

# Материалы ко второй лекции

# **Электромагнитные моменты атомных ядер**

## **Электрический квадрупольный момент ядра**

**Электрический квадрупольный момент ядра**  $eQ$  ( $Q$  – в единицах заряда протона  $e > 0$ ) определяет взаимодействие ядра с внешним неоднородным электрическим полем. Непосредственно связан с отклонением формы ядра от сферически симметричной формы. Положительный квадрупольный момент означает, что ядро имеет форму вытянутого эллипсоида вращения, отрицательный – форму сплюснутого эллипсоида вращения.

Квадрупольный электрический момент  $Q$  от ядра к ядру меняется в пределах:

$$-0.15 \div +15 \text{ барн} (1 \text{ барн} = 10^{-28} \text{ м}^2).$$

$eQ \neq 0$  только у ядер со спином  $J \geq 1$ .

## **Магнитный дипольный момент ядра**

**Магнитный дипольный момент** (в системе единиц измерения SI) определяет взаимодействие ядра с внешним магнитным полем:  $\mu = g\mu_n J$ , где  $g \equiv \frac{\mu/\mu_n}{J}$  – **g-фактор**, или

**ядерное гиромагнитное отношение**,  $\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_p} \cong 5.05 \cdot 10^{-27}$  Дж/Тл – **ядерный магнетон**,

$m_p$  – масса протона,  $J$  – спин ядра.  $\mu \neq 0$  только у ядер с  $J \geq 1/2$ .

# **Сверхтонкие взаимодействия и параметры мессбауэровского спектра**

**Сверхтонкие взаимодействия** – 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 величин: характеристикой ядра и характеристикой электромагнитного поля в области расположения ядра или окружения ядра, создающего это поле:

- электрическое монопольное –  $eZ, \langle r^2 \rangle \Leftrightarrow \rho(0),$
- электрическое квадрупольное –  $eQ \Leftrightarrow eq, \eta,$
- магнитное дипольное –  $\mu \Leftrightarrow H_n.$

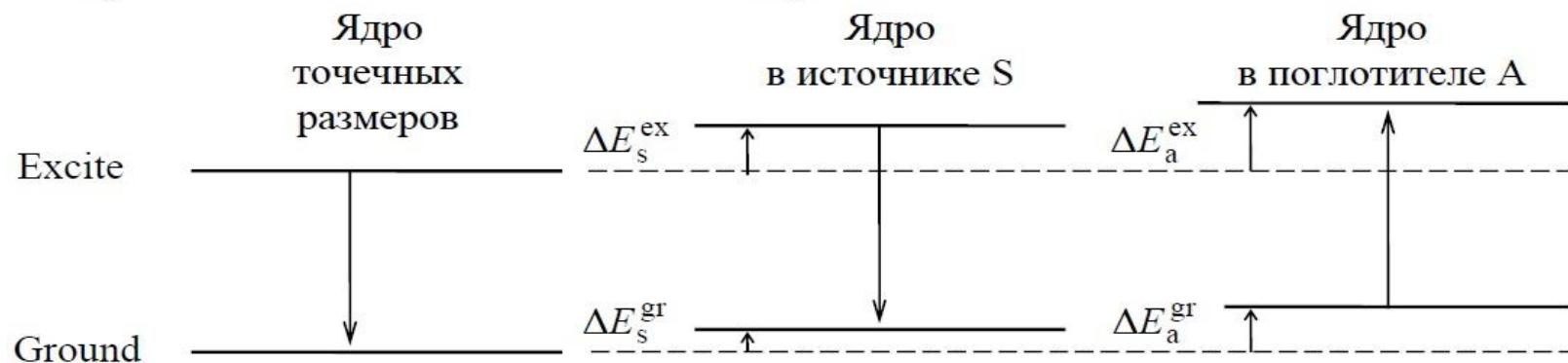
## Электрическое монопольное взаимодействие и сдвиг мессбауэровской линии

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

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

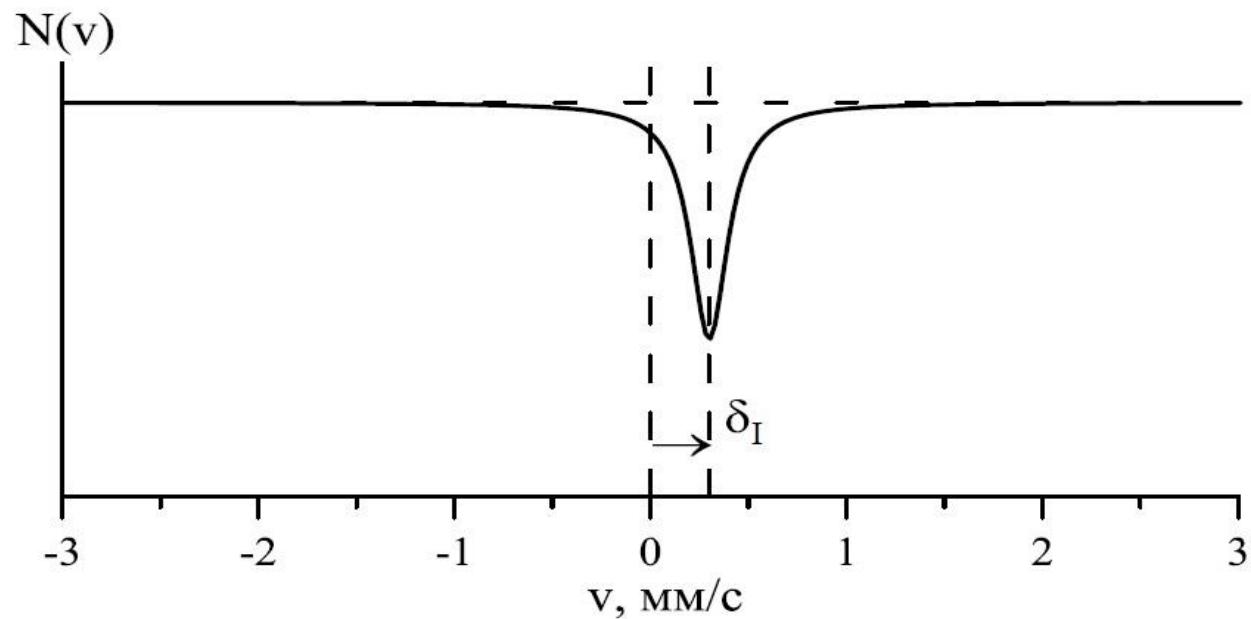
В основном и в возбужденном состояниях размеры ядра отличаются, а при переходе от источника к поглотителю меняется электронная плотность в области расположения ядра, то будет наблюдаться **изомерный** сдвиг мессбауэровской линии (см. рис.):

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



Смещение энергетических уровней протяженного ядра в случае сверхтонкого  
электростатического взаимодействия

## **Электрическое монопольное взаимодействие и сдвиг мессбауэровской линии**

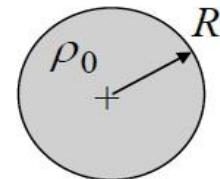


Сдвиг мессбауэровской линии в случае сверхтонкого электростатического взаимодействия

## Электрическое монопольное взаимодействие и сдвиг мессбауэровской линии

Если ввести в рассмотрение **эффективный радиус ядра**  $R$  – радиус сферы с равномерно распределенным внутри нее зарядом ядра  $Ze$  объемной плотностью  $\rho_0$ , то для среднего значения квадрата радиуса ядра  $\langle r^2 \rangle$  получим:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_0^R \rho_0 r^2 4\pi r^2 dr}{Ze} = \frac{4}{5} \cdot \frac{\pi \rho_0 R^5}{Ze} = \frac{3}{5} R^2.$$



И для изомерного сдвига  $\delta_I$  будем иметь:

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

Если учесть, что относительное изменение радиуса ядра при мессбауэровском  $\gamma$ -переходе мало, то изомерный (химический) сдвиг  $\delta_I$  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  $\frac{\Delta R}{R}$  – относительное изменение эффективного радиуса ядра,  $\alpha$  – так называемая **калибровочная константа** для данного мессбауэровского изотопа.

## Электрическое монопольное взаимодействие и сдвиг мессбауэровской линии

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

$$\alpha_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0.529 \text{ \AA} - \text{Боровский радиус.}$$

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

Увеличение электронной плотности в области расположения мессбауэровского ядра в поглотителе приводит к отрицательному сдвигу мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  и положительному сдвигу спектра ядер  $^{119}\text{Sn}$ .

Изомерный сдвиг определяется произведением калибровочной константы  $\alpha$ , которая является характеристикой ядра, зависящей от энергии перехода  $E_0$ , заряда  $Ze$ , эффективных радиусов ядра в основном и возбужденном состояниях и характеристикой окружения ядра, создающего электрическое поле – разности электронных плотностей в области расположения мессбауэровских ядер в поглотителе и источнике.

Заметим, что **вероятность** таких процессов, как **электронный захват 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.

## Описание электронной конфигурации. Многоэлектронный атом

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

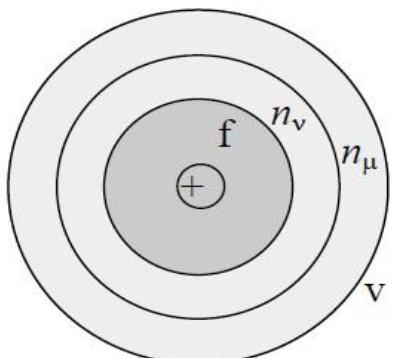
$$E_{nl} = -Rhc \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} = -Rhc \frac{(Z - \sigma_{nl})^2}{n^2},$$

где  $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma_{nl}$  – **эффективный заряд**,  $\sigma_{nl}$  – **постоянная экранирования**, приближенно учитывающая взаимодействие между электронами. Таким образом, электроны с различными наборами квантовых чисел  $n$  и  $l$  по-разному экранируются от положительно заряженного ядра.

Постоянная экранирования возрастает (и энергия тоже, становясь менее отрицательной) с увеличением  $n$ , а при данном  $n$  – с увеличением  $l$ . Это происходит, поскольку при увеличении  $n$  электрон находится дальше от ядра и большее число электронов экранирует от него ядро, а при данном  $n$  увеличение  $l$  приводит к проникновению в близкие к ядру области, которые уже плотно заняты внутренними оболочками.

## Феноменологический подход

Поскольку плотность электронов на ядре, а значит и сдвиг мессбауэровской линии  $\delta_I$ , однозначно связана с электронной конфигурацией иона, можно записать феноменологическое уравнение их взаимосвязи.



Полагая, что **плотность электронов на ядре** является функцией **числа электронов**  $n_v$  и  $n_\mu$  на **валентных** ( $v$  и  $\mu$ ) оболочках атома и складывается из электронной плотности, обусловленной **внутренними**  $\rho^f$  (остовом) и **валентными**  $\rho^v$  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 по изменению чисел электронов на валентных оболочках относительно какой-то совокупности значений  $n_{v0}$  и  $n_{\mu0}$ , получим:

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

## Феноменологический подход

Проанализируем результат разложения:

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

Первый член в разложении является электронной плотностью в области расположения ядра при конкретном числе валентных электронов  $n_{v0}$  и  $n_{\mu0}$ .

Второй и третий можно интерпретировать, как вклады от **экранирования электронного остова** дополнительными электронами  $\delta n_v$  и  $\delta n_\mu$  на валентных оболочках.

Следующие два – как **прямые вклады** от изменения числа валентных электронов  $\delta n_v$  и  $\delta n_\mu$ .

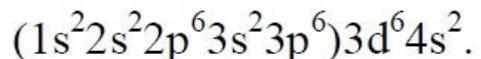
Шестой член – как **экранирование прямого вклада** дополнительных электронов с одной из валентных оболочек дополнительными электронами с другой валентной оболочки.

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

Вкладами от экранирования дополнительными валентными электронами результата экранирования электронного остова этими же электронами можно пренебречь.

## Феноменологический подход

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



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

Изменение электронной плотности на ядре  $^{57}\text{Fe}$  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  $\delta n_{4s} = n_{4s}$  ( $A^v > 0$ ).

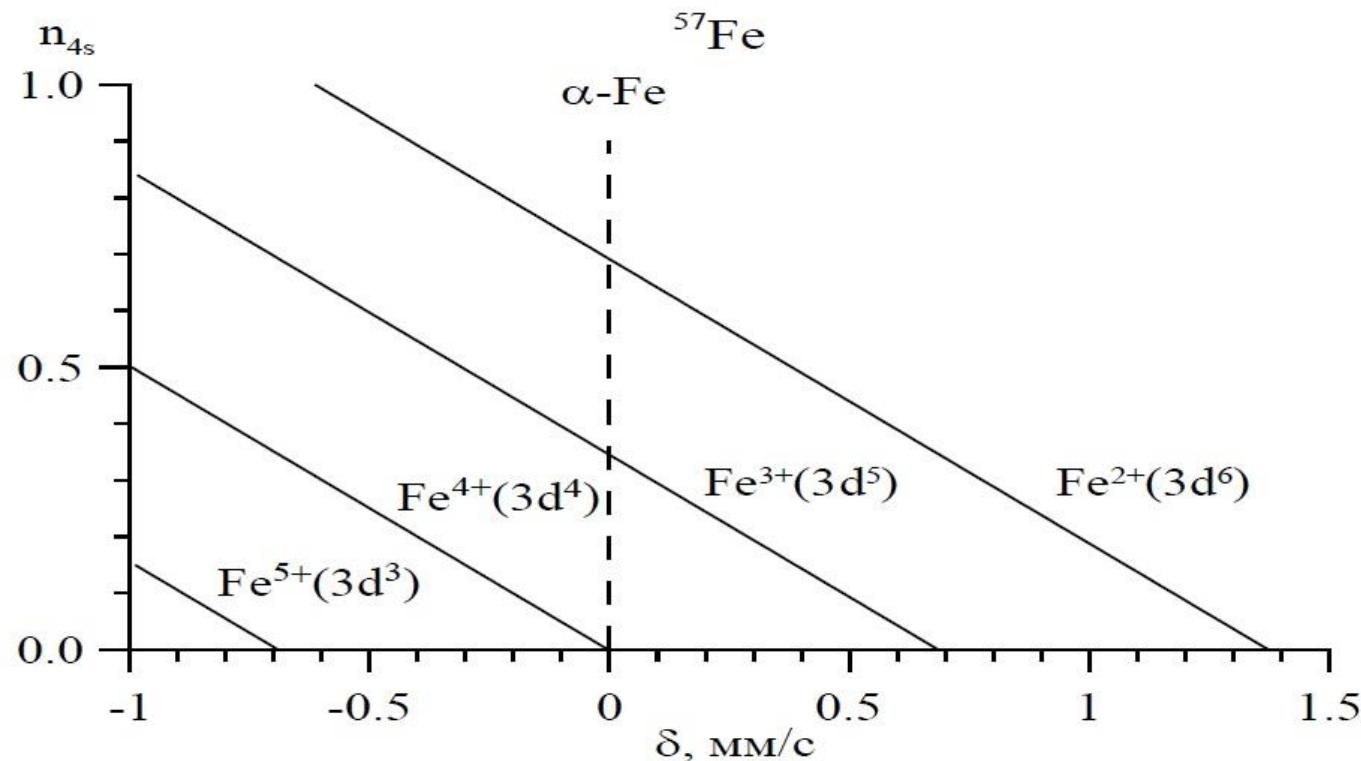
Основываясь на результатах расчета электронной плотности и экспериментальных данных для различных валентных состояний атомов железа, для изомерного сдвига относительно  $\alpha\text{-Fe}$  можно получить:

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

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

## Феноменологический подход

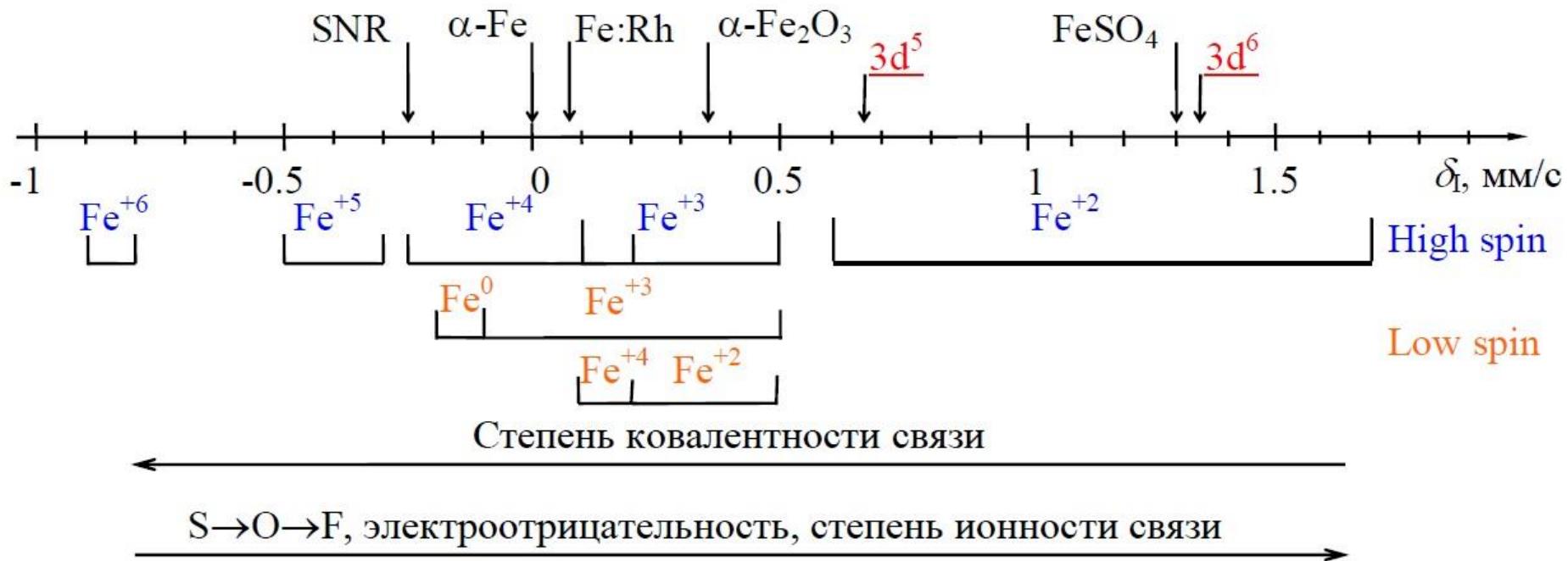
Относительно  $\alpha$ -Fe:  $\delta_I = 0.685 + 0.688(n_{3d} - 5) - 1.987n_{4s}$  (мм/с).



Взаимосвязь сдвига мессбауэровской линии ядер  $^{57}\text{Fe}$  с числом 3d- и 4s-электронов

## Феноменологический подход

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



Характерные области значений сдвигов мессбауэровской линии ядер  $^{57}\text{Fe}$   
для различных валентных и спиновых состояний

## **Феноменологический подход**

Анализ существующих экспериментальных данных об изомерных сдвигах  $\delta_I$  мессбауэровской линии для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в ионно-ковалентных соединениях показывает, что наблюдается:

- 1) систематическое уменьшение сдвига  $\delta_I$  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, плотность электронов на анионе F растет, а на катионе Fe падает, изомерный сдвиг для ядер  $^{57}\text{Fe}$  растет;
  - при переходе от O к S – электроотрицательность падает, плотность электронов на анионе S падает, а на катионе Fe растет, изомерный сдвиг для ядер  $^{57}\text{Fe}$  падает;
- 4) в основном изомерный сдвиг растет при увеличении длины связи железо – лиганд (растет степень ионности связи, при больших расстояниях – отдельные ионы железа и лиганда).

## Феноменологический подход

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

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

где  $\rho(5s^0 5p^0)$  – плотность, создаваемая остовом без валентных электронов –  $\delta n_{5s} = n_{5s}$  и  $\delta n_{5p} = n_{5p}$ , соответствующим иону  $\text{Sn}^{4+}$ ;

$A^f$  – результат антиэкранирования внутренних электронов одним  $5s$ -электроном (из-за сжатия электронных облаков  $1s$ -,  $2s$ -,  $3s$ - и  $4s$ -электронов) ( $A^f > 0$ );

$A_1^v$  – зарядовая плотность, создаваемая непосредственно одним  $5s$ -электроном ( $A_1^v > 0$ );

$A_2^v$  – результат экранирования  $5s$ -электрона одним  $5p$ -электроном ( $A_2^v < 0$ );

$A_3^v$  – результат самоэкранирования  $5s$ -электрона ( $A_3^v < 0$ ).

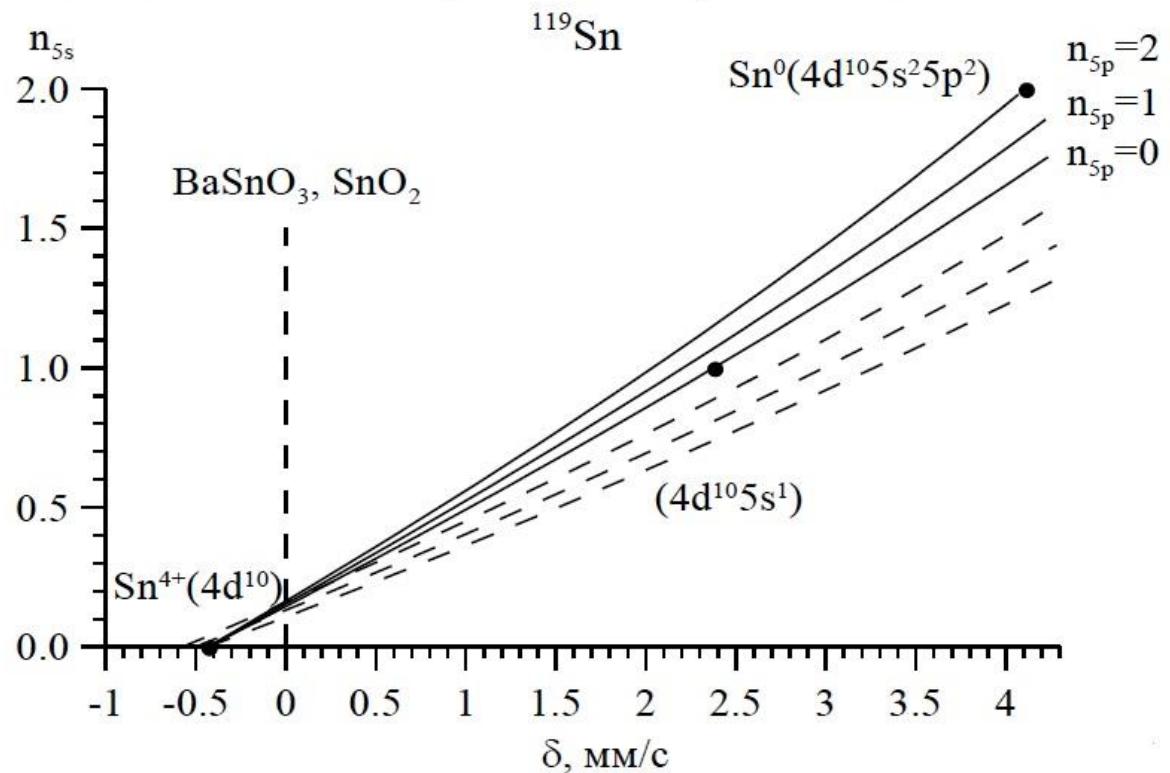
## Феноменологический подход

Используя результаты теоретических вычислений изменения зарядовой плотности на ядре и экспериментальных данных для ионных соединений, было получено калибровочное уравнение для изомерного сдвига относительно источника  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{BaSnO}_3$ :

$$\delta_I = \delta_0 + \alpha_{\text{Sn}} \left( A^f n_{5s} + A_1^V n_{5s} + A_2^V n_{5s} n_{5p} + A_3^V n_{5s}^2 \right) = -0.433 + 3.01 \cdot n_{5s} - 0.17 \cdot n_{5s} n_{5p} - 0.20 \cdot n_{5s}^2.$$

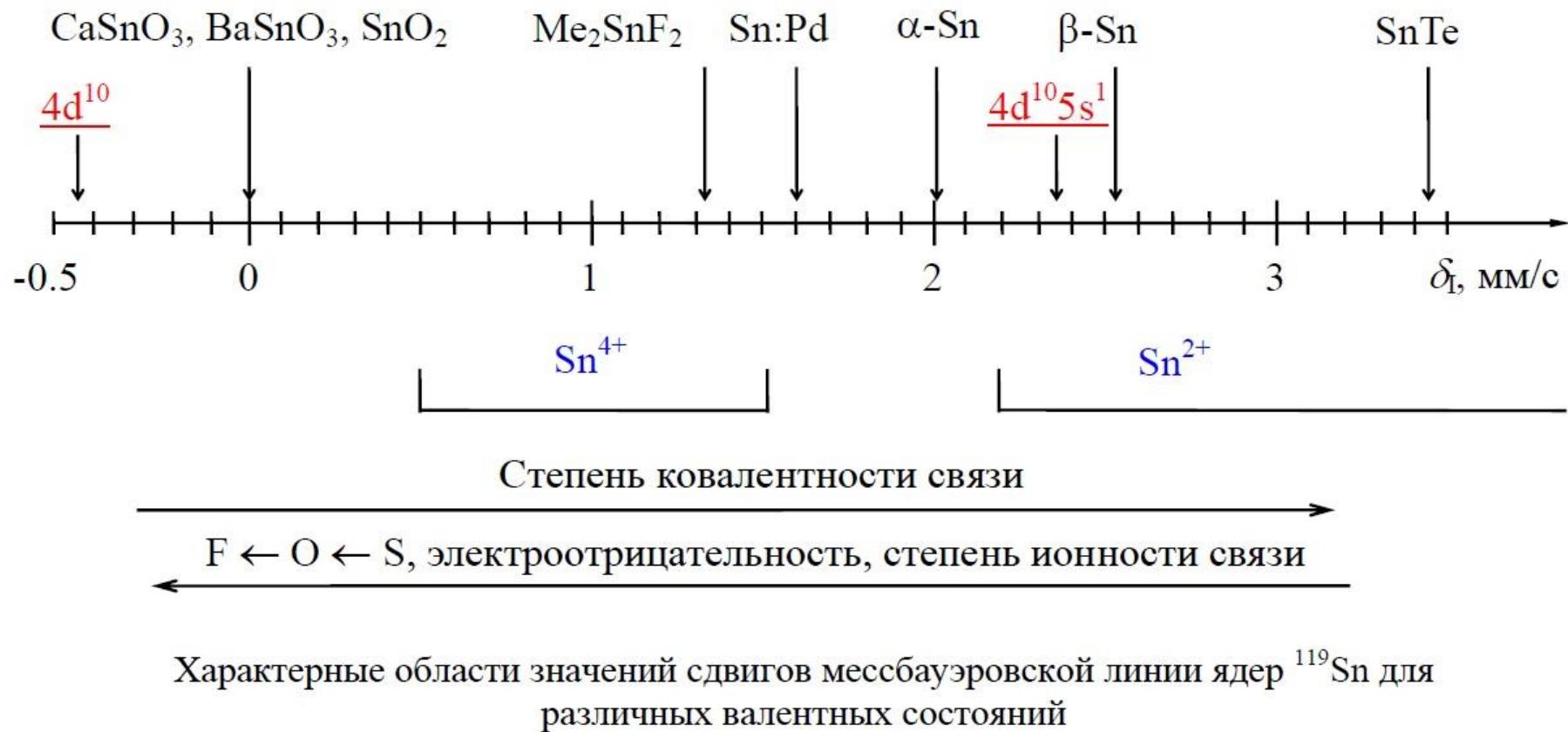
По другим литературным данным:  $\Delta\delta_I = 4.08 \cdot n_{5s} - 0.07 \cdot n_{5p} - 0.21 \cdot n_{5s} n_{5p} - 0.38 \cdot n_{5s}^2$ .

Взаимосвязь сдвига мессбауэровской линии ядер  $^{119}\text{Sn}$  с числом 5s- и 5p-электронов



## Феноменологический подход

Относительно  $\text{BaSnO}_3$ :  $\delta_I = -0.433 + 3.01 \cdot n_{5s} - 0.17 \cdot n_{5s}n_{5p} - 0.20 \cdot n_{5s}^2$  (мм/с).



## Феноменологический подход

В случае четырехвалентного атома олова  $\text{Sn}^{4+}$  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  $5s5p^3$ .

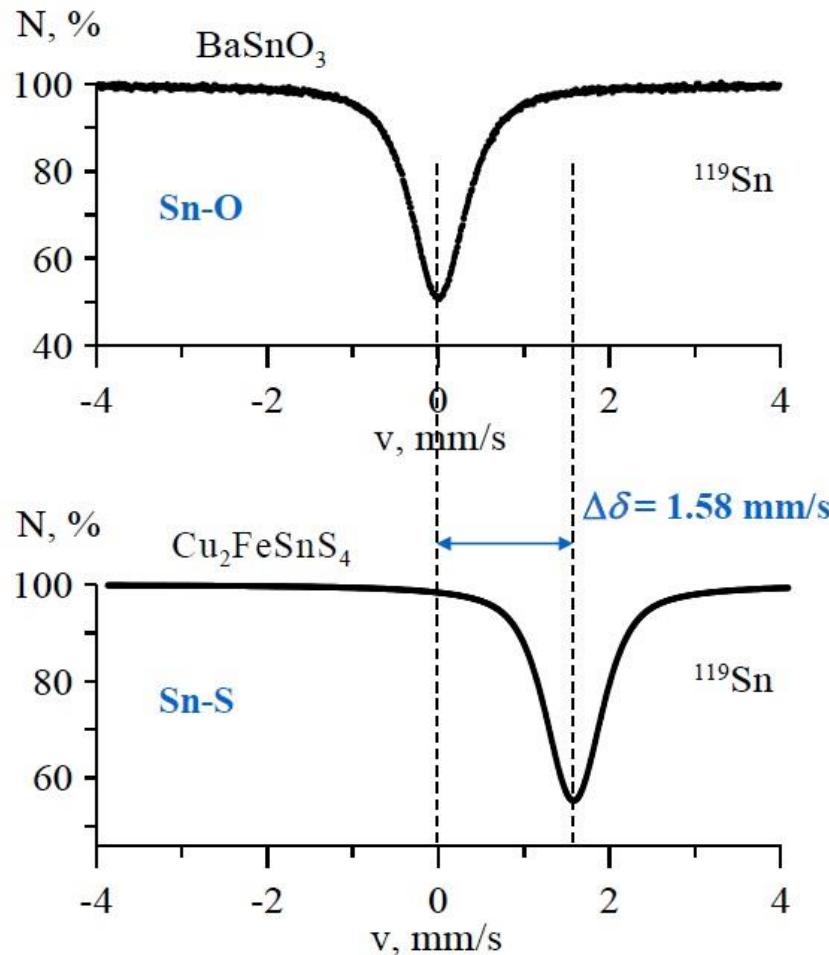
Образуются гибридные волновые функции, которые являются линейными комбинациями атомных одноэлектронных функций – орбиталей.

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

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

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

## Примеры реальных экспериментальных спектров



## **Итоги**

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

## Электрическое квадрупольное взаимодействие и квадрупольное смещение компонент спектра

---

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

В собственных осях (X, Y, Z), связанных с кристаллом:  $\varphi_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \varphi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varphi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{zz} \end{pmatrix}$ .

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

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

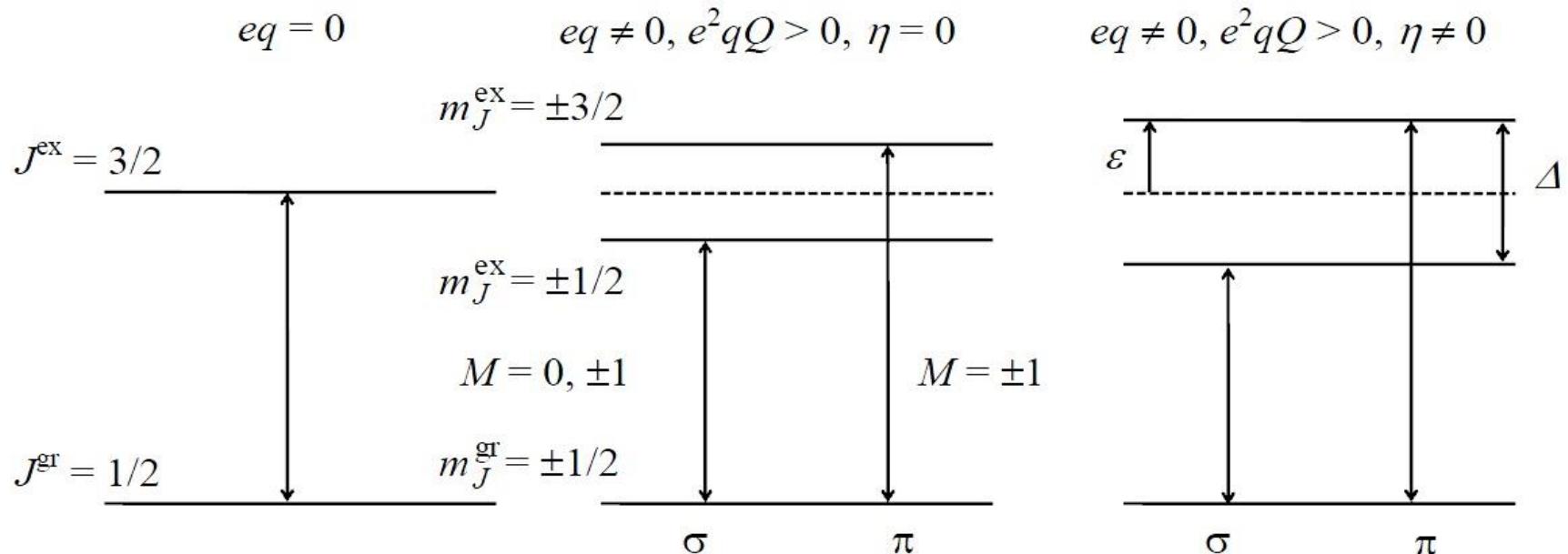
Для зарядов, имеющих нулевую зарядовую плотность в области расположения ядра, тензор ГЭП в соответствии с уравнением Лапласа имеет нулевой след:  $\varphi_{xx} + \varphi_{yy} + \varphi_{zz} = 0$ .

Тензор ГЭП определяется ориентацией собственных осей (X, Y, Z), а также **градиентом электрического поля**  $eq = \varphi_{zz}$  и **параметром асимметрии**  $\eta \equiv \frac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}}$ .

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

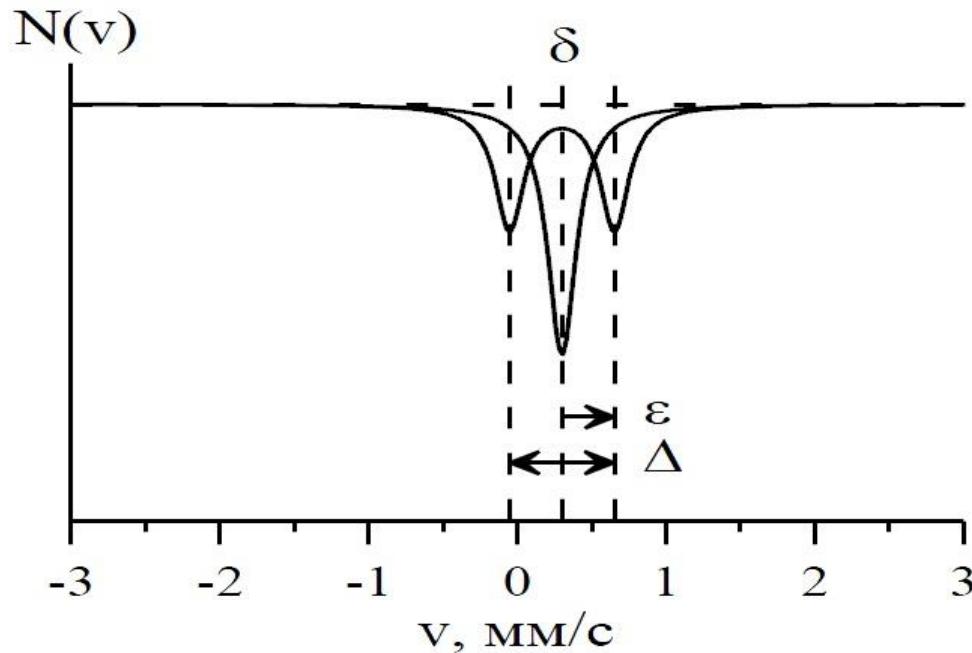
# Сверхтонкая структура ядерных уровней и мессбауэровский спектр

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



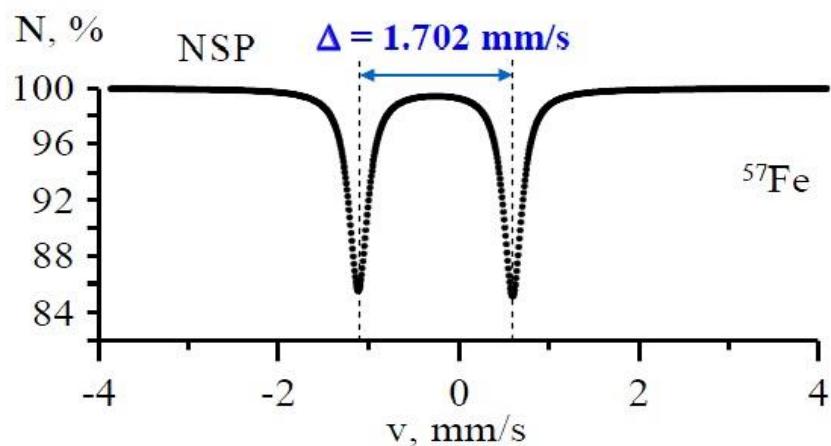
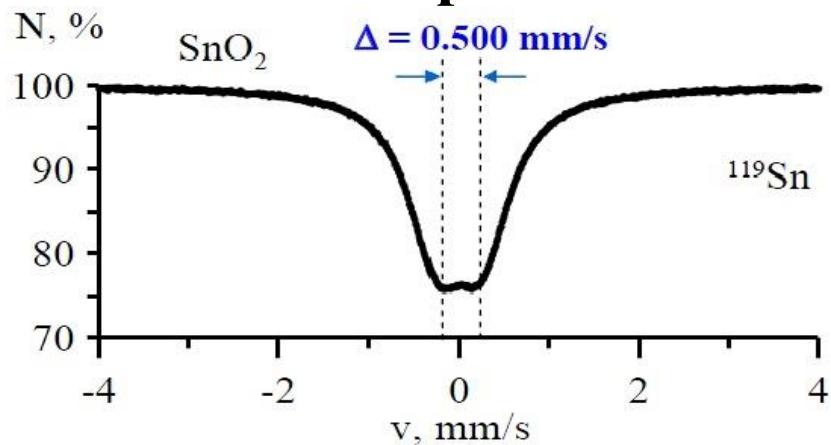
Расщепление ядерных уровней в неоднородном электрическом поле и  
межуровневые переходы для ядер  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$

# Сверхтонкая структура ядерных уровней и мессбауэровский спектр.

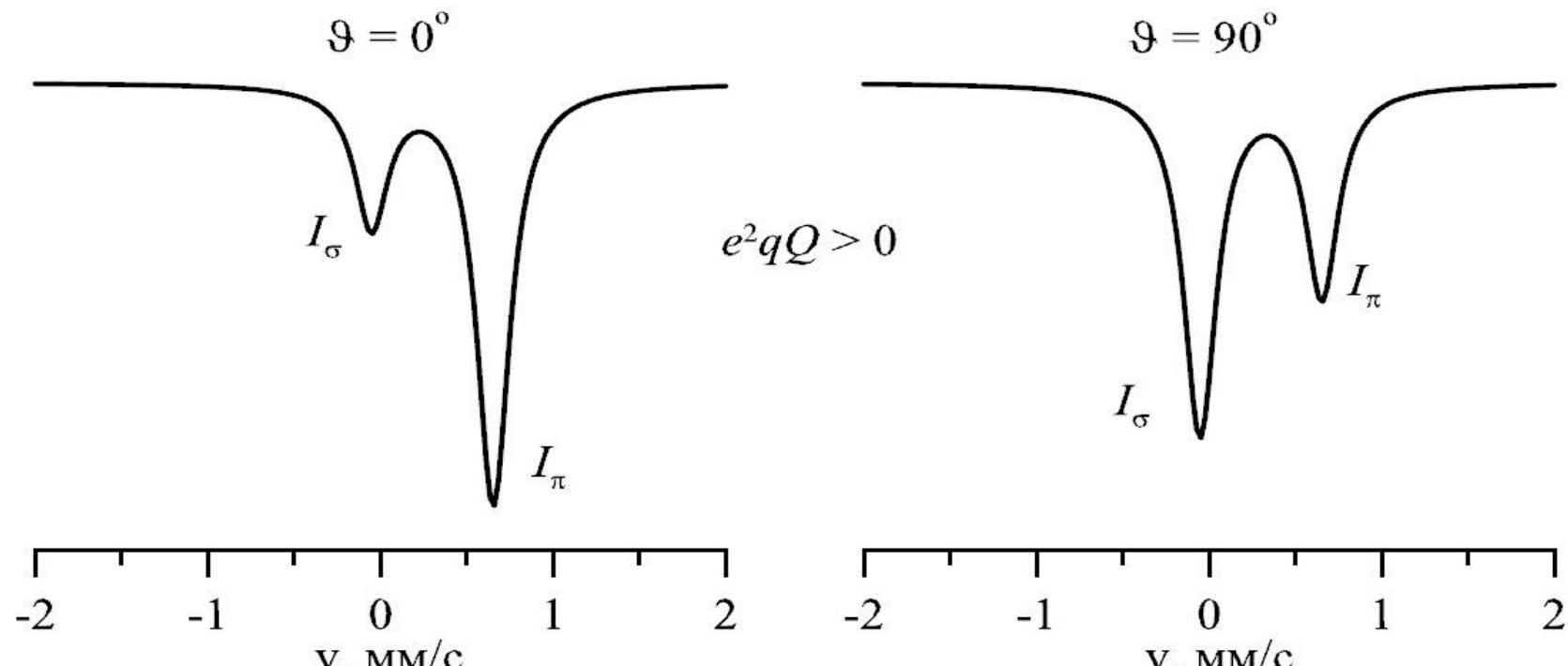


Синглет и **квадрупольный дублет** в мессбауэровском спектре ядер  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ;  
 $\delta$  – сдвиг,  $\varepsilon$  – **квадрупольное смещение** и  
 $\Delta = 2 |\varepsilon|$  – квадрупольное расщепление мессбауэровской линии

## Сверхтонкая структура ядерных уровней. Пример реальных экспериментальных спектров



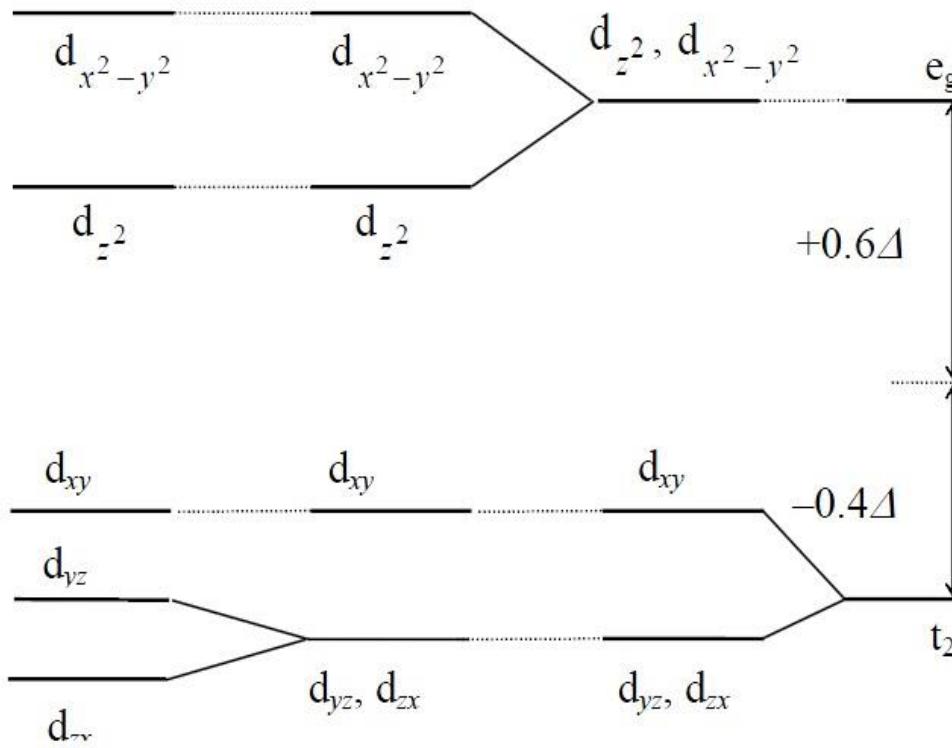
## Сверхтонкое электрическое квадрупольное взаимодействие. Интенсивности ядерных переходов



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

# Валентные электроны

Октаэдрическое окружение



Ромбич.

Тетраг.  
( $c/a > 1$ )

Тригон.  
( $\alpha < 60^\circ$ )

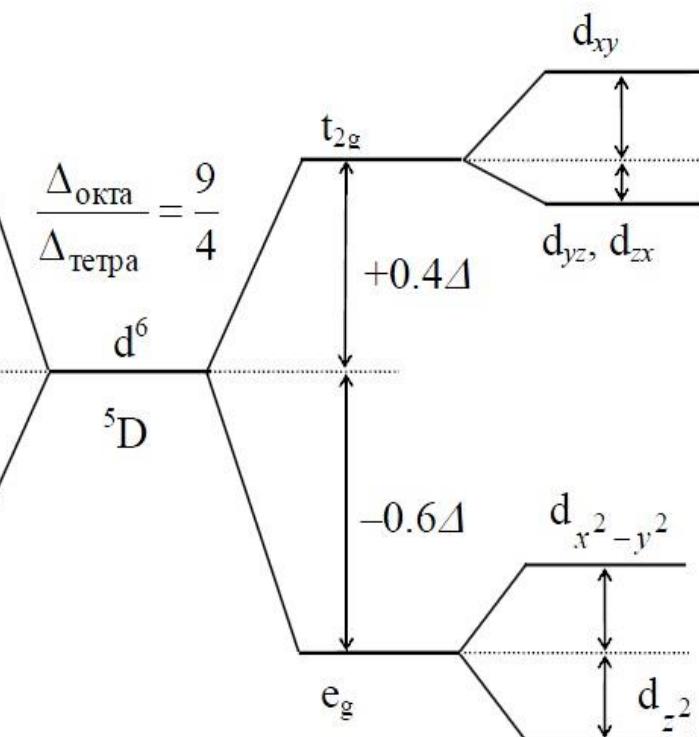
Кубич.

Своб.

Кубич.

Тетраг.  
( $c/a < 1$ )

Тетраэдрическое окружение



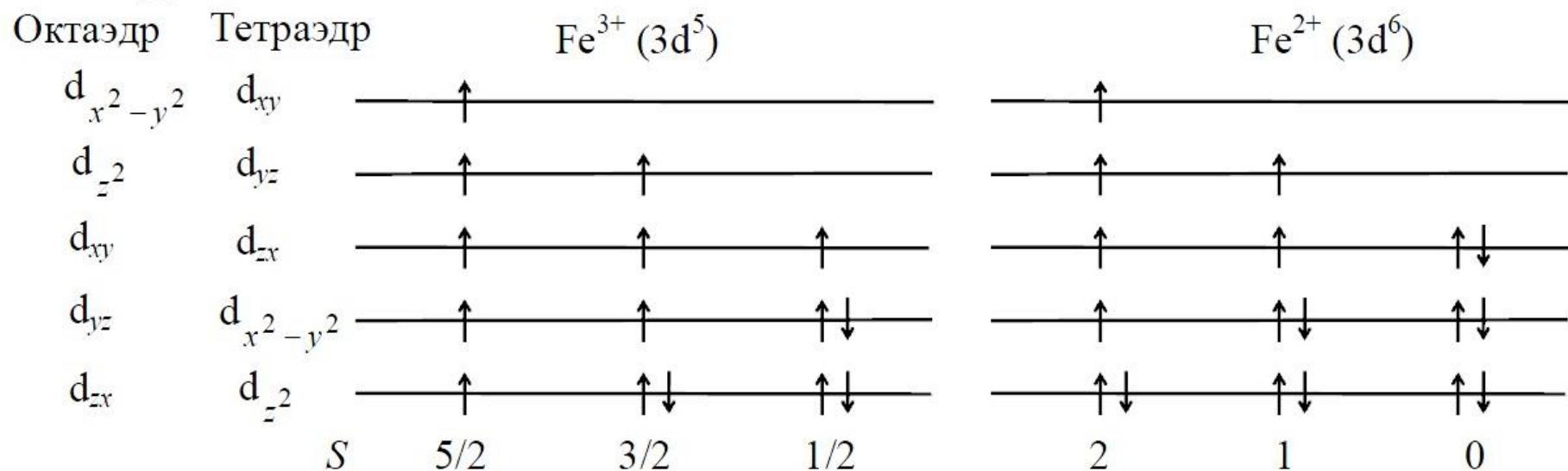
Расщепление уровня одного  $d$ -электрона в кристаллических полях различной симметрии

# 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**.

## Окружение



## Заполнение одноэлектронных полностью расщепленных энергетических уровней ионов $\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{2+}$ в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов с учетом различных спиновых состояний

## Валентные электроны

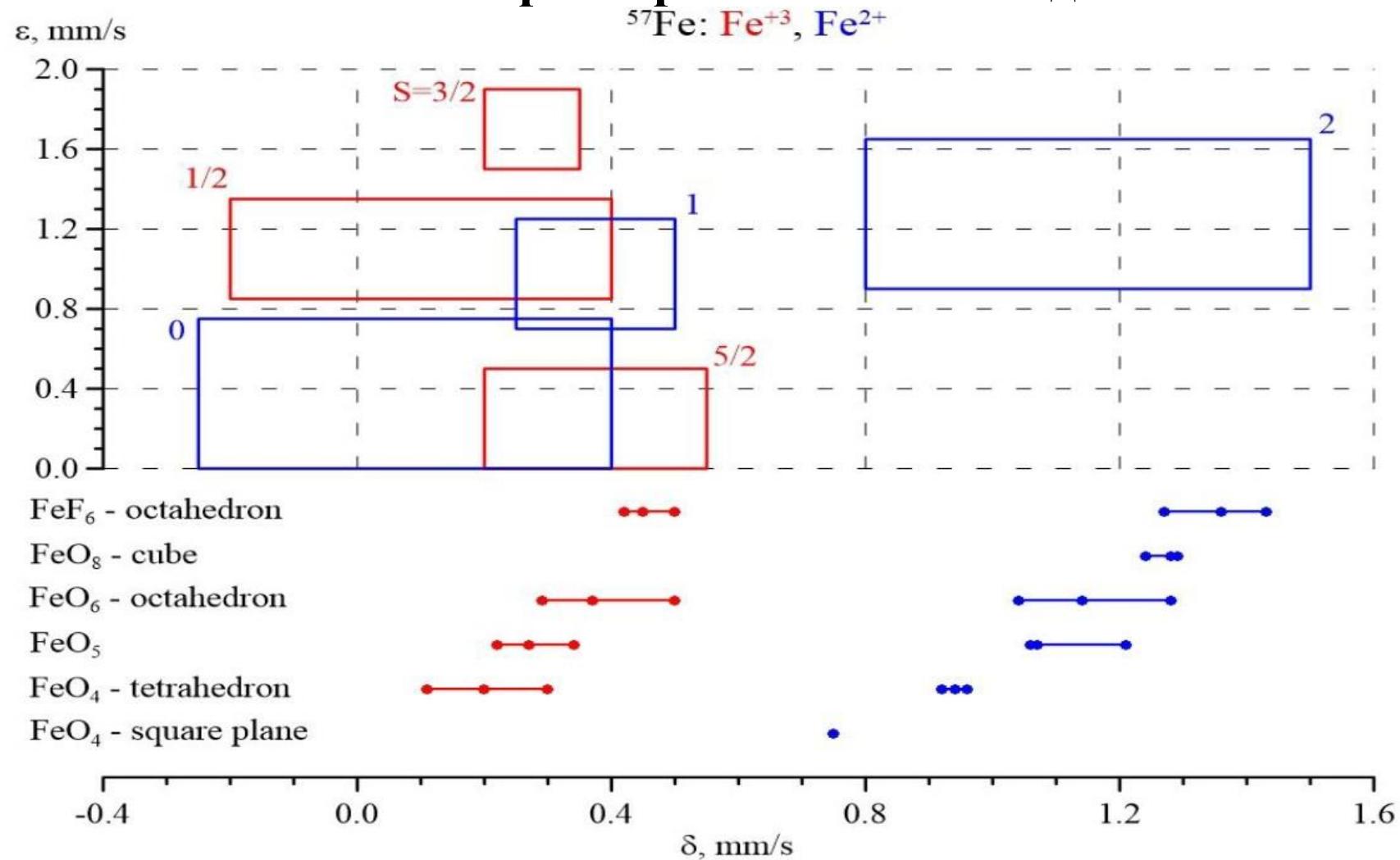
В зависимости от соотношения энергий кристаллического поля и корреляционного взаимодействия будет в общем случае различным заполнение свободных орбиталей, а значит, будет и различным тензор градиента электрического поля в области расположения ядра в случае симметрии ближайшего окружения ниже кубического.

Структурное и спиновое состояния ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  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 (тот же спиновом состоянии) меняется степень ковалентности связей. 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 характерные области значений  $\delta$  и  $\varepsilon$  для ионов железа, находящихся в различном окружении и разном спиновом состоянии.

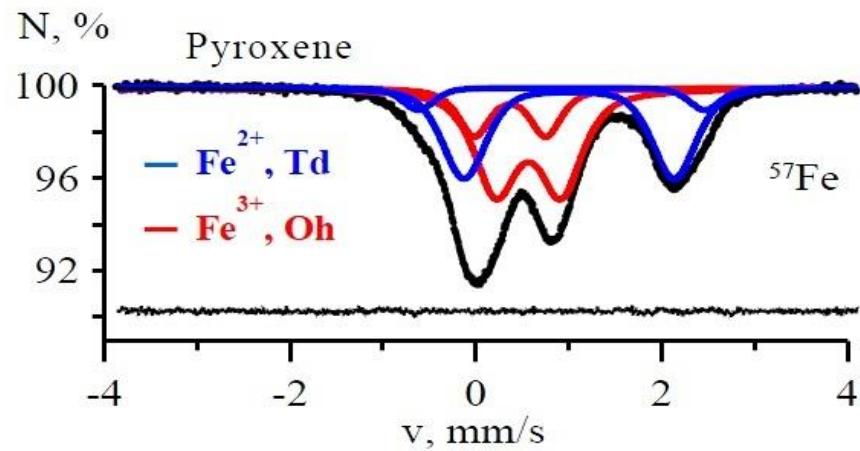
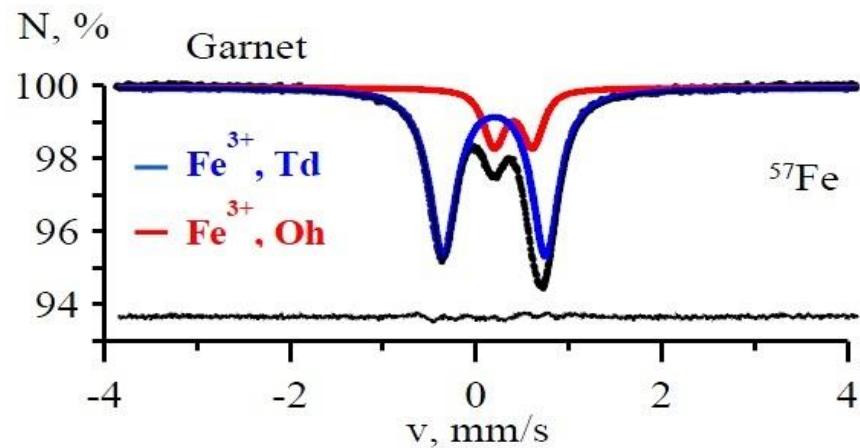
В отличие от решеточного вклада  $\varphi_{\alpha\beta}^{\text{lat}}$ , вклад от валентных электронов  $\varphi_{\alpha\beta}^{\text{val}}$ , как правило, существенно зависит от температуры. В этом случае температурная зависимость тензора ГЭП имеет место из-за изменения заселенностей различных орбиталей.

## Области характерных значений сдвига



# Сдвиг и квадрупольное расщепление линии

Пример реальных экспериментальных спектров



## Градиент Электрического поля Атом Sn

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

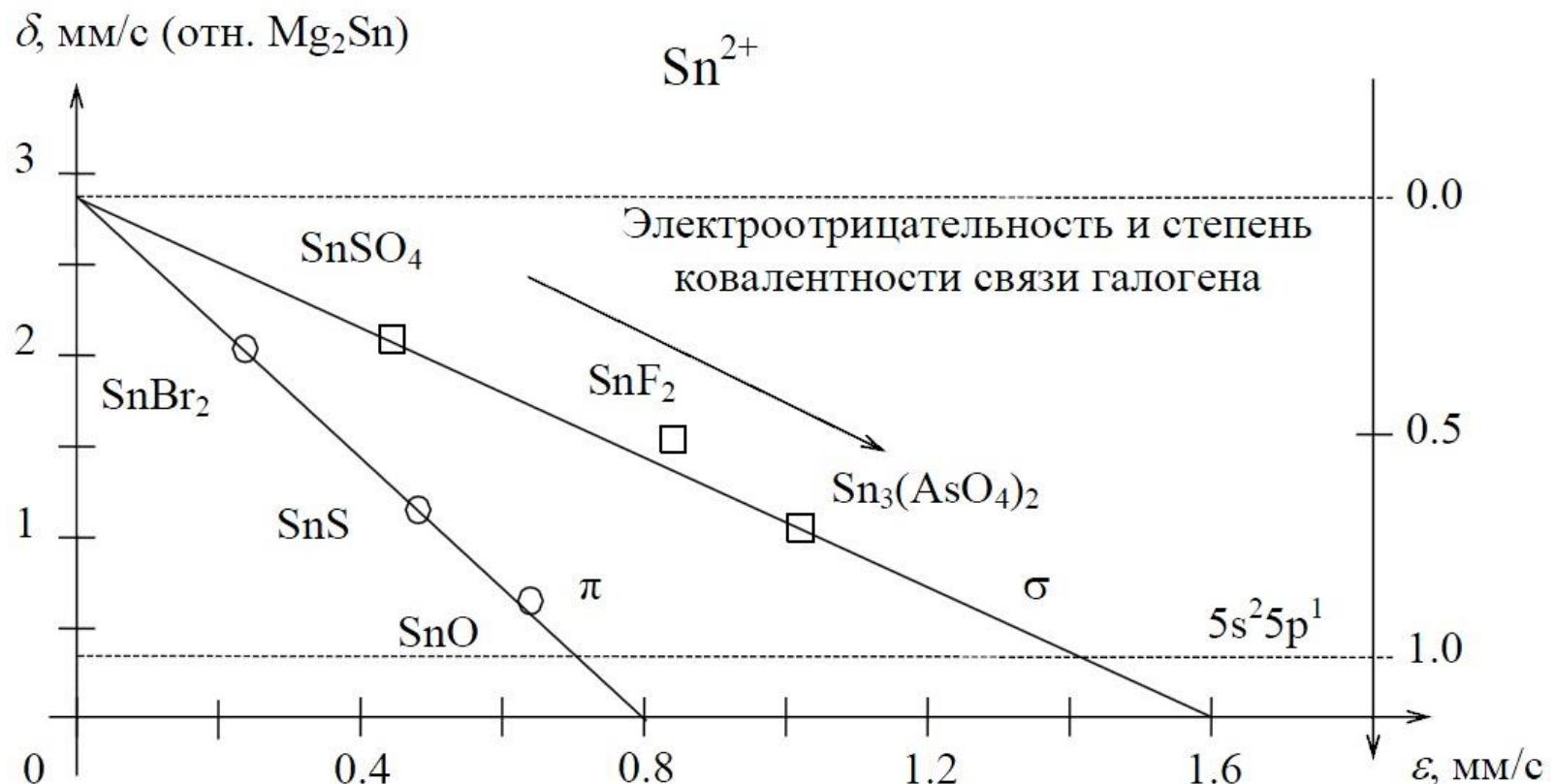
Если атом  $\text{Sn}^{4+}$  имеет октаэдрическое окружение, то возникает, как правило, искажение симметрии этого окружения и неэквивалентность связей ( $\text{SnF}_4$ ), приводящая к возникновению квадрупольного взаимодействия.

Если олово находится в двухвалентном состоянии  $\text{Sn}^{2+}$  ( $4d^{10}5s^2$ ), 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.

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

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

# Градиент Электрического поля Атом Sn



Взаимосвязь сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  и квадрупольного смещения  $\varepsilon$  в соединениях двухвалентного олова

# Магнитное дипольное взаимодействие и мессбауэровский спектр.

## Магнитный момент ядра

В системе CGS магнитный дипольный момент кругового тока:

$$\mu \equiv \frac{SI}{c} n,$$

где  $S$  – площадь поверхности, ограниченной круговым током,  $I$  – сила тока,  $n$  – нормаль к поверхности кругового тока.

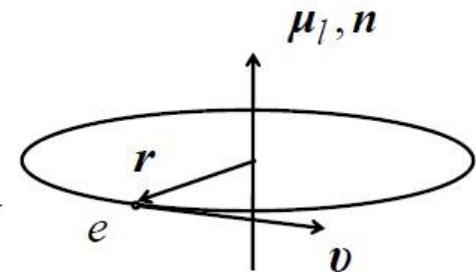
Представим ядро в виде системы замкнутых электрических токов, создаваемых нуклонами зарядом  $e$  и массой  $m_p$ , движущимися в ядре по орбите радиуса  $r$  со скоростью  $v$  (импульсом  $p$ ).

**Орбитальный магнитный момент нуклона в ядре:**

$$\mu_l \equiv \frac{SI}{c} n = \frac{\pi r^2 ev}{c 2\pi r} n = \frac{e}{2c} [rv] = \frac{e}{2m_p c} [rp] = g_l \frac{e\hbar}{2m_p c} \cdot \frac{1}{\hbar} [rp] = g_l \mu_n \frac{1}{\hbar} l.$$

Здесь  $l$  – **орбитальный момент нуклона**,  $\mu_n \equiv \frac{e\hbar}{2m_p c}$  – **ядерный магнетон**,

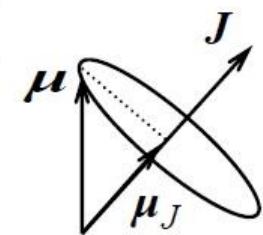
$g_l \equiv \frac{\mu_l / \mu_n}{l / \hbar}$  –  $g$ -фактор для орбитального движения нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре (фактор связи магнитного и механического моментов), причем  $g_l^p = 1$  и  $g_l^n = 0$ .



## Магнитный момент ядра

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

$$\hat{J} = \sum_{i(p)} \hat{s}_i^p + \sum_{i(p)} \hat{l}_i^p + \sum_{i(n)} \hat{s}_i^n + \sum_{i(n)} \hat{l}_i^n.$$



Магнитный момент ядра  $\mu$  с большой частотой, определяемой внутриядерными взаимодействиями, прецессирует вокруг полного момента  $J$ .

В эксперименте мы имеем дело с составляющей магнитного момента  $\mu_J$  вдоль полного механического момента ядра, для которой оператор равен:

$$\hat{\mu}_J = g\mu_n \hat{J}, \text{ где } g - g\text{-фактор ядра в данном состоянии ядра.}$$

Введем в рассмотрение **оператор проекции магнитного момента  $\mu_J$  на ось квантования  $Z$** :

$$\hat{\mu}_z = g\mu_n \hat{J}_z.$$

## Магнитный момент ядра

В квантовой механике величина магнитного момента ядра  $\mu$  определяется как наблюдаемая величина проекции магнитного момента ядра в состоянии  $\Psi_{J,m_J}$  с максимальным магнитным квантовым числом проекции момента  $m_J = J$ , которая задается диагональным матричным элементом оператора  $\hat{\mu}_z$ :

$$\mu \equiv \langle \Psi_{J,J} | \hat{\mu}_z | \Psi_{J,J} \rangle = g\mu_n \langle \Psi_{I,I} |_{J,J} \hat{I}_z | \Psi_{J,J} \rangle = g\mu_n J.$$

Вследствие инвариантности ядерных сил относительно обращения времени или относительно зеркального отражения пространства все статические электрические моменты нечетного порядка и магнитные моменты четного порядка обращаются в нуль.

Ядерные магнитные характеристики изотопов  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{151}\text{Eu}$  в основном (ground) и возбужденном (excite) состояниях

Изотоп	Состояние	$J$	$g$	$\mu, \mu_n$
$^{57}\text{Fe}$	excite	3/2	-0.10353(3)	-0.15532(4)
	ground	1/2	+0.18121(2)	+0.090604(9)
$^{119}\text{Sn}$	excite	3/2	+0.422(12)	+0.633(18)
	ground	1/2	-2.0922(6)	-1.0461(3)
$^{151}\text{Eu}$	excite	7/2	+0.7403(6)	+2.591(2)
	ground	5/2	+1.3887(3)	+3.4717(6)

## Сверхтонкая структура ядерных уровней

**Правила отбора** – следствие закона сохранения проекции момента импульса для системы ядро +  $\gamma$ -квант:

$$\Delta m_J = M = 0, \pm 1, \dots, \pm L,$$

$M$  – магнитное квантовое число и  $L$  – угловой момент излучения (для излучения M1  $L = 1$ ).

Для уровней с  $J^{\text{gr}} = 1/2$  и  $J^{\text{ex}} = 3/2$  возможны из восьми только шесть переходов (см. рис.).

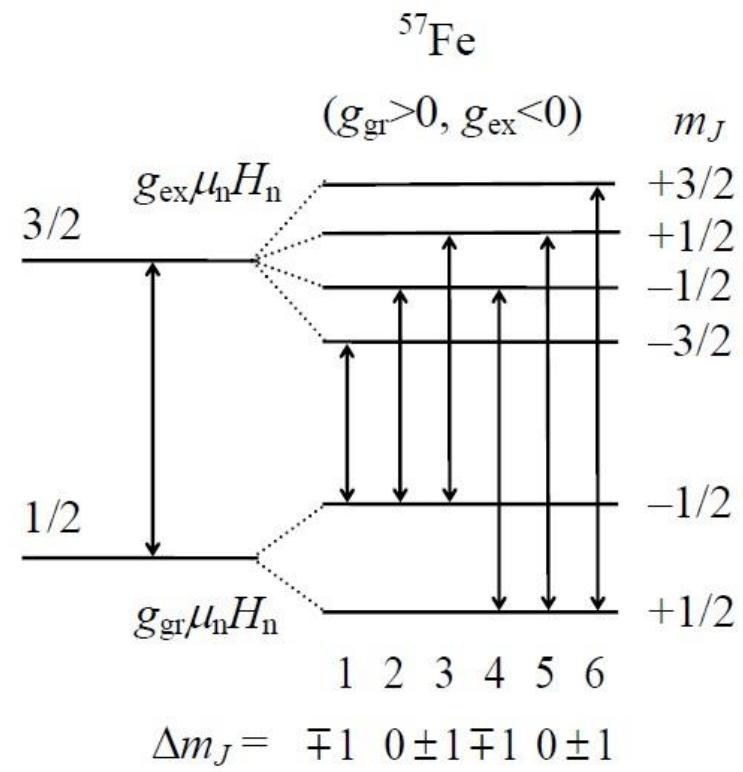
По отношению к оси квантования (направлению магнитного поля  $H_n$ ) излучение, соответствующее различным переходам, поляризовано в плоскости, перпендикулярной  $k_\gamma$ , по-разному:

$\Delta m_J = +1$  – циркулярно правополяризованное излучение ( $\pi$ );

$\Delta m_J = -1$  – циркулярно левополяризованное излучение ( $\pi$ );

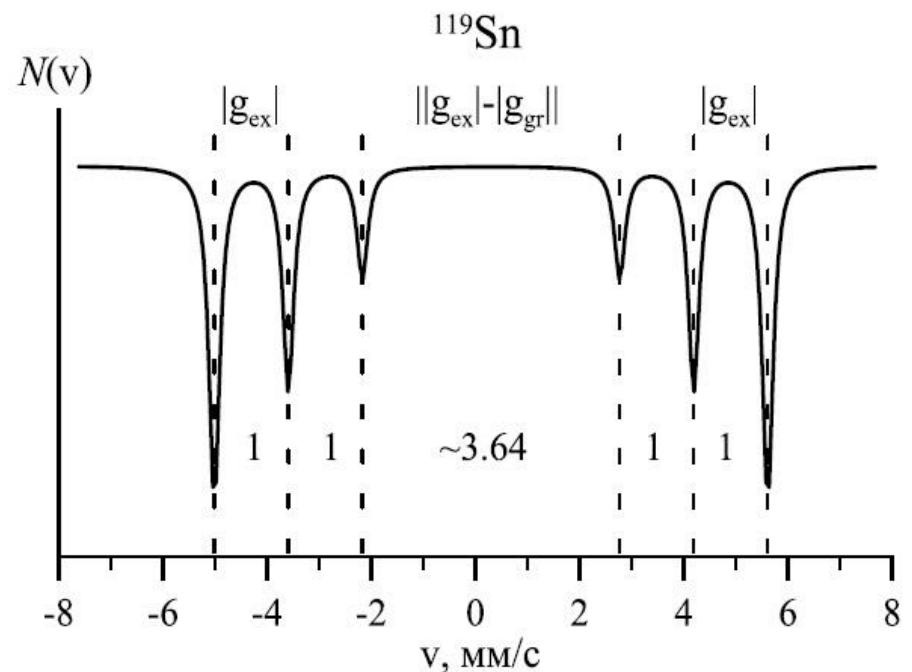
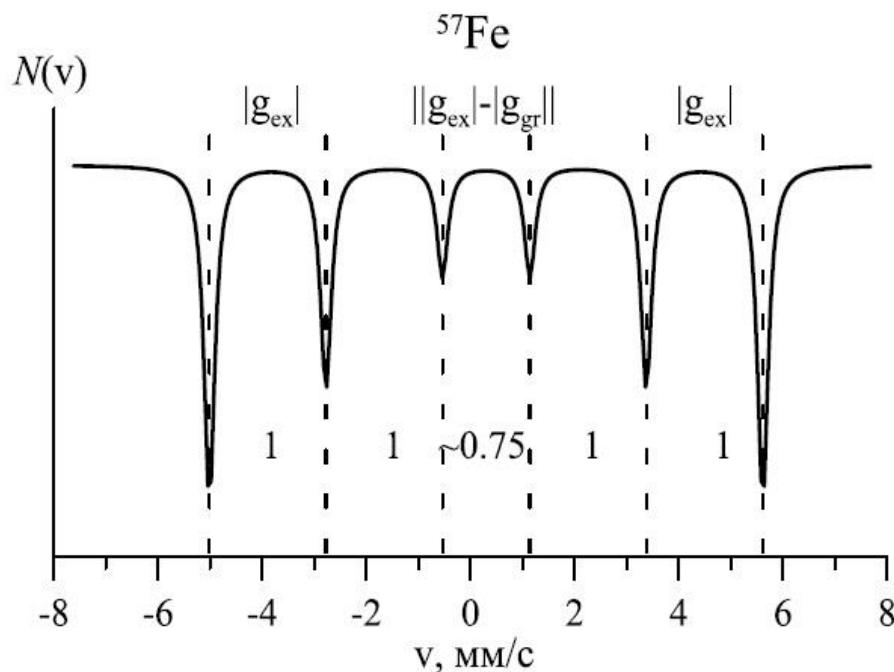
$\Delta m_J = 0$  – линейно (вдоль оси квантования) ( $\sigma$ ).

Магнитное расщепление ядерных уровней и межуровневые переходы для ядер  $^{57}\text{Fe}$



## Сверхтонкая структура ядерных уровней

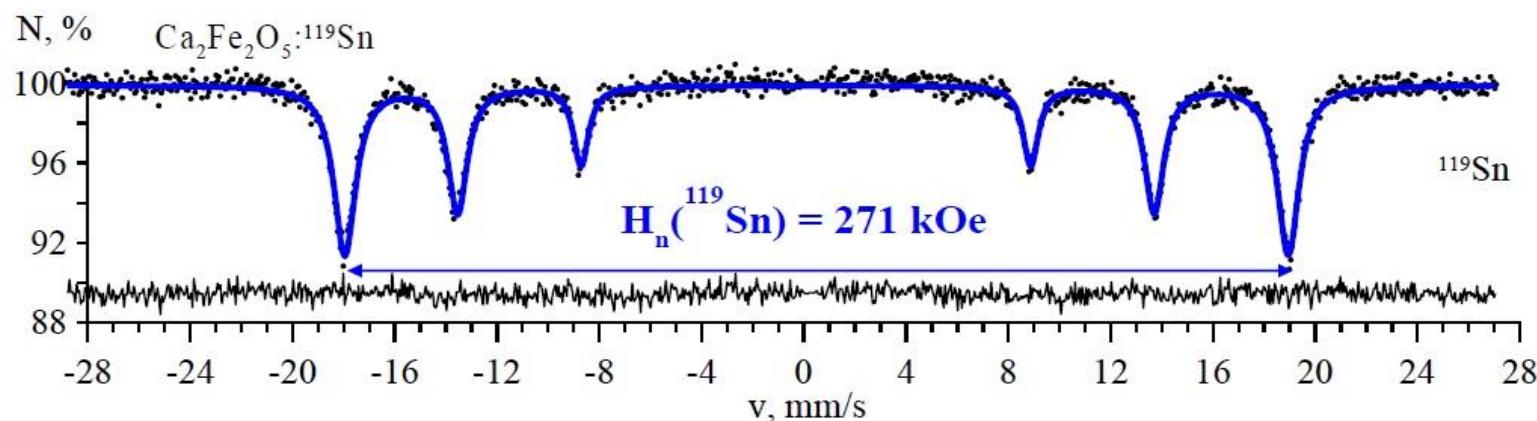
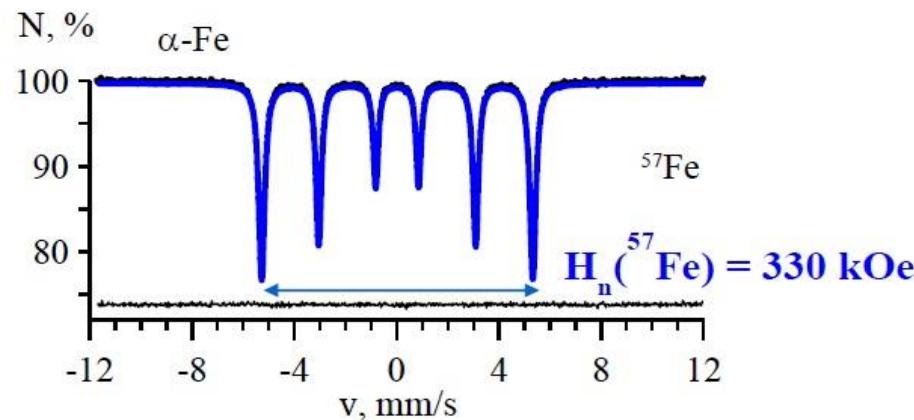
В случае сверхтонкого магнитного дипольного взаимодействия мессбауэровский спектр представляет собой **зеемановский секстет** с попарно равными интенсивностями компонент.



Мессбауэровские спектры ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  и  ${}^{119}\text{Sn}$   
при наличии магнитного дипольного взаимодействия

# Сверхтонкое магнитное дипольное взаимодействие

Примеры реальных экспериментальных спектров



## Эффективное магнитное поле на ядре

В соответствии с механизмами сверхтонких магнитных взаимодействий всего четыре основных микроскопических вкладов:

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

$H_L$  – поле, создаваемое суммарным орбитальным моментом  $L$  электронов, принадлежащих мессбауэровскому атому;

$H_S$  – поле, создаваемое результирующим спином  $S$  электронов "своей" (атома, которому принадлежит мессбауэровское ядро) электронной оболочки;

$H_{\text{ce}}$  – поле, обусловленное контактным взаимодействием ядра с электронами проводимости.

$$H_n = H_{\text{микро}} + H_{\text{макро}} = \underbrace{H_{\text{Fermi}} + H_L + H_S + H_{\text{ce}}}_{\text{микроскопические вклады от электр. оболочки и элекр. проводимости}} + \underbrace{H_{\text{dip}} + \overbrace{H_{\text{Lor}} + H_{\text{dem}} + H_0}^{\text{локальное поле}}}_{\text{макроскопические вклады}}$$

## Сверхтонкое комбинированное взаимодействие

Для спина ядра  $J = 3/2$  (случай ядер  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  в возбужденном состоянии):

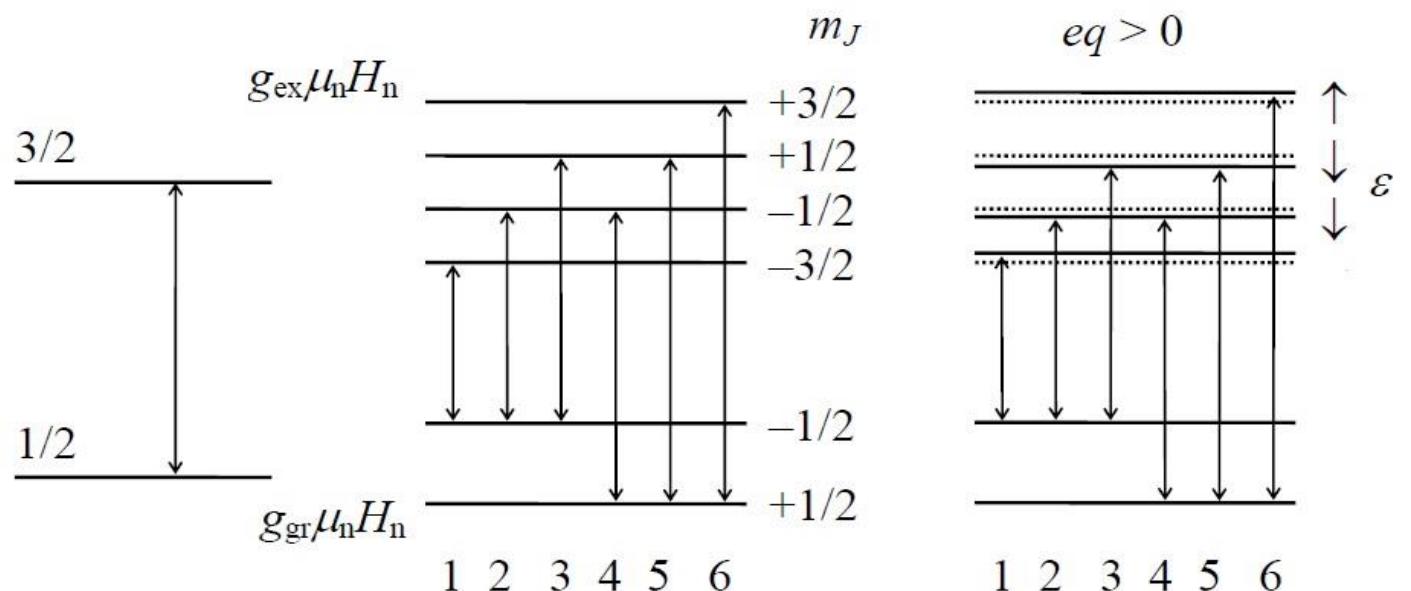
$$E_{\text{comb}} = E_m + E_Q = -g_{ex}\mu_n m_J H_n + \frac{e^2 q Q}{4} \left( m_J^2 - \frac{5}{4} \right) \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}.$$

Наряду с магнитным расщеплением возникает **квадрупольное смещение**  $\varepsilon$  энергетических уровней и соответствующее им смещение компонент мессбауэровского спектра:

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}.$$

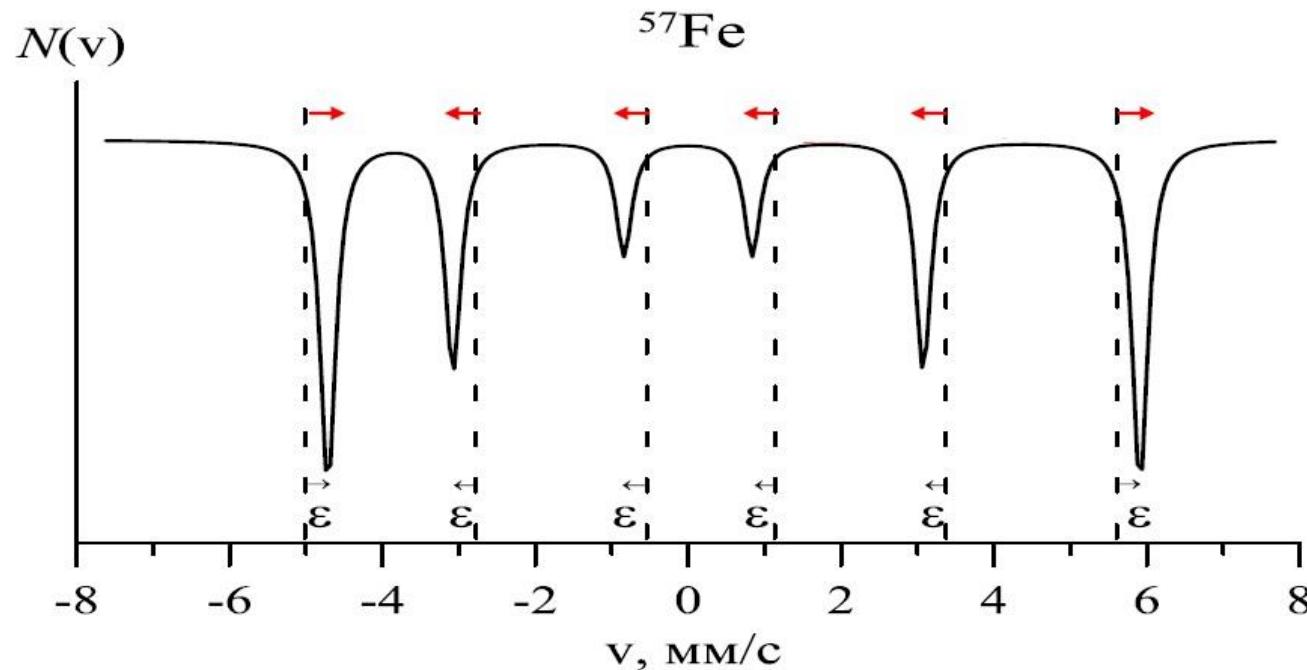
$^{57}\text{Fe}$   
 $(g_{ex} < 0, g_{gr} > 0, Q_{gr} = 0, Q_{ex} > 0)$

Схема ядерных уровней  
при комбинированном  
СТВ в случае  
 $|\mu_n H_n| \gg |e^2 q Q|$



## Сверхтонкое комбинированное взаимодействие

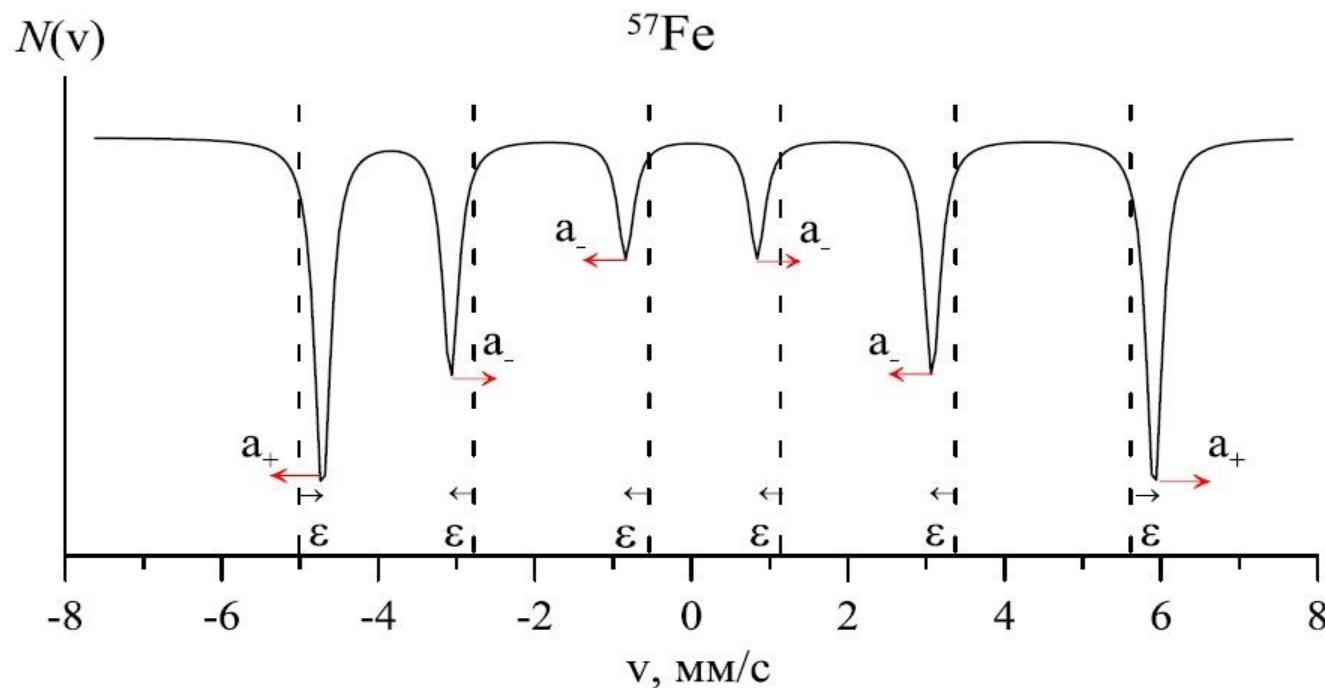
Мессбауэровский спектр представляет собой зеемановский секстет, у которого компоненты смещаются на одну и ту же величину **квадрупольного смещения**  $|\varepsilon|$ . При этом внешняя пара компонент смещается в одну, а две внутренние пары компонент – в противоположную сторону оси доплеровских скоростей.



Мессбауэровский спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$  при комбинированном СТВ в случае  
 $|\mu_n H_n| \gg |e^2 q Q|$  (в первом приближении)

## Сверхтонкое комбинированное взаимодействие

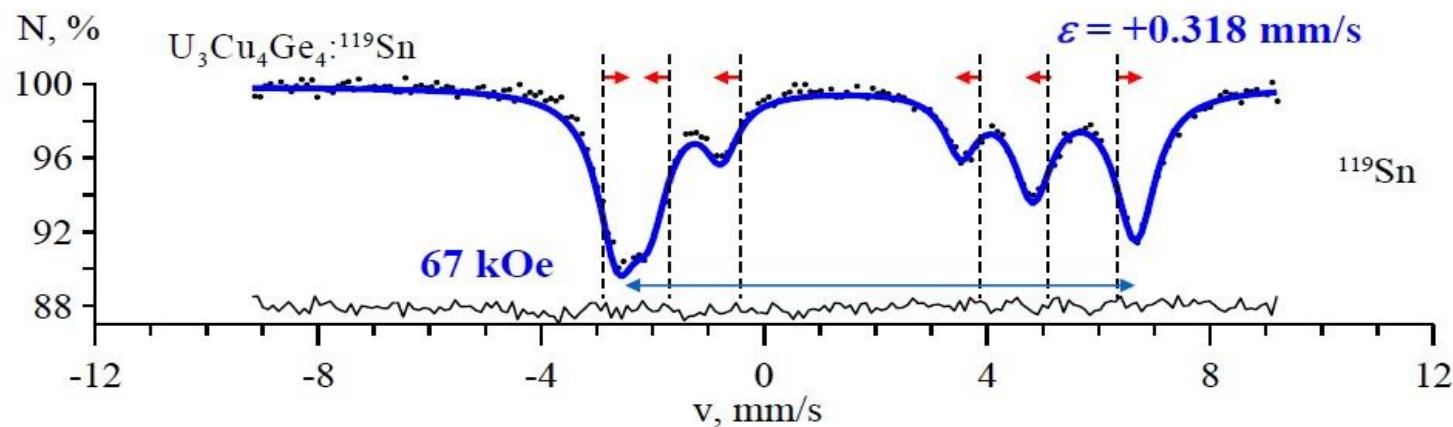
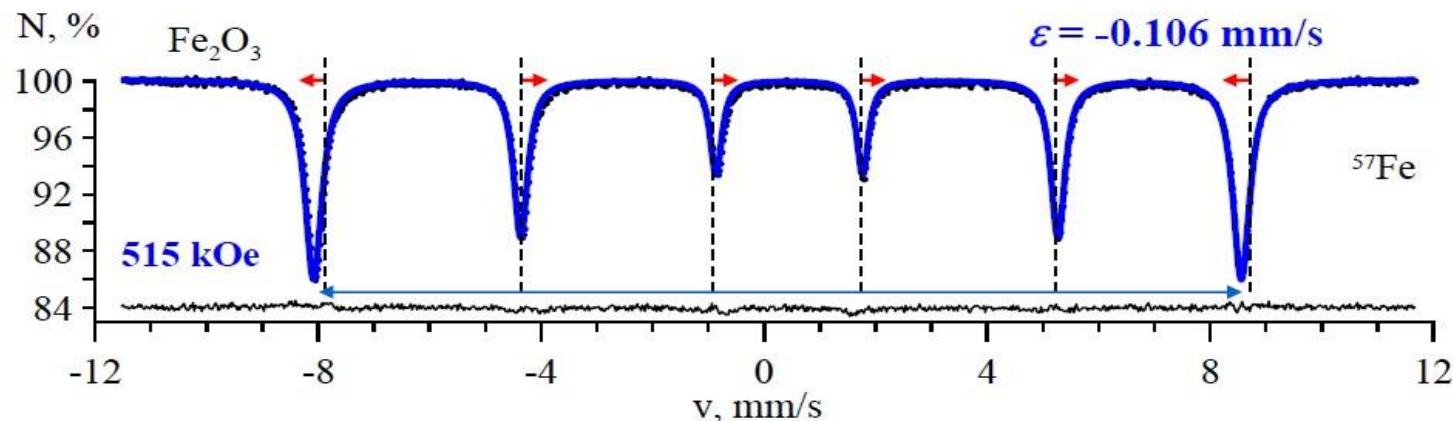
В этом случае компоненты спектра испытывают **дополнительные смещения**  $\pm a_{\pm}$ : внешние компоненты в разные стороны на величину  $a_+$ , а средние и внутренние компоненты навстречу друг другу на величину  $a_-$ .



Мессбауэровский спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$  при комбинированном СТВ в случае  
 $|\mu_n H_n| \gg |e^2 q Q|$  (во втором приближении)

# Сверхтонкое комбинированное взаимодействие

Пример реальных экспериментальных спектров



## **Использованные ресурсы при составлении материалов к лекции**

1. [http://issuu.com/vsrusakov/docs/6\\_iv\\_20121008122103/1?e=0](http://issuu.com/vsrusakov/docs/6_iv_20121008122103/1?e=0)
2. Верхейм Г. "Эффект Мессбауэра". – М.: Мир. 1966. – 172с.
2. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. – М.: Наука. 1969. – 407с.
3. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Под ред. В.И.Гольданского и Р.Гербера. – М.: Мир. 1970. – 502с.
4. Иркаев С.М., Кузьмин Р.Н., Опаленко А.А. Ядерный гамма-резонанс. – М: Изд-во Москва. Ун-та. 1970.  
Dickson and F.J. Berry. Cambridge University Press. 1986. – 274р.
9. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы. ИЯФ НЯЦ РК. 2000. – 431с.
10. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии. – М.: Физический факультет МГУ, 2011. – 292с.