k$$

и

$$\begin{aligned} p_i^{k,\text{ind}} &= \alpha^k E_i^k, \\ \mathbf{p}^{k,\text{ind}} &= \alpha^k \mathbf{E}^k. \end{aligned}$$

## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.1. Локализованные заряды и электрические дипольные моменты окружающих ионов

Напряженность электрического поля в области расположения  $k$ -го атома, создаваемого всеми остальными атомами равна:

$$\mathbf{E}^{k,\text{lat}} = -\text{grad}_{\mathbf{R}^k}(\varphi^{k,\text{lat}}),$$
$$E_i^{k,\text{lat}} = -\frac{\partial \varphi^{k,\text{lat}}}{\partial X_i^k} = -\sum_{l \neq k} q^l \frac{x_i^l}{(r^l)^3} + \sum_l \sum_j p_j^l \frac{3x_i^l x_j^l - \delta_{ij} (r^l)^2}{(r^l)^5},$$

где сумма (по  $l$ ) берется по всем атомам, за исключением атома  $k$ .

Для нахождения индуцируемых моментов атомов  $\mathbf{p}^{k,\text{ind}}$  задаются их электронные поляризуемости  $\alpha^k$  и реализуется самосогласованный сходящийся итерационный процесс.

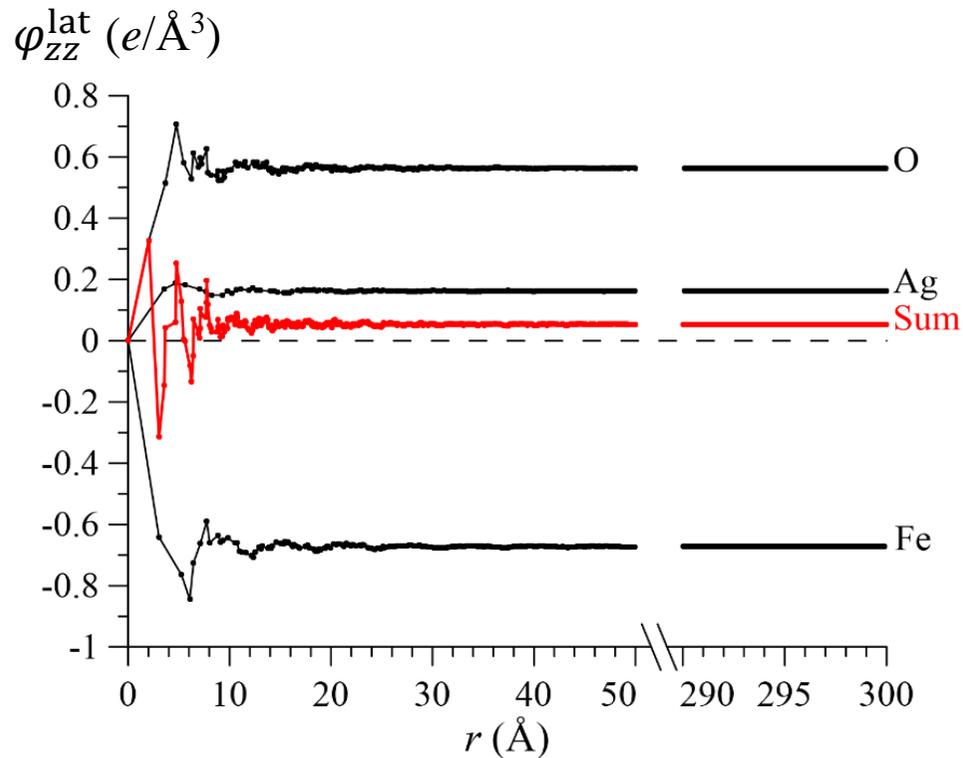
Задавая начальные значения  $\mathbf{p}_0^{k,\text{ind}}$  (обычно  $\mathbf{p}_0^{k,\text{ind}} = 0$ ) и вычисляя для них, а также для зарядов  $q^k$  и постоянных моментов  $\mathbf{p}^{k,\text{const}}$  напряженность  $\mathbf{E}^k$ , находят следующие значения моментов  $\mathbf{p}_{n+1}^{k,\text{ind}}$ , которые сравниваются с предыдущими значениями  $\mathbf{p}_n^{k,\text{ind}}$ .

Если эти последовательные значения совпадают с заданной точностью, то итерационный процесс завершается, и получают значения электрических дипольных моментов  $\mathbf{p}^{k,\text{ind}}$  для каждого атома.

## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.1. Локализованные заряды и электрические дипольные моменты окружающих ионов

На рисунке в качестве примера изображены рассчитанные значения главной компоненты тензора ГЭП  $\varphi_{ZZ}^{\text{lat}}$  в области расположения мессбауэровского атома Fe в мультиферроике  $\text{AgFeO}_2$  от точечных зарядов ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в зависимости от максимального радиуса координационных сфер.



При расчете учтены все атомы, находящиеся внутри сферы радиуса  $300 \text{ \AA}$  ( $> 9000000$  атомов), что достаточно для расчета главной компоненты тензора с точностью до нескольких процентов.

Вклады от разных атомов отчасти компенсируют друг друга из-за разных знаков как зарядов атомов, так и соответствующих им решеточных сумм.

Температурная зависимость компонент тензора ГЭП слабая и обусловлена в основном изменением параметров элементарной ячейки с температурой (от точечных зарядов  $\sim 1/r^3(T)$  и точечных дипольных моментов  $\sim 1/r^4(T)$ ).

В случае атомов  $\text{Fe}^{3+}$  в непроводящих матрицах решеточный вклад в тензор ГЭП является основным.

## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.2. Валентные электроны

Тензор градиента электрического поля в области расположения ядра, создаваемый одним электроном, находящимся в точке  $\mathbf{r} = \{x_\alpha\}$  относительно точки наблюдения, аналогичен случаю локализованного заряда:

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

При квантово-механическом рассмотрении наблюдаемая величина компоненты тензора ГЭП для валентного электрона в состоянии  $\Psi_{nlm}$ , определяемом квантовыми числами  $n, l$  и  $m$ , будет равна диагональному матричному элементу:

$$\varphi_{\alpha\beta}^{\text{val}}(n, l, m) = \langle \Psi_{nlm} | \hat{\varphi}_{\alpha\beta} | \Psi_{nlm} \rangle = \langle \Psi_{nlm} | \varphi_{\alpha\beta} | \Psi_{nlm} \rangle = -e \iiint \Psi_{nlm}^* \frac{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2}{r^5} \Psi_{nlm} dV.$$

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

$$\varphi_{\alpha\alpha}^{\text{val}}(n, l, m) = -e \iiint \Psi_{nlm}^* \frac{3x_\alpha^2 - r^2}{r^5} \Psi_{nlm} dV = -e \iiint \Psi_{nlm}^* \frac{F_\alpha(\vartheta, \varphi)}{r^3} \Psi_{nlm} \sin \vartheta dr d\varphi d\vartheta.$$

В сферической системе координат ( $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$ ,  $z = r \cos \vartheta$ ) функции  $F_\alpha(\vartheta, \varphi)$  полярного  $\vartheta$  и азимутального  $\varphi$  углов равны:

$$F_x(\vartheta, \varphi) = 3 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi - 1, F_y(\vartheta, \varphi) = 3 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi - 1, F_z(\vartheta, \varphi) = 3 \cos^2 \vartheta - 1;$$
$$\sum_\alpha F_\alpha(\vartheta, \varphi) = 0.$$

## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.2. Валентные электроны

В случае центрально-симметричного поля остова атома (ядра с внутренними электронами) волновая функция электрона записывается в виде произведения ее радиальной  $R_{nl}(r)$  и угловой  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  частей:

$$\begin{aligned} \Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) &= R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \\ \varphi_{\alpha\alpha}^{\text{val}}(n, l, m) &= -e \iiint \Psi_{nlm}^* \frac{F_{\alpha}(\vartheta, \varphi)}{r^3} \Psi_{nlm} \sin \vartheta \, dr d\varphi d\vartheta = \\ &= -e \int R_{nl}^* r^{-3} R_{nl} r^2 \, dr \cdot \iint Y_{lm}^* F_{\alpha}(\vartheta, \varphi) Y_{lm} \sin \vartheta \, d\varphi d\vartheta. \\ \varphi_{\alpha\alpha}^{\text{val}}(n, l, m) &= -e \langle r^{-3} \rangle_{nl} \langle F_{\alpha}(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm}. \end{aligned}$$

Для нерелятивистских электронов в водородоподобном атоме (при  $l \geq 1$ )

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \frac{Z_{\text{eff}}^3}{n^3 l(l+1/2)(l+1)a_0^3} \text{ и } \langle F_z(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm} = 2 \frac{l(l+1)-3m^2}{(2l+3)(2l-1)},$$

где  $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma_{nl}$  – эффективный заряд остова атома,  $\sigma_{nl}$  – постоянная экранирования,  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e c^2} \cong 0.529 \text{ \AA}$  – Боровский радиус.

Если ось квантования  $Z$  – главная ось тензора ГЭП, то:

$$\langle F_x(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm} = \langle F_y(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm} = -\frac{1}{2} \langle F_z(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm} = 2 \frac{l(l+1)-3m^2}{(2l+3)(2l-1)} \text{ и } \eta = 0,$$

поскольку  $\sum_{\alpha} \langle F_{\alpha}(\vartheta, \varphi) \rangle_{lm} = 0$ .

## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.2. Валентные электроны

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

Орбиталь	$l$	$m$		$\langle F_x \rangle_{lm}$	$\langle F_y \rangle_{lm}$	$\langle F_z \rangle_{lm}$	Гл. ось	$\eta$
s	0	0	$\langle r^{-3} \rangle_{ns}$	0	0	0	—	—
$p_x$	1	$\pm 1$	$\langle r^{-3} \rangle_{np}$	+4/5	-2/5	-2/5	X	0
$p_y$	1	$\pm 1$		-2/5	+4/5	-2/5	Y	0
$p_z$	1	0		-2/5	-2/5	+4/5	Z	0
$d_{z^2}$	2	0	$\langle r^{-3} \rangle_{nd}$	-2/7	-2/7	+4/7	Z	0
$d_{x^2-y^2}$	2	$\pm 2$		+2/7	+2/7	-4/7	Z	0
$d_{xy}$	2	$\pm 2$		+2/7	+2/7	-4/7	Z	0
$d_{yz}$	2	$\pm 1$		-4/7	+2/7	+2/7	X	0
$d_{zx}$	2	$\pm 1$		+2/7	-4/7	+2/7	Y	0

1. s-Электроны не создают градиента электрического поля на ядре.
2. p-Электроны создают наибольший градиент поля (из-за  $F_\alpha(\vartheta, \varphi)$  и  $\langle r^{-3} \rangle_{np}$ ).
3. Замкнутая электронная  $nl$ -оболочка и на половину заполненная  $nd$ -оболочка не дают вклада в тензор градиента электрического поля.

## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.2. Валентные электроны

Если сверх заполненной оболочки есть несколько электронов с суммарным орбитальным моментом  $L$ , градиент поля представляется суммой градиентов, создаваемых каждым из электронов с учетом вероятности нахождения электрона в состоянии с квантовыми числами  $n$ ,  $l$  и  $m$ .

В твердом теле **кристаллическое поле** (электростатическое поле окружающих его лигандов) снимает энергетическое вырождение различных 3d-орбиталей полностью или частично.

В поле кубической симметрии **параметр расщепления**  $\Delta$  (см. рисунок) 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  $\Delta$  столь велико, что заселено только основное состояние. В таком случае градиент электрического поля равен нулю.

Вклад от электронов собственного атома в ГЭП будет не нулевым только в случае симметрии ниже кубической, при которой будет наблюдаться расщепление  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей.

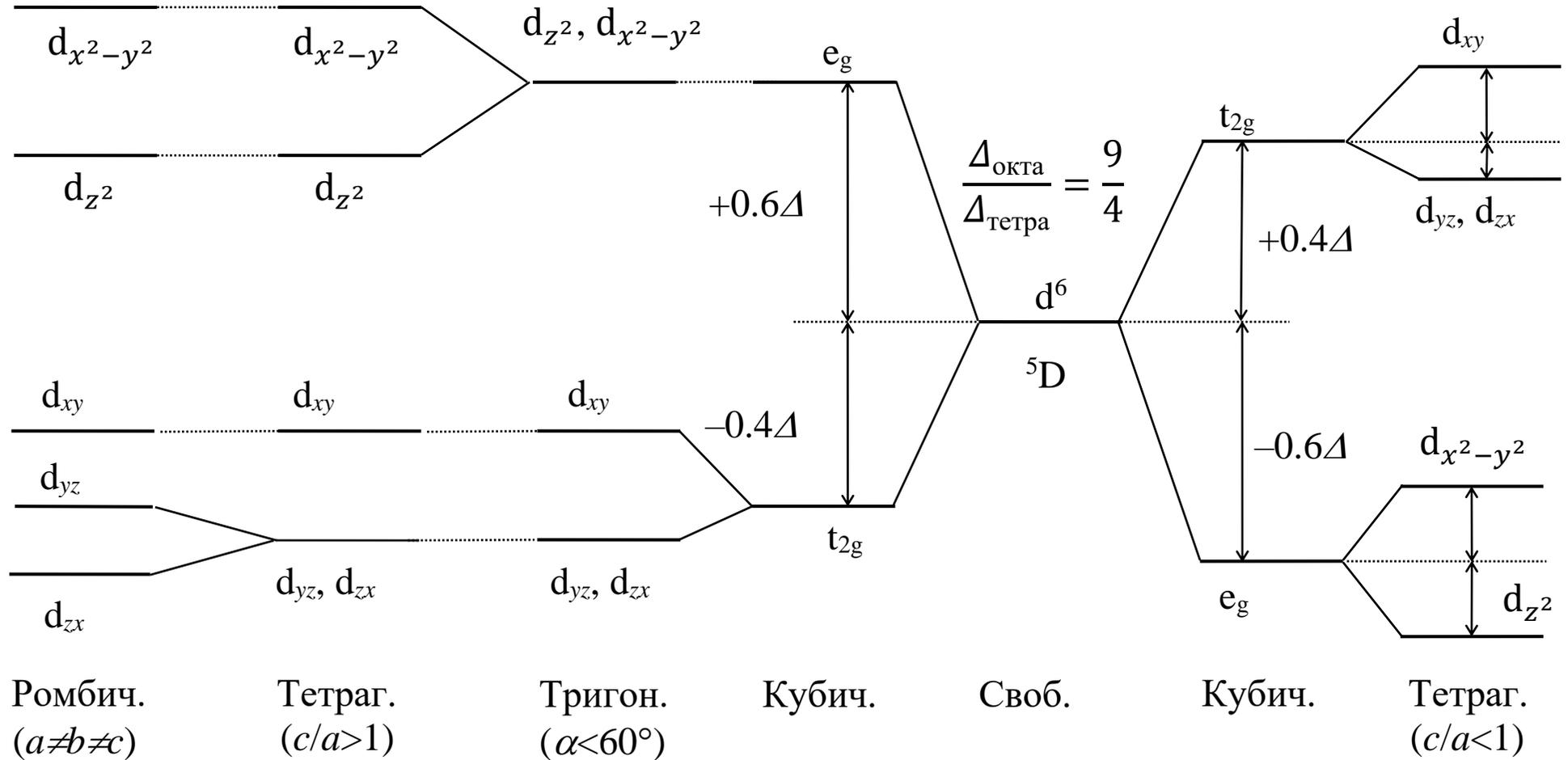
Рассмотрим качественно воздействие кристаллического поля на атомные d-орбитали в случае октаэдрического и тетраэдрического окружений **атома Fe**.

# §7. Источники неоднородного электрического поля

## 7.2. Валентные электроны

Октаэдрическое окружение

Тетраэдрическое окружение



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

## 7.2. Валентные электроны

При заполнении одноэлектронных уровней электронами при данной электр. конфигурации  $\tau$  (распределении электронов по оболочкам) можно воспользоваться правилами Хунда.

### 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)**. Терм – энергетический уровень, определяемый  $(\tau, L, S)$ .

2. В пределах данного терма наименьшая энергия мультиплета  $(^{2S+1}L_J; m_J)$  у оболочек, заполненных **менее чем наполовину**, при  $J = L - S$  ( $\lambda > 0$ ), а у оболочек, заполненных **более чем наполовину** – при  $J = L + S$  ( $\lambda < 0$ ). Мультиплет – энергетический уровень, определяемый  $(\tau, L, S, J)$ .

В случае многоэлектронных атомов необходимо учитывать соответствие **энергии кристаллического поля** (электрического поля окружающих ионов) и **энергии корреляционного взаимодействия электронов**.

**Корреляционное взаимодействие** – это не сферически симметричная часть электростатического взаимодействия (кулоновского отталкивания), зависящая от мгновенного расстояния между электронами, обладающими одинаковыми значениями квантовых чисел  $l$  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** – взаимодействию магнитных моментов, соответствующих спинам движущихся электронов, с магнитным полем, обусловленное орбитальным движением электронов.

$$H_{LS} = \lambda \overset{\wedge}{L} \cdot \overset{\wedge}{S}, \text{ где } \lambda \text{ – постоянная спин-орбитальной связи.}$$

## Немецкий физик Фридрих Хунд

(*Friedrich Hund*; 1896 – 1997)

Работы в области атомной физики.

Медаль имени Макса Планка (1943), медаль Котениуса (1971),  
медаль Гаусса – Вебера (1976).

В 1925 г. сформулировал эмпирические правила, регулирующие порядок заполнения атомных орбиталей электронами — **правила Хунда**.

В 1926 – 1927 гг. открыл и описал то, что позже стало известно как **туннельный эффект** (открытие которого обычно приписывают Джорджу (Георгию Антоновичу) Гамову – 1928 г.).

В 1931 г. ввёл представления о  **$\pi$ -электронах** и  **$\sigma$ -электронах**, о  **$\pi$ -связях** и  **$\sigma$ -связях** в молекулах (различные взаимные ориентации орбиталей взаимодействующих молекул).

В 1927 – 1933 гг. в ходе работы с Р. С. Малликенем сформулировал основной метод квантовой химии – **метод молекулярных орбиталей** – основанный на предположении, что внешние электроны молекулы, которые определяют многие из её важных свойств, находятся на орбиталях, принадлежащих молекуле в целом.



# Принцип Паули

## Швейцарский физик-теоретик Вольфганг Эрнст Паули

(*Wolfgang Ernst Pauli*; 1900 – 1958)

Работы в области физики элементарных частиц и квантовой механики. Лауреат Нобелевской премии по физике за 1945 г.:

"За открытие принципа запрета, названного его именем".

**Принцип запрета Паули** (один из фундаментальных принципов квантовой механики) – два и более тождественных фермиона (частиц с полуцелым спином, например, электрона или нуклона) не могут одновременно находиться в одном квантовом состоянии.

В 1925 г. открыл новое квантовое число (позднее названное **спином**) и сформулировал фундаментальный принцип запрета Паули, объяснивший строение электронных оболочек атомов.

Формулировка принципа Паули для электронов:

"Электронам многоэлектронного атома невозможно иметь одинаковый набор квантовых чисел:

$n$  (главное квантовое число),  $l$  (орбитальное квантовое число),  $m$  (магнитное квантовое число) и  $m_s$  (квантовое число проекции спина)".

Полное доказательство принципа Паули для фермионов было сделано им в 1940 г. в рамках квантовой теории поля.

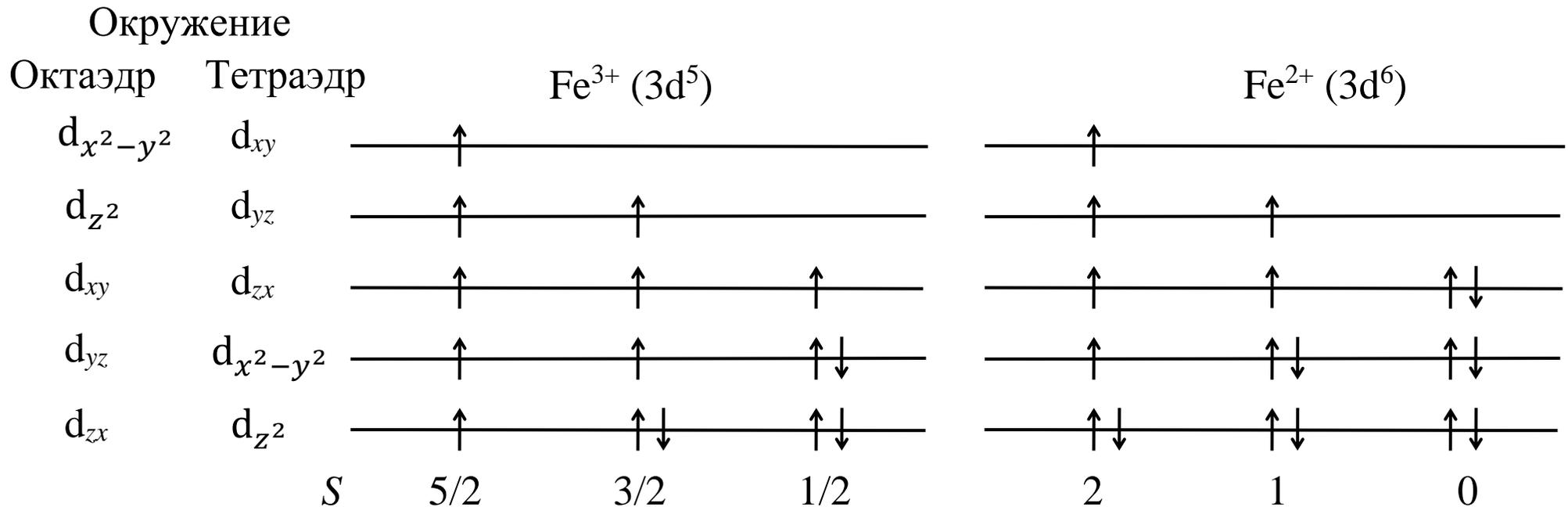


# §7. Источники неоднородного электрического поля

## 7.2. Валентные электроны

Если энергия кристаллического поля меньше энергии корреляционного взаимодействия, то электроны данной оболочки заполняют орбитали так, чтобы спин этой оболочки был максимальным, т.е. реализуется **высокоспиновое состояние**.

Если энергия кристаллического поля больше энергии корреляционного взаимодействия, то электроны данной оболочки заполняют орбитали так, чтобы спин данной оболочки был минимальным, т.е. реализуется **низкоспиновое состояние**.



Заполнение одноэлектронных полностью расщепленных энергетических уровней ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов с учетом различных спиновых состояний.

## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.2. Валентные электроны

В зависимости от соотношения энергий кристаллического поля и корреляционного взаимодействия 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 кубической.

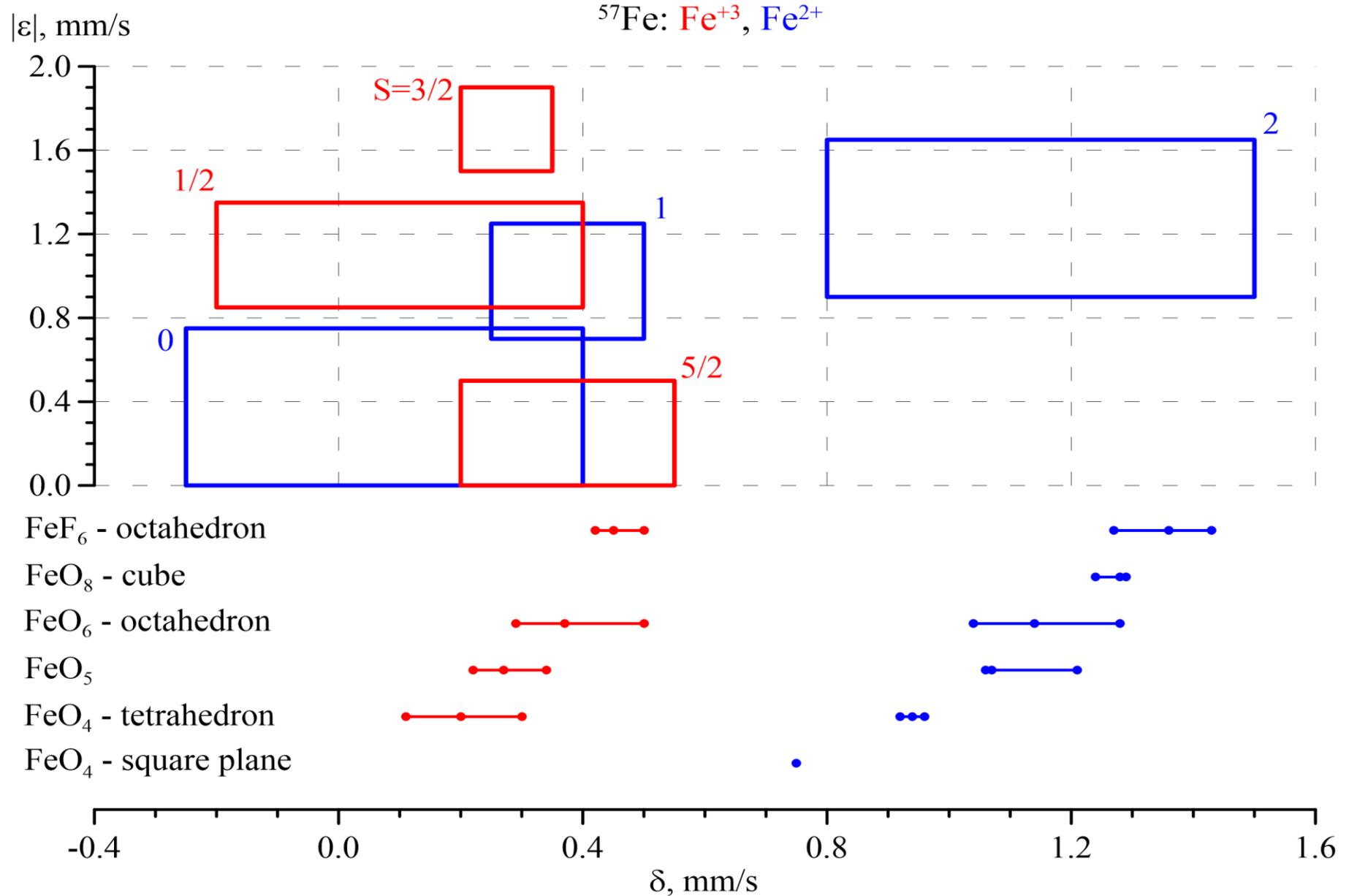
Структурное и спиновое состояния ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , влияя на заселенности различных орбиталей, в существенной мере определяют тензор ГЭП – величину и знак градиента электрического поля  $eq$  и параметр асимметрии  $\eta$ , а, следовательно, и квадрупольное смещение  $\varepsilon$  энергетических уровней ядра и компонент мессбауэровского спектра.

Обычно при том же кристаллическом поле (том же спиновом состоянии) по той или иной причине (изменение температуры, давления, состава) меняется степень ковалентности связей и заселенности различных орбиталей. Следовательно, **можно ожидать корреляций между сдвигом мессбауэровской линии  $\delta$  и квадрупольным смещением  $\varepsilon$  компонент спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .**

На рис. изображены области характерных значений  $\delta$  и  $\varepsilon$  для ионов железа, находящихся в различном окружении и разном спиновом состоянии.

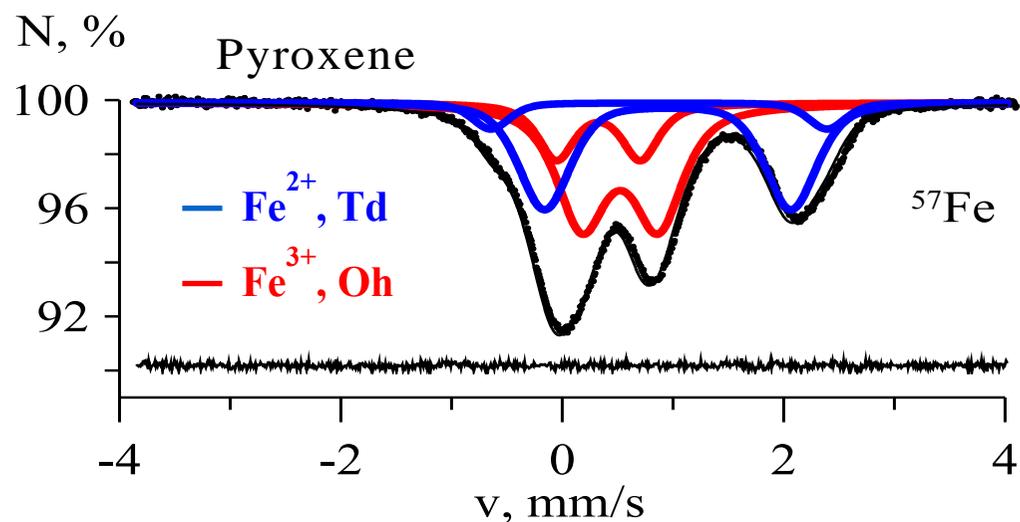
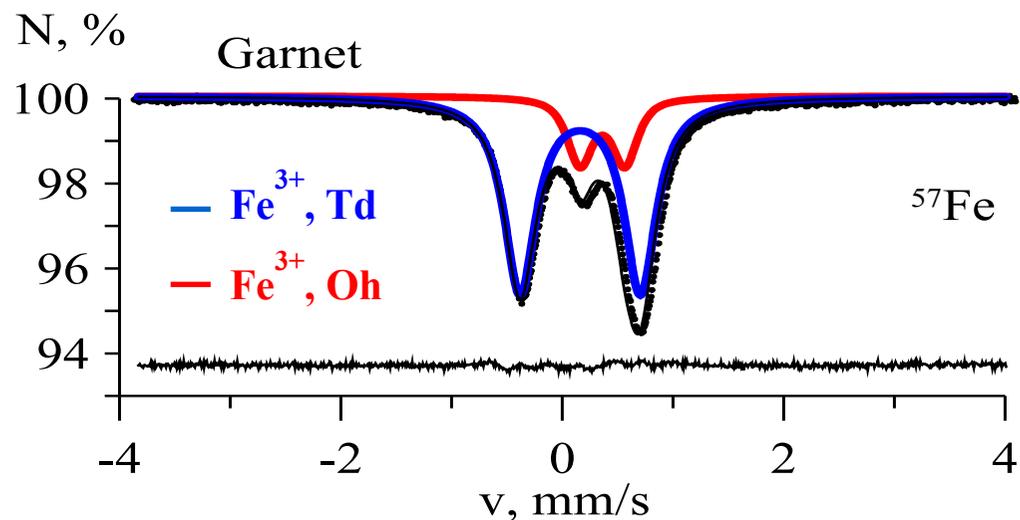
В отличие от решеточного вклада  $\varphi_{\alpha\beta}^{\text{lat}}$ , вклад от валентных электронов  $\varphi_{\alpha\beta}^{\text{val}}$ , как правило, существенно зависит от температуры (при  $k_{\text{B}}T \sim \Delta$ ). В этом случае имеет место температурная зависимость тензора ГЭП из-за изменения заселенностей различных орбиталей.

# Области характерных значений сдвига $\delta$ и квадрупольного смещения $\varepsilon$ для ядер $^{57}\text{Fe}$



## Сдвиг и квадрупольное смещение линии

Пример реальных экспериментальных спектров железосодержащих минералов – феррита-граната  $(R,R')_3(\text{Fe},T)_5\text{O}_{12}$  и цепочечного силиката – пироксена  $(\text{Fe},M)_2\text{Si}_2\text{O}_6$



# Градиент электрического поля

## Атом Sn

В случае атома олова  $\text{Sn}^{4+}$  ( $4d^{10}$ ) в тетраэдрическом окружении одинаковых атомов 4 эквивалентные  $5sp^3$ -гибридные ковалентные связи (например, в  $\text{SnCl}_4$ ) обеспечивают равные заселенности валентных состояний  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$  и градиент поля отсутствует.

Если атом  $\text{Sn}^{4+}$  имеет октаэдрическое окружение, то возникает, как правило, искажение симметрии этого окружения и неэквивалентность связей ( $\text{SnF}_4$ ), приводящая к возникновению квадрупольного взаимодействия.

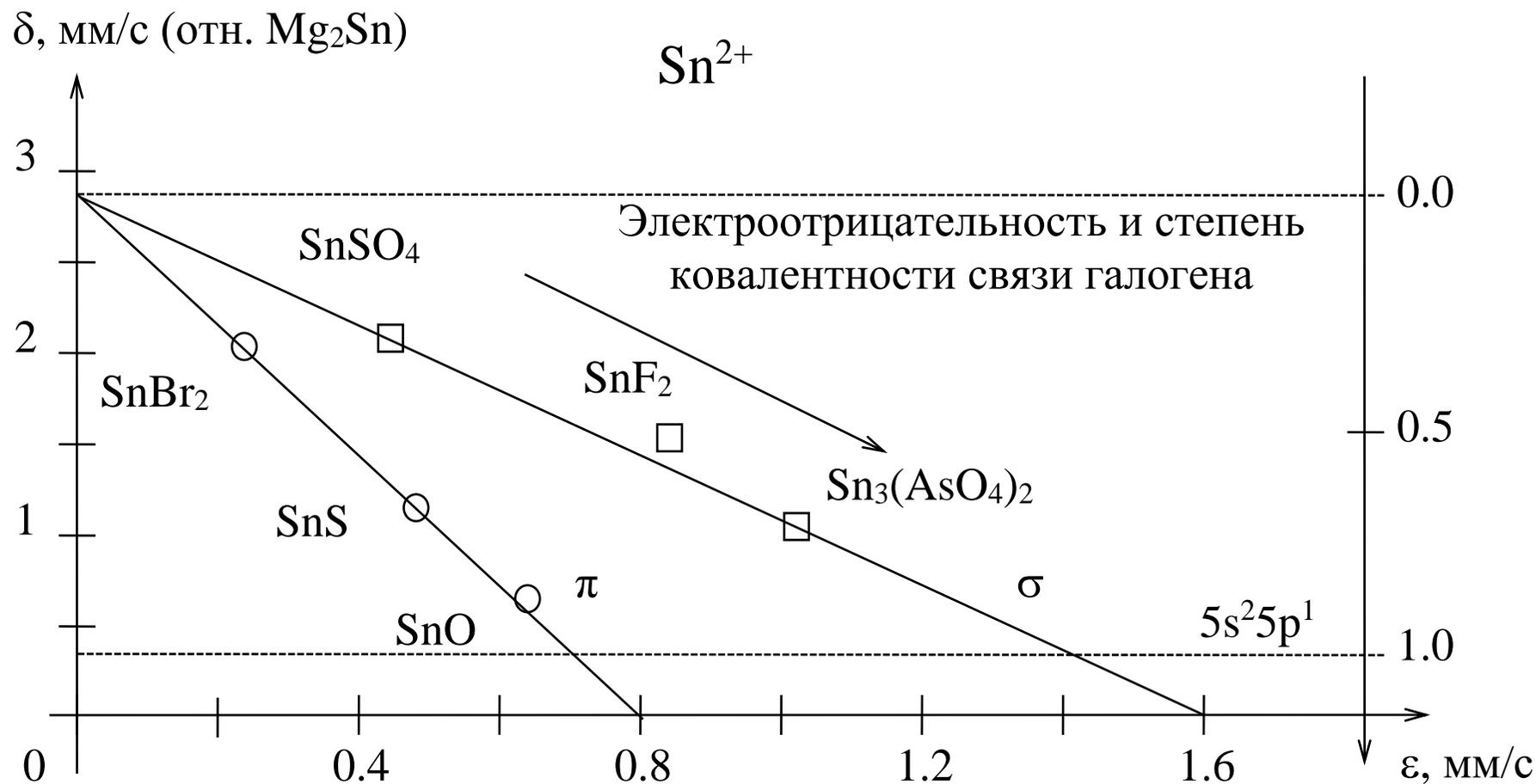
Если атом олова находится в двухвалентном состоянии  $\text{Sn}^{2+}$  ( $4d^{10}5s^2$ ), то, как правило, наблюдается квадрупольное расщепление спектра. При электронной конфигурации  $5s^25p^2$  два  $p$ -электрона образуют направленные связи. Кроме того, в этих соединениях может иметь место гибридизация с вакантной  $p$ -орбиталью. Во всех этих случаях возникают несбалансированные  $p$ -электроны, создающие градиент поля на ядре.

С увеличением электроотрицательности галогена  $\Gamma$  (степени ковалентности связи) происходит усиление  $p$ -характера связи и ослабление ее  $s$ -характера, а также усиление экранировки  $5s$ -электронов со стороны  $5p$ -электронов. В результате ГЭП на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{Sn}\Gamma_2$  ( $\text{Sn}^{2+}$ ) увеличивается, а изомерный сдвиг уменьшается.

Существование двух групп соединений атомов  $\text{Sn}^{2+}$ , которые при одном и том же значении сдвига (одном и том же эффективном числе  $p$ -электронов) имеют разные значения квадрупольного смещения, объясняется наличием различного типа связей:  $\sigma$ -связи ( $p_z$ -компонента атомной орбитали) и  $\pi$ -связи ( $p_x$ - и  $p_y$ -компоненты).

# Градиент электрического поля

## Атом Sn



Взаимосвязь сдвига мессбауровской линии  $\delta$  и квадрупольного смещения  $\epsilon$  в соединениях двухвалентного олова.

## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.3. Электроны проводимости

Электроны проводимости, описываемые простыми плоскими волнами, не дают вклада в ГЭП. В реальных системах волновые функции электронов проводимости заметно отличаются от плоских волн, особенно в области ядра, где они поляризованы неоднородным электрическим полем локализованных зарядов ионных остовов и 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.**

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.

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.

## §7. Источники неоднородного электрического поля

### 7.3. Электроны проводимости

Суммарный вклад от электронов проводимости и валентных электронов атома – **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**  $(1 - \gamma_{\infty})eq_{lat}$ :

$$eq' \equiv eq_{el} = eq - (1 - \gamma_{\infty})eq_{lat}.$$

Электронный вклад  $eq_{el}$  для металлических матриц во всех случаях оказывается противоположного по отношению к решеточному вкладу знака.

Корреляция электронного  $eq' \equiv eq_{el}$  и решеточного (ионного)  $(1 - \gamma_{\infty})eq_{lat}$  вкладов в градиент электрического поля для металлических матриц.

