

**МАГНЕТИЗМ И ОСНОВЫ МЕССБАУЭРОВСКОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ**

Соболев А.В., Пресняков И.А.

Москва - 2011

## Оглавление

Введение.....	2
§1. Магнитные характеристики ультрамалых частиц .....	3
1.1. Типы организации и магнитная энергия микрочастиц.....	3
1.2. Доменная структура магнитных частиц.....	9
1.3. Петля гистерезиса. Коэрцитивное поле .....	12
§2. Физические основы мессбауэровской спектроскопии .....	16
2.1. Мессбауэровская спектроскопия .....	16
2.2. Характеристики атомного ядра и энергетические ядерные переходы .....	16
2.3. Физическая суть эффекта Мессбауэра .....	22
2.4. Общая схема ядерных превращений в эффекте Мессбауэра. Характеристики основных мессбауэровских изотопов.....	25
2.5. Постановка мессбауэровского эксперимента.....	28
§3. Сверхтонкие взаимодействия.....	33
3.1. Электрические ядерные взаимодействия.....	34
3.2. Химический (изомерный) сдвиг .....	36
3.3. Интерпретация химических сдвигов .....	41
3.4. Квадрупольное расщепление .....	47
3.5. Магнитные сверхтонкие взаимодействия.....	54
3.6. Магнитная сверхтонкая структура мессбауэровских спектров.....	55
3.7. Интенсивность переходов между зеемановскими подуровнями .....	59
3.8. Комбинированные сверхтонкие взаимодействия .....	63
3.9. Основные вклады в эффективное магнитное поле на ядре.....	67
3.10. Сверхтонкие магнитные взаимодействия в .....	76
Вопросы и задачи .....	80
Литература .....	87

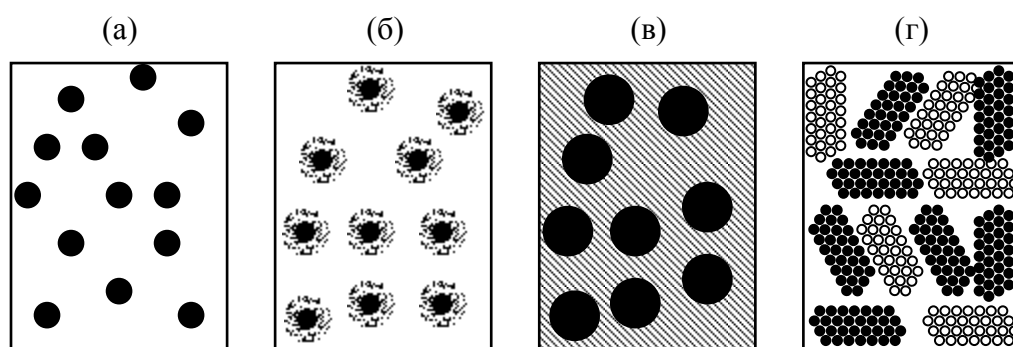
## Введение

Для атомных ядер многих изотопов химических элементов, как и для других квантовых систем, таких, например, как электроны, характерны энергетические переходы из возбужденного состояния в основное и наоборот. Если такие атомные ядра поместить в твердое тело (кристаллическое или аморфное), то при облучении их “мягкими” (10-30 кЭв)  $\gamma$ -квантами возможно резонансное поглощение последних. При этом свидетельством о резонансном поглощении являются регистрируемые различными детекторами (например, сцинтилляционными или полупроводниковыми) так называемые *линейчатые* спектры, характеризующиеся для спектроскопических методов исследования рекордным разрешением в силу физических особенностей этого метода. Благодаря высокому разрешению, метод мессбауэровской спектроскопии является весьма информативным при получении сведений о валентном состоянии, характере химических связей, геометрии локального окружения и магнитных взаимодействиях резонансного (мессбауэровского) атома. Кроме того, измерение мессбауэровских спектров в широком диапазоне температур (от 4.2 до  $\sim 1300$ ) и/или во внешнем магнитном поле ( $\sim 0$  до 10Тл) позволяет исследовать структурные, магнитные и “электрические” фазовые переходы, определять силовые характеристики и динамическое поведение мессбауэровских атомов в структурах твердых тел. На практике, однако, существует лишь ограниченное число “удобных” мессбауэровских изотопов, к основным из них относятся  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , в меньшей степени –  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{151}\text{Sm}$ . Эти особенности связаны с периодами полураспада материнских изотопов, временами жизни в возбужденных состояниях дочерних изотопов, энергией резонансных  $\gamma$ -квантов, факторами влияющими на доли резонансного поглощения без отдачи.

## §1. Магнитные характеристики ультрамалых частиц

### 1.1. Типы организации и магнитная энергия микрочастиц

Большой интерес к исследованию магнитоупорядоченных (ферромагнитных, ферримагнитных и антиферромагнитных) микрочастиц во многом обусловлен зависимостью их магнитных характеристик от размера и морфологии частиц. Кроме того, на магнитные свойства микрочастиц в существенной степени влияет характер взаимодействия, как между самими частицами, так и между частицами и матрицей, в которой они стабилизированы.



**Рис. 1.** Основные типы организации микрочастиц

При обсуждении взаимосвязи между типом микрочастиц и проявляемыми ими магнитными свойствами удобно воспользоваться схемой, представленной на рис. 1, на которой схематично представлены различные типы микросистем в зависимости от способа их организации. К первому типу (рис. 1 а) относятся изолированные, т.е. практически невзаимодействующие между собой магнитные частицы, свойства которых, помимо внутреннего межатомного взаимодействия, определяются их размерами и морфологией (формой). Одним из ярких примеров таких систем являются “магнитные жидкости”, характеризующиеся низкой концентрацией магнитной фазы. Ко второму типу (рис. 1 б) относятся двухслойные магнитные частицы, состоящие из “магнитного ядра” и магнитной или немагнитной оболочки. Магнитные свойства подобных систем во многом определяются спецификой взаимодействия ядра с оболочкой, что приводит к так называемой обменной анизотропии магнитной частицы. К числу таких систем относятся, например, нанопорошки металлов, покрытые слоем соответствующего оксида или системы ферримагнитных оксидов в области составов, где могут сосуществовать две

фазы. К третьему типу (рис. 1 в) относятся магнитные частицы в магнитоактивной или инертной матрице. Это наиболее общий случай, поскольку свойства таких систем будут определяться как собственно размером и морфологией магнитных частиц, так и характером их взаимодействия с матрицей и друг с другом. Наконец, к четвертому типу (рис. 1 г) относятся системы с высокой концентрацией магнитных частиц, специфические свойства которых определяются в основном межчастичными взаимодействиями, а роль матрицы сводится к формированию дефектов и поверхностей раздела фаз.

Учитывая предложенную выше классификацию, можно выписать общее выражение для магнитной энергии ( $E_M$ ) частицы, в котором учтены все составляющие, от которых зависит ее магнитное состояние:

$$E_M = E_{\text{обмен}} + E_{\text{аниз}} + E_{\text{упруг}} + E_{\text{взаим}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{обмен}}$  – обменная энергия;  $E_{\text{аниз}}$  – энергия магнитной анизотропии;  $E_{\text{упруг}}$  – магнитоупругая энергия (или энергия магнитострикции);  $E_{\text{взаим}}$  – энергия взаимодействия между частицами. Отметим, что в некоторых случаях в выражение (1) следует включать слагаемое, учитывающее взаимодействие магнитных моментов частиц с внешними полями.

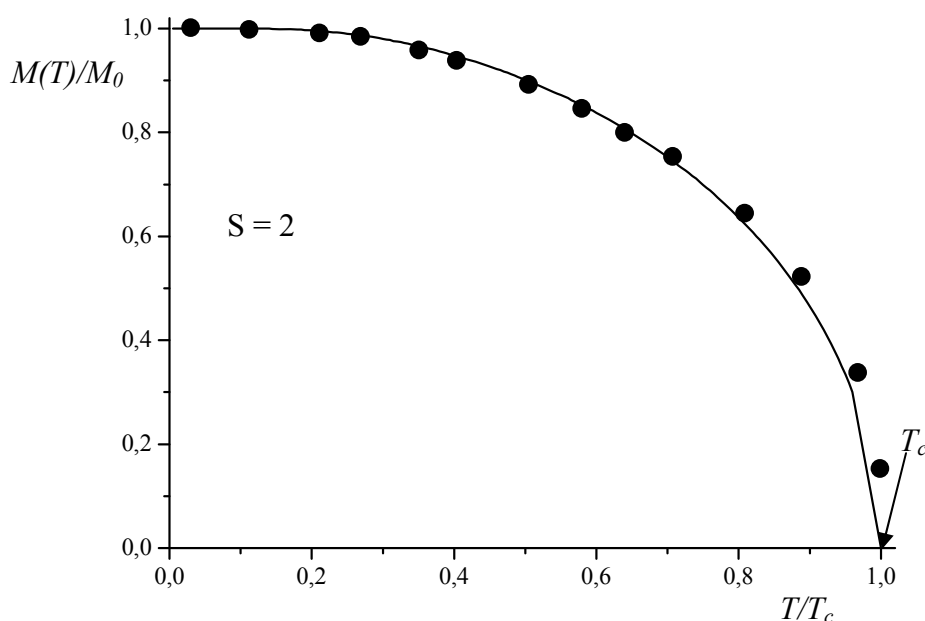
**Обменная энергия ( $E_{\text{обмен}}$ )** учитывает магнитные взаимодействия между атомами (ионами), входящими в состав частицы. Подобные взаимодействия, которые могут быть описаны только лишь в рамках квантовомеханических представлений, осуществляются как непосредственно за счет перекрывания орбиталей магнитоактивных атомов (прямые взаимодействия), так и при участии орбиталей промежуточного немагнитного атома (косвенные взаимодействия). В случае диэлектриков, при количественном описании обменных взаимодействий используют общее уравнение Гайзенберга-Дирака:

$$E_{\text{обмен}} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -2 \sum_{i < j} J_{ij} S_i S_j \cos \varphi, \quad (2)$$

где сумма берется по всем парам соседних атомов;  $S_i$  и  $S_j$  – суммарные спины  $i$ -го и  $j$ -го атомов;  $\varphi$  – угол между соседними магнитными моментами;  $J_{ij}$  – так называемый *обменный интеграл*, зависящий от степени перекрывания электронных орбиталей взаимодействующих атомов. Знак обменного интеграла зависит от электронной структуры атомов: при  $J < 0$  предпочтительным оказывается антиферромагнитное, а при  $J > 0$  – ферромагнитное взаимодействие магнитных моментов атомов. От абсолютной величины этого интеграла зависит величина обменных сил, а также то, какое упорядочение, ферромагнитное или антиферромагнитное, реализуется в данном конкретном случае.

Энергию обменного взаимодействия можно определить по значению температуры магнитного упорядочения данного соединения. При нагревании магнитных материалов

из-за усиления хаотического теплового движения атомов коллинеарная ориентация спиновых магнитных моментов электронов нарушается и, как следствие, самопроизвольная намагниченность материала также уменьшается в соответствии с функцией Бриллюэна (рис. 2). При достижении температуры Кюри ( $T_C$  - в случае ферромагнетиков) или температуры Нееля ( $T_N$  - в случае антиферромагнетиков или ферримагнетиков) самопроизвольная намагниченность исчезает, то есть энергия хаотического теплового движения атомов становится равной обменной энергии (см. задачу 4).



**Рис.2.** Зависимость относительной намагниченности насыщения железа ( $M(T)/M_0$ ) от относительной температуры ( $T/T_C$ ), где  $M_0$  – намагниченность насыщения при  $T = 0$  К;  $T_C$  – температура Кюри. Сплошная линия отвечает функции Бриллюэна.

Под *энергией магнитной анизотропии* ( $E_{аниз}$ ) понимается та часть магнитной энергии частицы, которая зависит от ориентации вектора суммарной намагниченности относительно главных кристаллографических осей. Чаще всего допускается, что основной вклад в  $E_{аниз}$  дает *магнитокристаллическая анизотропия*, источником которой является *спин-орбитальная связь*. Спин-орбитальное взаимодействие представляет собой внутриатомное взаимодействие, которое связывает спины электронов с их орбитальным движением, и на которое в свою очередь в значительной степени воздействуют окружающие атомы и симметрия их расположения в кристалле. Таким образом, спин

атома через посредство электронных орбиталей начинает “чувствовать” кристаллическое поле, а тем самым свою собственную ориентацию относительно кристаллической решетки.

Если выбрать систему координат таким образом, чтобы ее оси совпадали с главными осями кристалла (например, в кубических кристаллах с направлениями [100], [010] и [001]), то энергия  $E_{аниз}$  в общем случае будет функцией направляющих косинусов ( $\alpha_i$ ) вектора намагниченности. Поэтому можно разложить ее в ряд по степеням направляющих косинусов, сохранив лишь те члены, которые инвариантны относительно преобразований симметрии кристалла. Если ограничиться двумя-тремя низшими членами ряда, то, например, для кубического кристалла получим:

$$E_{аниз}^{(кубич.)} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots, \quad (3)$$

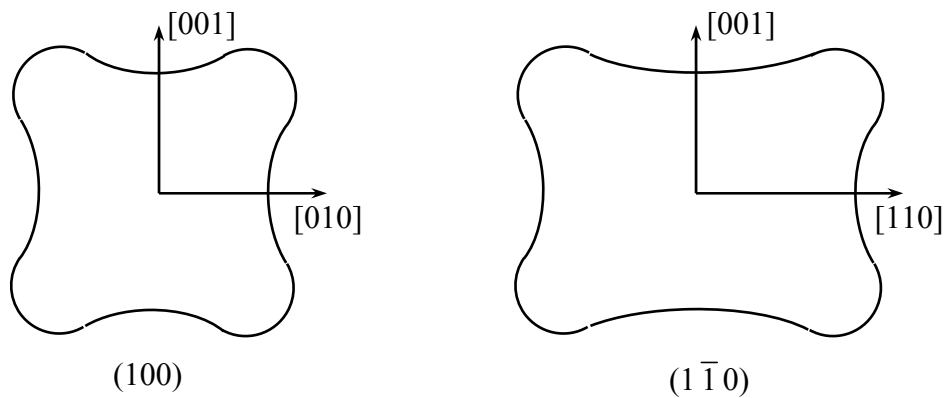
а для тетрагонального кристалла:

$$E_{аниз}^{(тетраг.)} = K_1\alpha_3^2 + K_2\alpha_3^4 + K_3(\alpha_1^4 + \alpha_2^4) + \dots, \quad (4)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  называются первой и второй константами анизотропии, так как они определяют характер и величину магнитной анизотропии.

Следует отметить, что энергия  $E_{аниз}$  всегда является четной функцией направляющих косинусов, поскольку противоположные по знаку кристаллографические направления физически эквивалентны. Направления, вдоль которых  $E_{аниз}$  имеет абсолютный минимум, называются *осями легкого намагничивания*. Вопрос о том, какое из направлений в кристалле является осью легкого намагничивания, решается знаком и относительной величиной констант анизотропии. Как правило, преобладающим оказывается влияние константы анизотропии  $K_1$  (например, для  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре:  $K_1 = 4.2 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> и  $K_2 = 1.5 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>). В этом случае у кубических кристаллов ось легкого намагничивания параллельна направлениям [100] или [111], в зависимости от того, положительна или отрицательна константа  $K_1$ , тогда как у тетрагональных кристаллов ось легкого намагничивания совпадает с тетрагональной осью при  $K_1 > 0$  и лежит в плоскости, перпендикулярной этой оси, при  $K_1 < 0$ . На рис. 3 схематично представлена зависимость энергии  $E_{аниз}$  от направления вектора намагниченности в плоскостях (100) и (110) кубического кристалла.

Для поликристаллического образца, не имеющего преимущественной ориентации зерен, магнитокристаллическая анизотропия должна быть очень слабой или даже вовсе отсутствовать из-за усреднения вектора намагниченности по всем направлениям. Однако и в этом случае некоторые частицы способны проявлять анизотропию магнитных свойств. Помимо магнитокристаллической анизотропии, энергия  $E_{аниз}$  включает в себя еще четыре

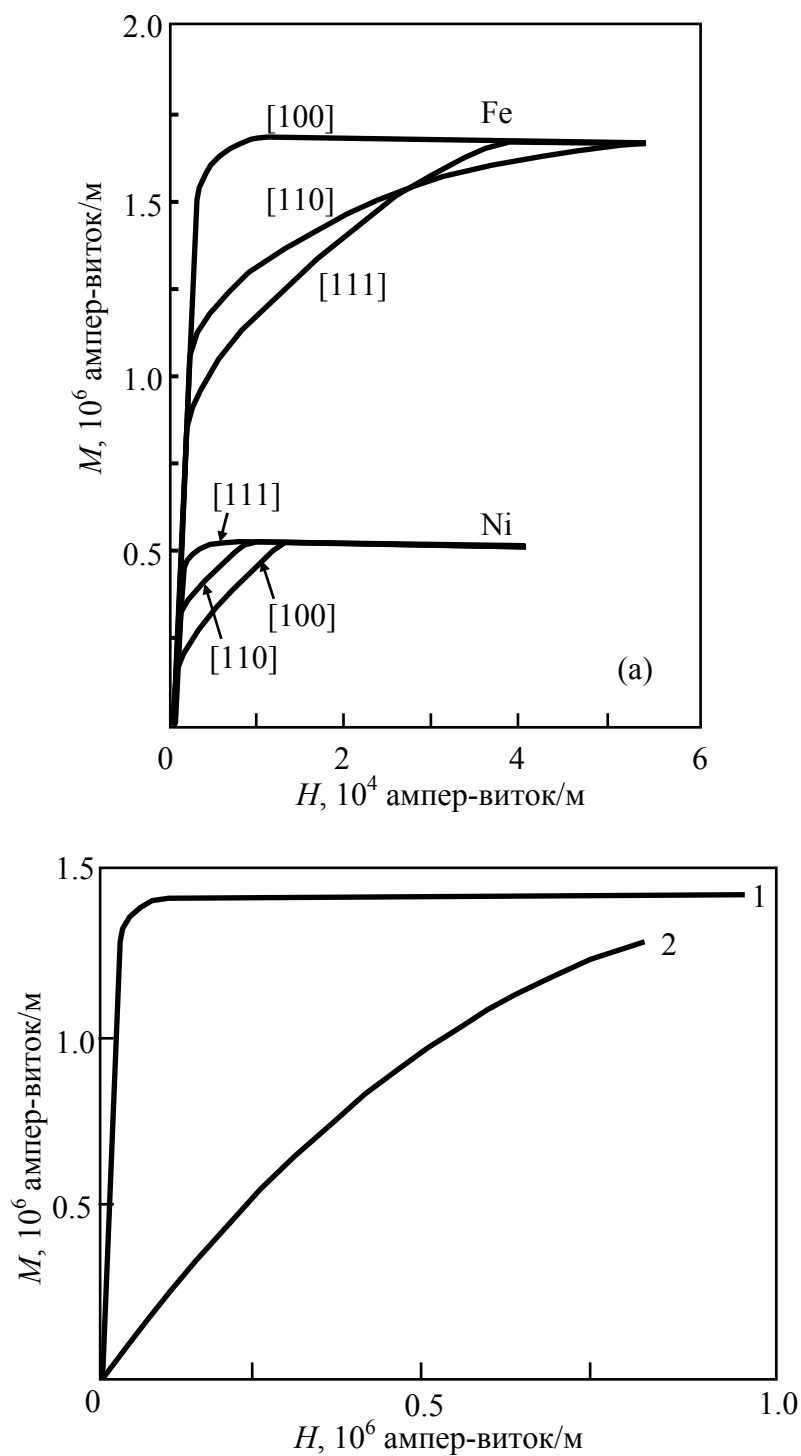


**Рис.3.** Схематичное представление зависимости энергии  $E_{аниз}$  от направления вектора намагниченности в плоскостях (100) и (110) кубического кристалла.

составляющие: *морфологическую анизотропию*, связанную с геометрической формой частицы (цилиндрическую частицу легче намагнитить вдоль ее оси, чем вдоль ее диаметра); *анизотропию механического напряжения*, возникающую вследствие внутренних или внешних напряжений, обусловленных, например, быстрым охлаждением или отжигом образца во внешнем магнитном поле; *обменную анизотропию*, возникающую при контакте ферромагнитной фазы с ферримагнитной или антиферромагнитной оболочкой (например, ферримагнитные оксиды, образующие оболочку вокруг ферромагнитных ядер металлических наночастиц). Отметим, что для наночастиц наибольшее значение имеют энергии магнитокристаллической и морфологической анизотропии.

В качестве примера на рис. 4 приведены кривые намагничивания для железа ( $\alpha$ -Fe), никеля и кобальта. У железа, имеющего объемцентрированную кубическую решетку, оси легкого намагничивания параллельны ребрам куба, то есть кристаллографическим осям типа [100]. У никеля, имеющего гранецентрированную кубическую решетку, оси легкого намагничивания параллельны диагоналям куба, то есть осям типа [111]. Наконец, у кобальта, имеющего гексагональную структуру, преимущественным направлением является ось [0001] (ось  $c$ ). Для каждого из этих металлов добавочная энергия, требуемая для намагничивания кристалла в направлении наиболее трудного намагничивания, может быть вычислена как разность двух интегралов типа  $\int M \cdot H_{внеш} dM$  для наиболее трудного и для легкого направлений. Эта разность и есть энергия магнитокристаллической анизотропии. Например, для железа дополнительная работа по намагничиванию образца до насыщения в направлении [111] (ось трудного намагничивания) составляет, примерно,  $1.4 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>.





**Рис.4.** Кривые намагничивания (при  $T = 300$  K), характеризующие относительную легкость намагничивания вдоль важных кристаллографических направлений монокристаллов: (а) железа и никеля, (б) кобальта.

**Магнитоупругая энергия ( $E_{упруг}$ )** обусловлена тем, что при намагничивании кристалла происходит его спонтанная деформация, в результате которой кристалл понижает свою симметрию. Это явление, называемое в литературе *магнитострикцией*, объясняется тем, что общая энергия кристалла ( $E_M$ ) понижается вследствие вызванного деформацией изменения энергий  $E_{обм}$  и  $E_{аниз}$  (см. ур-ие 1). Возникновение деформации одновременно приводит к возрастанию упругой энергии, поэтому результирующее состояние соответствует определенному равновесию между стремлением к понижению энергии магнитного состояния и возрастанием энергии за счет действия упругих сил. Однако проигрыш в энергии, вызванный упругими силами, должен быть меньше, чем выигрыш в магнитной энергии за счет деформации кристалла, так как в противном случае не возникала бы магнитострикция.

**Энергия взаимодействия ( $E_{взаим}$ )** между ферромагнитными или ферримагнитными частицами, характеризующимися ненулевым суммарным магнитным моментом ( $\mu_i$ ), обусловлена так называемым *диполь-дипольным вкладом*:

$$E_{дин} = \sum_{i < j} \frac{r_{ij}^2 (\mu_i \cdot \mu_j) - 3(\mu_i \cdot r_{ij})(\mu_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^5} = -\frac{1}{2} \sum_i \mu_i \cdot H_i, \quad (5)$$

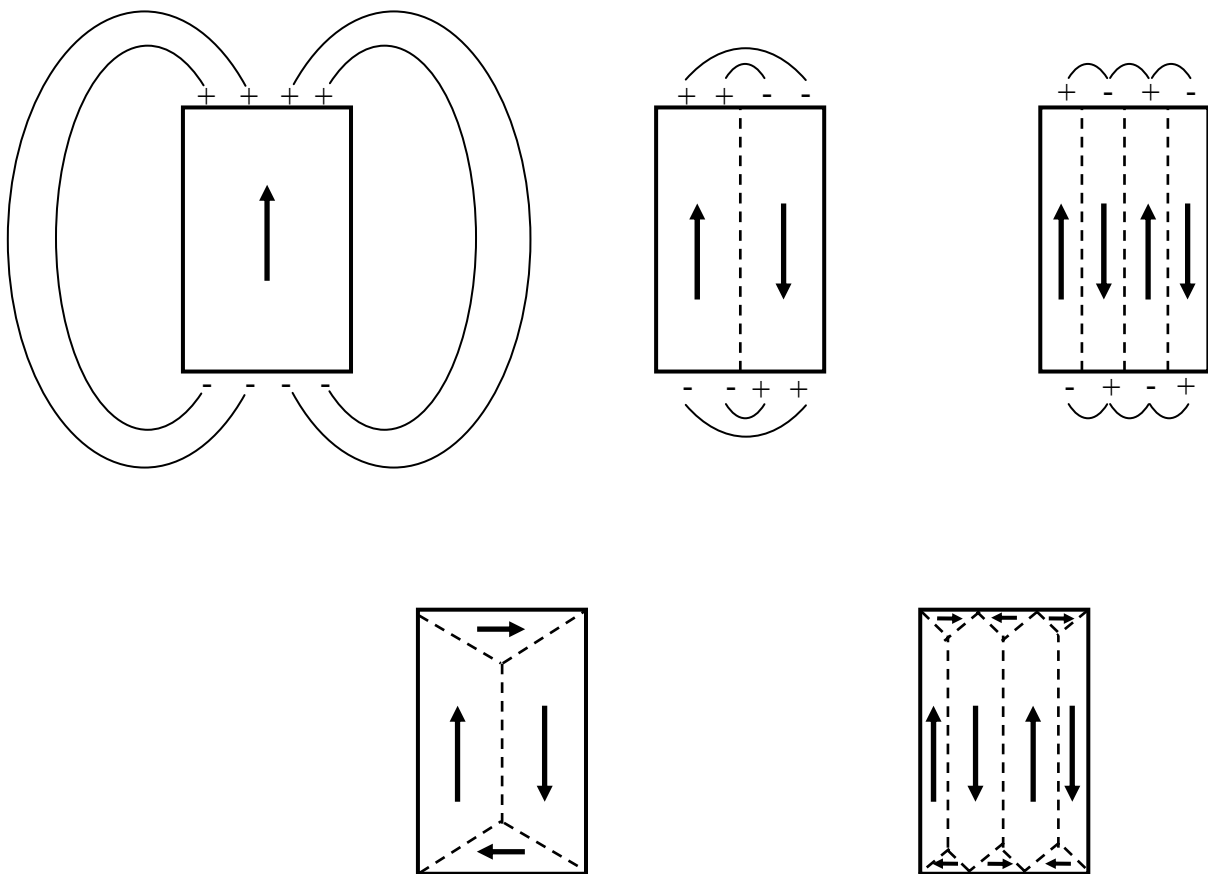
в котором  $r_{ij}$  – радиус-вектор, связывающий  $i$ -ый диполь с  $j$ -ым диполем, а  $H_i$  – магнитное поле, создаваемое диполями в месте расположения  $i$ -го диполя. Поскольку величина дипольного взаимодействия убывает с расстоянием медленно, в этом выражении необходимо принимать во внимание влияние всех диполей в рассматриваемой системе. Для антиферромагнитных частиц, имеющих практически полностью скомпенсированный магнитный момент ( $\mu_i \approx 0$ ), основной вклад в  $E_{взаим}$  обусловлен взаимодействием поверхностных атомов. Как будет показано в следующих разделах, данный тип взаимодействия играет существенную роль в объяснении явления *суперферромагнетизма* ферромагнитных и ферримагнитных микрочастиц.

## 1.2. Доменная структура магнитных частиц

Если бы в выражении (1) для магнитной энергии  $E_M$  учитывался только лишь вклад от обменной энергии  $E_{обмен}$ , то энергетически более выгодным оказалось бы, очевидно, состояние с однородной спонтанной намагниченностью, имеющей одинаковое направление во всех точках магнитной частицы. Однако, если учитывать и остальные рассмотренные выше вклады в энергию  $E_M$ , то магнитное равновесное состояние должно удовлетворять условию минимума полной свободной энергии. При этом оказывается, что во всех случаях, за исключением ультрамалых ферромагнитных частиц или очень тонких

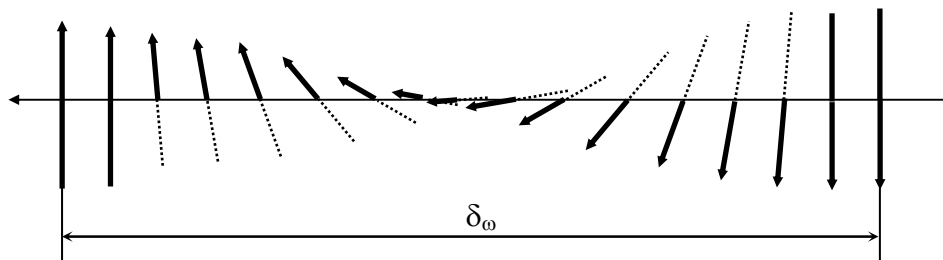
пленок, энергетически более выгодно образование доменной структуры. *Магнитный домен* – это область вещества, в пределах которой магнитные моменты всех атомов ориентированы в одном направлении. Внутри доменов вектор намагниченности в большинстве случаев ориентирован вдоль направления легкого намагничивания, которое определяется условием минимума энергий  $E_{аниз}$  и  $E_{упруг}$  (см. ур-ие 1). В большинстве случаев преобладает магнитокристаллическая анизотропия, при этом в кубических кристаллах возникает много направлений легкого намагничивания, а у одноосных – единственное, если  $K_1 > 0$ .

При образовании доменов основную роль играет *энергия размагничивания*, которая связана с существованием магнитных полюсов на поверхности частиц. Как показано на рис. 5, при постепенном разбиении ферромагнитного кристалла на области с различным направлением намагниченности уменьшается собственное поле рассеяния, а соответственно и размагничивающее поле внутри кристалла и его энергия размагничивания. Можно вычислить, что при образовании  $N$  доменов энергия размагничивания уменьшается в  $N$  раз по сравнению с первоначальным значением.



**Рис.5.** Схематичное объяснение происхождения доменов.

Изменение направления намагниченности при переходе от одного домена к другому происходит не скачкообразно, а распределяется почти непрерывно на большое число атомных плоскостей. В результате между соседними ферромагнитными областями возникает определенный переходный слой, называемый *доменной стенкой* (*блоховской границей*), имеющий характеристическую толщину и энергию образования. В данном слое вектор намагниченности поворачивается от направления легкого намагничивания, которое он занимал в первом домене, и постепенно переходит в направление легкого намагничивания второго домена (рис. 6). Поскольку в доменной границе спины соседних атомов повернуты друг относительно друга и вектор намагниченности отклоняется от направления легкого намагничивания, происходит возрастание как обменной энергии ( $E_{обмен}$ ), так и энергии магнитной анизотропии ( $E_{аниз}$ ). В то время как обменные силы стремятся уменьшить угол между соседними спинами и тем самым увеличить толщину границы, анизотропия, напротив, стремится уменьшить ее толщину и уменьшить число спинов, отклонившихся от легкого направления. Таким образом, толщина блоховской границы определяется компромиссом между двумя взаимно противоположными тенденциями.



**Рис.6.** Изменения ориентации атомных магнитных моментов внутри доменной стенки ( $\delta_w$  - толщина доменной стенки).

Для количественного описания процессов, происходящих на границе между двумя доменами, воспользуемся выражением (2). Поскольку угол в доменной стенке между соседними спинами мал, можно заменить тригонометрическую функцию “ $\cos\varphi$ ” на “ $1 - 1/2\varphi^2$ ”. Если принять за “нулевой уровень” энергию основного состояния  $E_{обмен} = -2JS^2$  (параллельное расположение спинов,  $\varphi = 0$ ), то обменная энергия пары спинов, расположенных под малым углом  $\varphi$  друг к другу, можно записать в виде  $E_{обмен} = JS^2\varphi^2$ . Поскольку при переходе из одного домена в другой направление спинов меняется на противоположное, то есть полное изменение спина равно  $\pi$  радиан, и состоит из  $N$

последовательных малых поворотов на одинаковые углы, то угол между соседними спинами в доменной стенке равен  $\pi/N$ , а обменная энергия, отнесенная к паре соседних спинов, будет равна  $E_{\text{обмен}} = JS^2(\pi/N)^2$ . Полная энергия цепочки из  $(N + 1)$  атомов будет в  $N$  раз больше ( $NE_{\text{обмен}} = JS^2\pi^2/N$ ).

Как уже было сказано выше, стенка домена беспрельдно возрастала бы по толщине, если бы этому не препятствовала бы магнитокристаллическая анизотропия, которая ограничивает толщину переходного слоя. Можно принять, что доля энергии  $E_{\text{аниз}}$ , связанная с доменной стенкой, приближенно пропорциональна ее толщине (например, для стенки, параллельной грани куба в простой кубической решетке,  $E_{\text{аниз}} = KNa$ , где  $a$  – параметр ячейки). В этом случае магнитная энергия  $E_M^{(\text{стенки})}$  на единицу площади доменной стенки ( $\approx a^2$ ) можно приближенно записать:

$$E_M^{(\text{стенки})} = NE_{\text{обмен}} + E_{\text{аниз}} \approx \frac{JS^2\pi^2}{Na^2} + KNa \quad (6)$$

где  $Na = \delta_w$  – толщина доменной стенки. Воспользовавшись этим выражением, можно показать (см. задачу 5), что число атомных плоскостей внутри стенки равно:

$$N = \left( \frac{JS^2\pi^2}{Ka^3} \right)^{1/2} \quad (7)$$

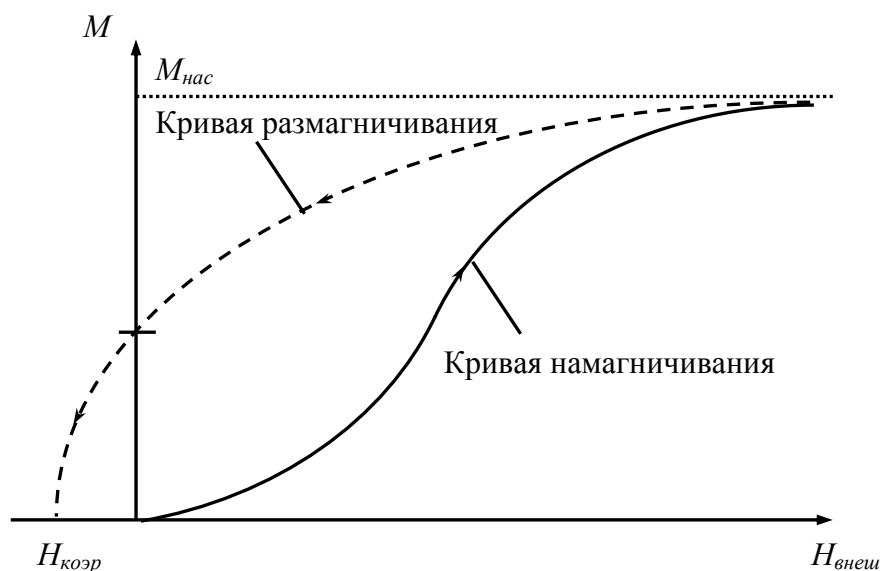
В этом случае полная энергия доменной стенки единичной площади равна:

$$E_M^{(\text{стенки})} \approx 2\pi \left( \frac{KJS^2}{a} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Например, для железа ( $\alpha$ -Fe), в котором поверхность доменной стенки параллельна кристаллографической плоскости (100), оценка по порядку величины дает  $N \approx 300$  и  $E_M \approx 1$  эрг/см<sup>2</sup>.

### 1.3. Петля гистерезиса. Коэрцитивное поле

Одним из важнейших является вопрос о зависимости намагниченности многодоменного ферромагнетика от величины и направления внешнего поля ( $H_{\text{внеш}}$ ). Ход изменения суммарной намагниченности типичного ферромагнетика изображен на рис. 7. Результирующая намагниченность ( $M$ ) в нулевом внешнем поле сначала равна нулю. По мере роста  $H_{\text{внеш}}$  намагниченность увеличивается сначала медленно, затем быстрее. Наконец рост намагниченности прекращается, и она достигает некоторой постоянной величины ( $M_{\text{нас}}$ ), выше которой она уже не поднимается, несмотря на дальнейшее увеличение поля  $H_{\text{внеш}}$ .

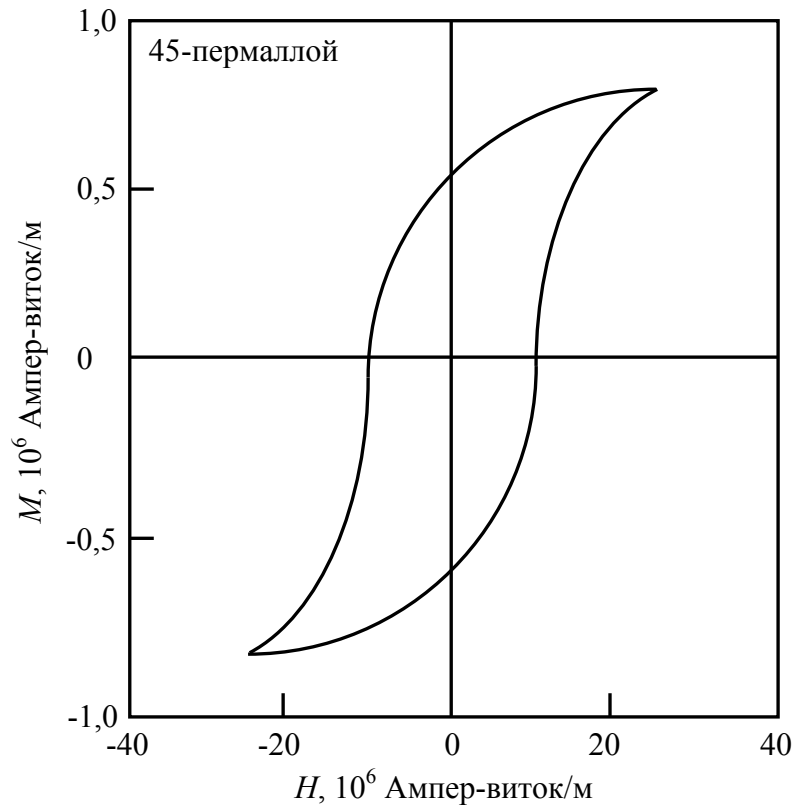


**Рис.7.** Кривая намагничивания образца, который впервые подвергается действию внешнего магнитного поля ( $H_{\text{внеш}}$ ). Нижний участок кривой соответствует обратимому смещению границ доменов; средний участок – необратимому смещению границ доменов; верхний участок – повороту векторов намагниченности доменов в направлении поля. (процессы намагничивания и размагничивания не являются обратимыми).

Теперь постараемся представить себе, что происходит в ферромагнетике в процессе намагничивания. При нулевом поле суммарному объему доменов, намагниченных в одном направлении, соответствует равный ему объем доменов, намагниченных в противоположном направлении, и поэтому результирующая намагниченность равна нулю. Это равновесие, однако, нарушается при наложении внешнего поля  $H_{\text{внеш}}$ . Часть доменов с намагниченностью, антипараллельной полю, поскольку магнитная энергия антипараллельных доменов выше, чем параллельных. По мере роста поля все большую часть объема образца будут занимать домены с намагниченностью, параллельной полю, увеличивая тем самым суммарную намагниченность  $M$ . Наконец антипараллельных полю доменов не остается: магнитные моменты всех атомов располагаются в направлении поля  $H_{\text{внеш}}$ . Данное состояние называется *насыщением*, а намагниченность – *намагниченностью насыщения* ( $M_{\text{нас}}$ ).

При уменьшении величины поля  $H_{\text{внеш}}$  от наибольшего значения ход изменения намагниченности  $M$  уже не будет описываться той же кривой (см. рис. 7). Когда поле  $H_{\text{внеш}}$  уменьшится до нуля, намагниченность  $M$  все еще будет иметь конечную положительную (относительно направления  $H_{\text{внеш}}$ ) величину, которая называется *остаточной намагниченностью*. Для достижения нулевой намагниченности требуется приложить

обратное размагничивающее поле, называемое *коэрцитивной силой* ( $H_{коэр}$ ). Когда поле  $H_{внеш}$  достигает больших отрицательных значений, а затем опять возрастает до больших положительных значений, изменение намагниченности описывается кривой, называемой *петлей гистерезиса*. На рис. 8 показана петля гистерезиса для сплава  $Fe_{0,55}Ni_{0,45}$  (пермаллой). При последующих изменениях поля от  $H_{внеш}$  до  $-H_{внеш}$  зависимость  $M = f(H_{внеш})$  описывается той же кривой.

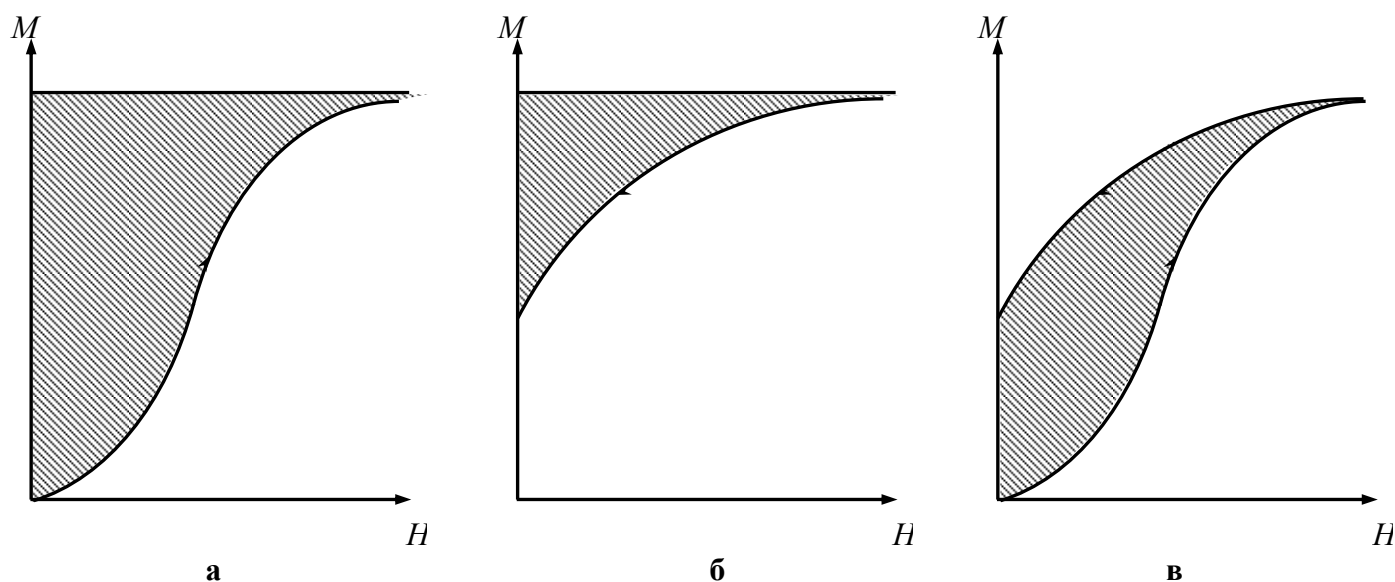


**Рис.8.** Петля гистерезиса ферромагнитного материала (45-пермаллой).

Характерной особенностью этой кривой является то, что она наглядно показывает отставание процесса размагничивания от уменьшающегося намагничивающего поля. Это отставание показывает, что энергия, приобретенная ферромагнетиком при намагничивании, не полностью отдается при размагничивании – часть энергии теряется. Величина магнитной энергии, потерянной в течение полного цикла, пропорциональна площади, охватываемой петлей гистерезиса. Предположим, что образец ферромагнетика намагничивается от состояния  $H_{внеш} = 0$  и  $M = 0$ . Магнитная энергия, накапливаемая образцом при увеличении поля от  $H_{внеш} = 0$  до  $H_{внеш} = H'$ , будет определяться следующим выражением:

$$E = \int_0^{H'} \mu \cdot H_{внеш}(M) dM$$

Когда  $H$  достигает значений, соответствующих насыщению, полная накопленная энергия пропорциональна площади заштрихованного участка на рис. 9 а. Когда поле  $H_{внеш}$  спадает к нулю, кривая, описывающая изменение намагниченности, идет, как показано на рис. 9 б, и потенциальная энергия, выделяющаяся при размагничивании, пропорциональна площади заштрихованного участка на этом графике. Энергия, сохраненная в образце в результате этого процесса, пропорциональна разности этих двух площадей, то есть площади заштрихованного сегмента на рис. 9 в. Чтобы показать, что потеря энергии при полном цикле пропорциональна площади петли гистерезиса, достаточно выполнить аналогичный расчет для остальных участков петли. Таким образом, кривая петли гистерезиса является весьма важной характеристикой магнитных материалов, поскольку она позволяет рассчитывать энергетические потери в устройствах, где эти материалы используются.



**Рис.9.** Заштрихованные области кривой намагничивания, отвечающие: (а) энергии намагничивания; (б) части энергии, которая возвращается при размагничивании образца; (в) результирующей потерянной энергии (см. текст).



## §2. Физические основы мессбауэровской спектроскопии

### 2.1. Мессбауэровская спектроскопия

Метод *мессбауэровской спектроскопии*, называемый иногда спектроскопией *ядерного гамма-резонанса* (ЯГР), основан на изучении поглощения  $\gamma$ -излучения, испущенного каким-либо ядром-источником ( $E_\gamma \sim 10^4 \div 10^5$  эВ;  $\nu \sim 10^{18} \div 10^{19}$  Гц) другим ядром того же изотопа, находящимся в исследуемом образце. При этом свидетельством о резонансном поглощении являются регистрируемые различными детекторами (например, сцинтилляционными или полупроводниковыми) так называемые линейчатые спектры, характеризующиеся рекордным для спектроскопических методов, в случае ядерного гамма-резонанса, разрешением по энергии.

Несмотря на почти пятидесятилетнюю историю открытия *Рудольфом Мессбауэром* (*Moessbauer R.L. // Zts. Phys. 1958. Bd. 151. S. 124-143*) эффекта резонансного излучения или поглощения  $\gamma$ -квантов без потери энергии на отдачу ядра, до сих пор не ослабевает активное использование мессбауэровской спектроскопии в различных областях естественных наук, медицины, техники и даже промышленности. Для удовлетворения информационных потребностей мессбауэровского сообщества на базе Центра мессбауэровских данных (*Mossbauer Effect Data Center - MEDC*) был создан веб-сайт [www.unca.edu/medc](http://www.unca.edu/medc), на котором представлена база данных и номера журнала "*Mossbauer Effect Reference and Data Journal*". Кроме того, ежегодно проводятся российские и международные специализированные конференции, на которых докладываются работы по фундаментальным и прикладным исследованиям с применением мессбауэровской спектроскопии.

### 2.2. Характеристики атомного ядра и энергетические ядерные переходы

Испускание и поглощение мессбауэровского  $\gamma$ -излучения связано с так называемыми *ядерными переходами*. Поэтому прежде чем объяснить физическую сущность эффекта Мессбауэра, а также обсудить возможности самой мессбауэровской спектроскопии, кратко остановимся на основных характеристиках атомного ядра и вопросах, связанных с ядерными энергетическими переходами.

Каждое атомное ядро обладает рядом физических характеристик, таких например, как: масса, заряд, линейный размер, плотность и т.д. Кроме того, поскольку атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, обладающих спином  $\frac{1}{2}$ , то и само ядро может иметь отличный от нуля *суммарный спин* ( $I$ ). Отсутствие или наличие у ядра спина и его

значение определяются числом протонов и нейтронов, то есть связаны с такими характеристиками ядра, как его заряд  $Z$  (порядковый номер элемента) и массовое число  $M$  (общее число протонов и нейтронов). Существуют следующие зависимости ядерного спина от этих величин:

- При четных значениях  $Z$  и  $M$ : ядерный спин  $I = 0$ , например, у таких очень распространенных изотопов ( $^M\text{Э}$ ), как  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  и др.
- У всех элементов с нечетным  $M$  при любом  $Z$ , то есть, когда числа протонов и нейтронов разной четности, ядра имеют полуцелочисленный спин:  $I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ , например, у изотопов  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и др.
- При нечетных  $Z$  и  $M$  ядро обладает целочисленным спином:  $I = 1, 2, 3, \dots$ , например, у изотопов  $^2\text{H}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$  и др.

Согласно законам классической электродинамики вращение электрически заряженной частицы вокруг некоторой оси индуцирует магнитное поле, совпадающее по направлению с осью вращения. Такая система характеризуется *магнитным моментом*, пропорциональным угловому моменту количества движения:  $P = I\hbar$  ( $\hbar = h/2\pi$  - постоянная Планка с чертой). Для ядер, обладающих ненулевым спином, пропорциональность магнитного момента ( $\mu_{\text{я}}$ ) угловому моменту количества движения выражается следующим соотношением:

$$\mu_{\text{я}} = \gamma_{\text{я}} P = \gamma_{\text{я}} I \hbar, \quad (25)$$

где коэффициент пропорциональности  $\gamma_{\text{я}}$  называется гиромагнитным отношением ядра. Также ядерный магнитный момент может быть выражен через так называемый ядерный  $g$ -фактор, представляющий собой безразмерную постоянную  $g_{\text{я}}$ , и ядерный магнетон бора ( $\beta_{\text{я}}$ ):

$$\mu_{\text{я}} = g_{\text{я}} \beta_{\text{я}} I, \quad (26)$$

где  $\beta_{\text{я}} = e\hbar/2m_p c$  ( $e$  – заряд электрона,  $m_p$  – масса протона,  $c$  – скорость света). Важно отметить, что значения  $I$ ,  $\gamma_{\text{я}}$ ,  $\beta_{\text{я}}$  определяются природой ядра и являются табулированными константами.

Помимо магнитного момента, каждое ядро характеризуется электрическим *квадрупольным моментом* ( $eQ$ ), который является мерой отклонения распределения электрического заряда от сферической симметрии. Качественно можно представить четыре возможных типа ядер (рис. 16). Если суммарный спин ядра и, следовательно, его магнитный момент ( $\mu_{\text{я}}$ ) равны нулю (рис. 16 а), то распределение заряда в ядре характеризуется сферической симметрией и квадрупольный момент отсутствует. Распределение заряда остается сферическим ( $eQ = 0$ ) и при спине ядра  $I = 1/2$  ( $\mu_{\text{я}} \neq 0$ ) (рис.

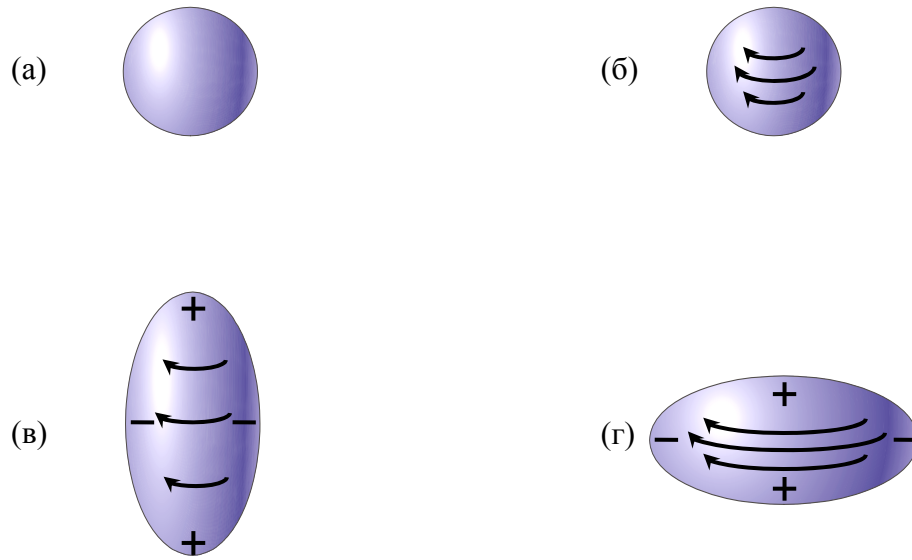


Рис. 16. Качественное представление типов ядер.

16 б). Если  $I \geq 1$  ( $\mu_N \neq 0$ ), то сферическая симметрия распределения заряда нарушается, и появляется электрический квадрупольный момент  $eQ \neq 0$ . На рисунках 16 в и 16 г представлены, соответственно, два случая:  $eQ \geq 0$ , когда ядерный заряд распределен вдоль оси квантования (например,  $eQ(^{57}\text{Fe}) = +0.15$  барн), и  $eQ \leq 0$ , если заряд распределяется перпендикулярно этой оси (например,  $eQ(^{119}\text{Sn}) = -0.109$  барн).

В общем случае, квадрупольный момент является симметричным тензором с компонентами ( $Q_{ij}$ ), определяемыми следующим соотношением:

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - r^2) \rho(r) dV, \quad (27)$$

где  $\rho(r)$  – плотность ядерного заряда ( $r$  – радиус-вектор);  $V$  – объем ядра;  $\{x_{i(j)}\}$  – декартовы координаты. Если выбрать систему координат, в которой тензор квадрупольного момента приводится к диагональному виду, то независимыми оказываются только три компоненты ( $Q_{xx}$ ,  $Q_{yy}$ ,  $Q_{zz}$ ). Наличие спина  $I \geq 1$  обеспечивает распределению ядерного заряда цилиндрическую симметрию. Если принять за главную ось эллипсоида вращения ось “z”, то, учитывая, что  $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$  (симметричный тензор), имеем  $Q_{xx} = Q_{yy} = -1/2 Q_{zz}$ . Таким образом, для определения квадрупольного момента ядра нужен всего один параметр:

$$Q \equiv Q_{zz} = \int (3z^2 - r^2) \rho(r) dV \quad (28)$$

В соответствии с приведенным выражением размерность квадрупольного момента ядра  $eQ$  будет определяться, вообще говоря, произведением заряда на квадрат расстояния, но обычно в качестве единицы измерения используется “барн” (1 барн =  $10^{-28}$  м<sup>2</sup>).

Отметим, что все известные величины ядерных квадрупольных моментов невелики и лежат в пределах  $-2 \leq eQ \leq +10$  барн.

Для дальнейшего изложения важно также кратко остановиться на том, какие параметры характеризуют возбужденные состояния ядер.

Во-первых, находясь в возбужденном состоянии, любое ядро будет характеризоваться своим набором рассмотренных выше ядерных параметров  $\{I^{(возб)}, \mu_{Я}^{(возб)}, eQ^{(возб)}\}$ , отличных от соответствующих параметров основного состояния (рис. 17).

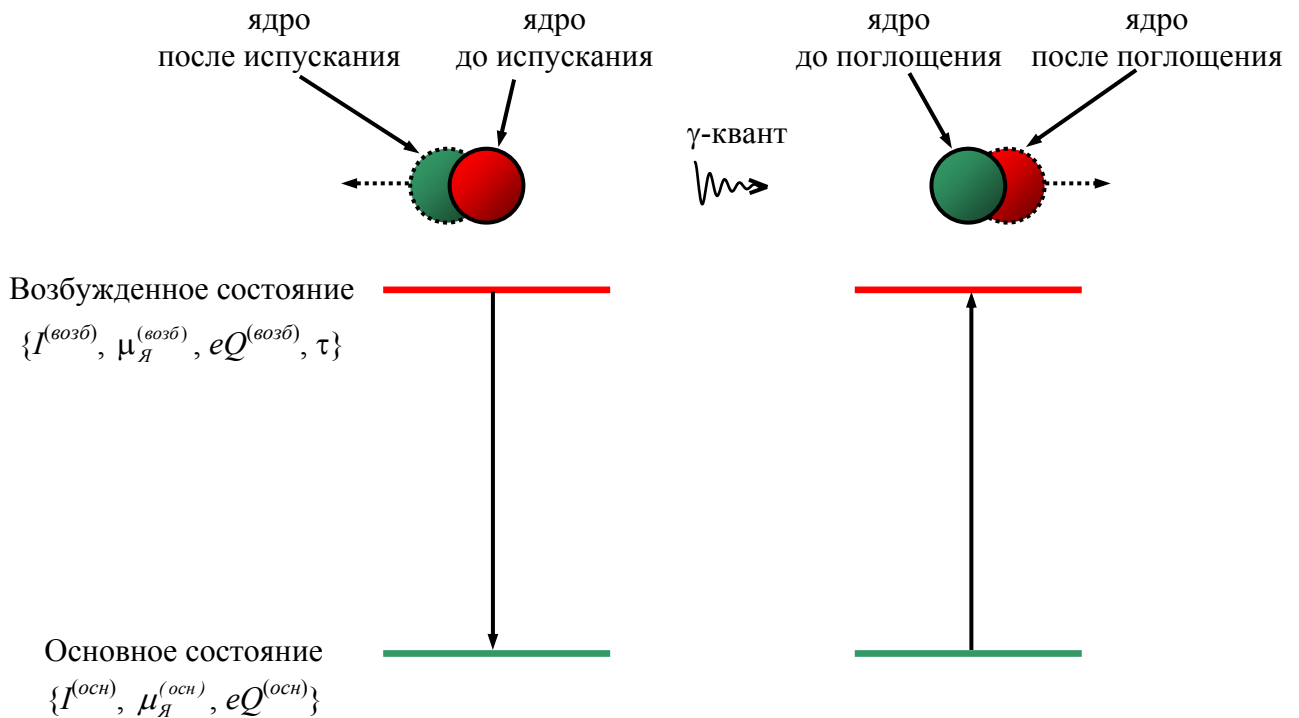


Рис. 17. Схема ядерного энергетического перехода двухуровневой системы

Во-вторых, поскольку атомное ядро, как и сам атом, является квантовой системой, при переходе из одного стационарного состояния в другое оно либо поглощает, либо испускает энергию. Согласно теории Эйнштейна, развитой для двухуровневых квантовых систем (то есть систем, в которых один из уровней соответствует основному состоянию, а второй - возбужденному), ядро может находиться в основном состоянии бесконечно долгое время без воздействий извне. Напротив, время жизни ( $\tau$ ) в возбужденном состоянии является конечной величиной ( $\sim 10^{-6} \div 10^{-9}$  с), а сам энергетический переход из одного состояния в другое может считаться практически мгновенным. При этом каждое возбужденное состояние ядра характеризуется вероятностью спонтанного перехода ( $w$ ) в

единицу времени, которая может быть связана со средним временем жизни ядра в этом возбужденном состоянии ( $\tau$ ) с помощью соотношения:

$$\tau = 1/\omega. \quad (29)$$

Чаще всего для того чтобы охарактеризовать степень устойчивости данного возбужденного состояния ядра используют *период полупревращения* ( $\tau_{1/2}$ ), то есть время, за которое вероятность нахождения ядра в возбужденном состоянии уменьшается вдвое. Учитывая это определение, можно записать следующее выражение, связывающее  $\tau$  и  $\tau_{1/2}$ :

$$\tau_{1/2} = \ln 2 \cdot \tau. \quad (30)$$

В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга энергия изолированной квантовой системы не может быть определена точнее, чем  $\Delta E \geq \hbar/\tau$  (где  $\tau$  - среднее время жизни данного состояния). Поскольку время жизни основного состояния  $\tau \rightarrow \infty$ , его энергия ( $E^{(основ)}$ ) может быть определена очень точно. Напротив, время жизни возбужденного состояния ядра имеет конечное значение и, следовательно, каждый энергетический уровень возбужденного состояния будет иметь некоторую, как говорят, *естественную ширину* (рис. 18):

$$\Gamma \equiv \Delta E = \hbar / \tau \quad (31)$$

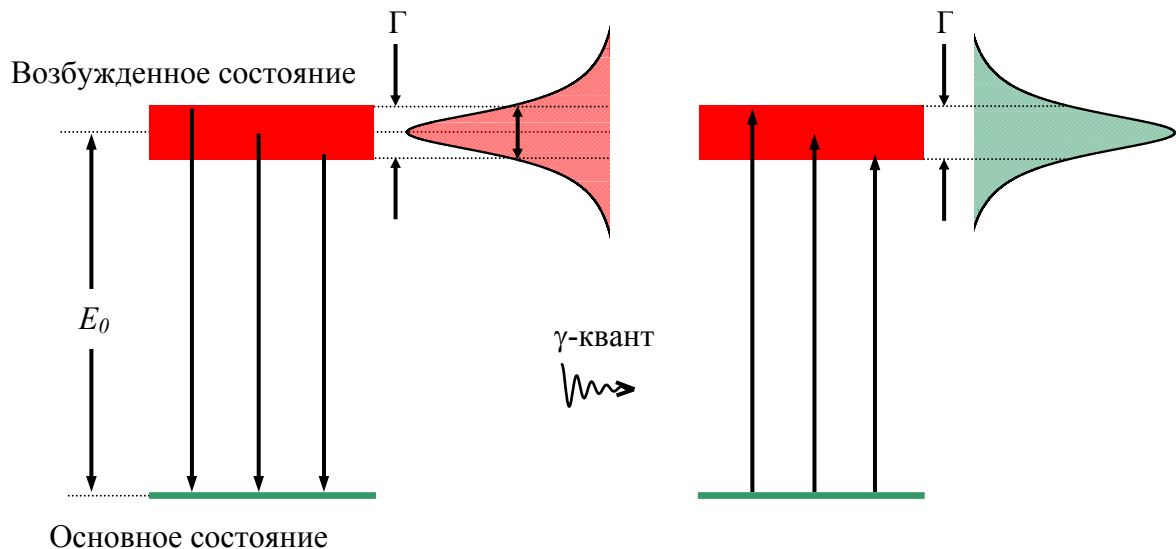


Рис. 18. Схема, поясняющая причину возникновения у энергетических линий испускания и поглощения конечной ширины ( $\Gamma$ )

Вследствие экспоненциального характера распада возбужденного состояния ядра, энергетическая линия излучения, то есть зависимость интенсивности излучения от его

энергии, будет описываться (в предположении неподвижного бесконечно тяжелого свободного ядра) *функцией Лоренца*  $W_L(E)$  (рис. 19), которая параметрически зависит от энергии ( $E_0$ ), отвечающей максимальной интенсивности испускания, и естественной ширины ( $\Gamma$ ) уровня возбужденного состояния:

$$W_L(E) = \frac{2}{\pi\Gamma} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (32)$$

Аналогичную форму и параметрическую зависимость имеет энергетическая линия поглощения, называемая *сечением резонансного поглощения*  $\sigma(E)$ .

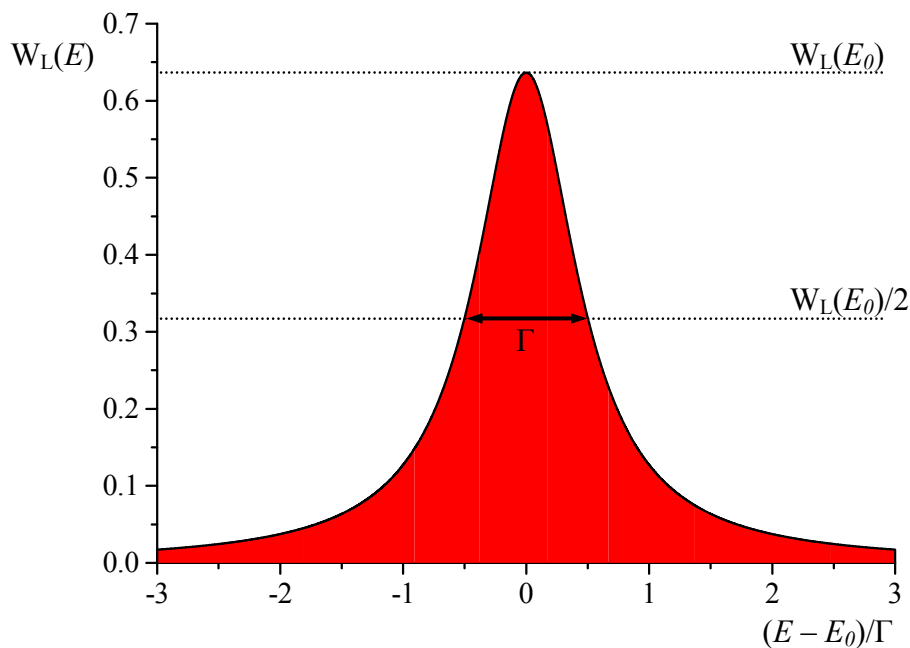


Рис. 19. Форма энергетической линии излучения

Оценка естественной ширины линий излучения или поглощения для различных ядер, находящихся в возбужденных состояниях с временами жизни  $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-8}$  с, приводит к значениям  $\Gamma \sim 10^{-7} \div 10^{-9}$  эВ, что существенно ниже энергий  $\gamma$ -квантов ( $E_\gamma \sim 10 - 100$  кэВ), испускаемых ядром при его переходе основное состояние или поглощаемых при переходе из основного в возбужденное состояние. Таким образом, мессбауэровскую спектроскопию по праву считают физико-химическим методом исследования с рекордным энергетическим разрешением  $\sim 10^{11} \div 10^{13}$ .

### 2.3. Физическая суть эффекта Мессбауэра

Для того чтобы понять физическую суть эффекта Мессбауэра, рассмотрим сначала процесс испускания и поглощения  $\gamma$ -квантов свободными эквивалентными ядрами (рис. 20). При испускании равномерно движущимся (в силу тепловых смещений) ядром-источником  $\gamma$ -кванта с энергией  $E_0$  в соответствии с законами сохранения импульса и энергии получим, что энергия  $E_\gamma^{(испущ)}$ , уходящая с испущенным  $\gamma$ -квантом подчиняется следующему выражению:

$$E_\gamma^{(испущ)} = E_0 - E_R - E_D \quad (33)$$

где  $E_0 = (E^{(возб)} - E^{(основ)})$  – разность энергий возбужденного и основного состояний ядра-источника;  $E_R$  – энергия отдачи ядра,  $E_D$  – доплеровское смещение (знак “-” в уравнении (33) соответствует случаю движения ядра-источника в противоположном вылету  $\gamma$ -кванта направлению).

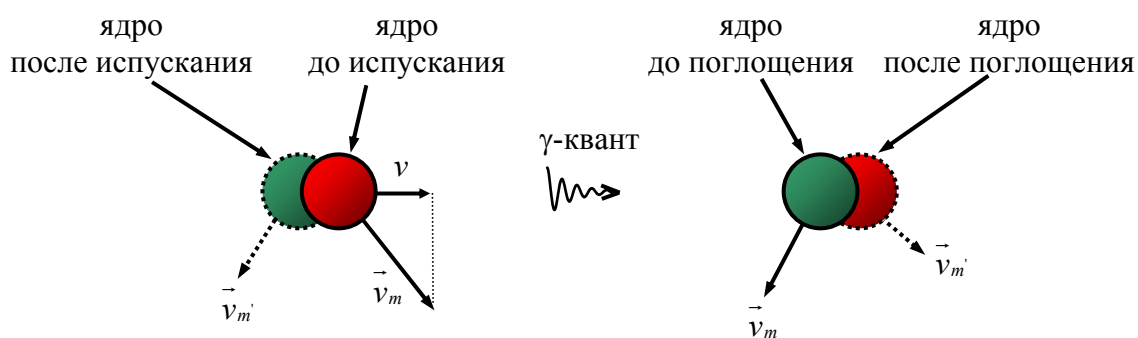


Рис. 20. Схема излучения  $\gamma$ -кванта свободно движущимся ядром

Энергия отдачи ядра  $E_R$  может быть представлена следующим выражением:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}, \quad (34)$$

где  $m$  – масса ядра;  $c$  – скорость света. Можно показать, что по своему порядку энергия отдачи существенно меньше энергии ядерного перехода ( $E_R \sim 10^{-2} \div 10^{-4}$  эВ), однако эта величина на много порядков больше, чем естественная ширина ( $\Gamma$ ) линий поглощения или испускания:  $E_R/\Gamma \sim 10^4 \div 10^6$ . Левая кривая на рис. 21 изображает распределение энергий испускаемых  $\gamma$ -квантов, обусловленное доплеровским уширением. Если принять значение энергии, соответствующее пунктирной стрелке на рис. 21 за разность энергий возбужденного и основного состояний источника ( $E_0$ ), то ширина пика обусловлена доплеровским уширением, а разность энергий  $E_R$  между пунктирной линией и средней

энергией левой кривой равна энергии отдачи, передаваемой ядру источника при испускании  $\gamma$ -кванта.

Доплеровское смещение  $E_D$  обусловлено изотропным поступательным движением ядра. В случае, когда ядро движется в определенном направлении в соответствии с законами сохранения энергии и импульса:

$$E_0 + \frac{\vec{P}^2}{2m} = \frac{(\vec{P} - \vec{p}_\gamma)^2}{2m} + E_\gamma^{(испущ)}, \quad (35)$$

где  $\vec{P}$  - импульс движущегося ядра до испускания,  $\vec{p}_\gamma$  - импульс  $\gamma$ -кванта. Можно показать, что в таком случае уравнение (33) приобретет вид:

$$E_\gamma^{(испущ)} = E_0 - E_R + v \frac{E_0}{c}, \quad (36)$$

где  $v$  – проекция скорости движения ядра-источника на направление вылета  $\gamma$ -кванта.

Поскольку изотропное поступательное движение ядра является случайным процессом и распределение по проекции скорости на выбранное направление – максвелловским, на самом деле, такое доплеровское смещение приводит к гауссовскому распределению энергий испускания  $\gamma$ -квантов. Центр такого распределения имеет энергию  $E_\gamma^{(испущ)} = E_0 - E_R$ , что формально соответствует случаю движения испускающего ядра перпендикулярно направлению вылета  $\gamma$ -квантов (рис. 21). Ширина этого распределения, называемая доплеровским уширением  $D$  при таких условиях определяется как:

$$D = E_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}}, \quad (37)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

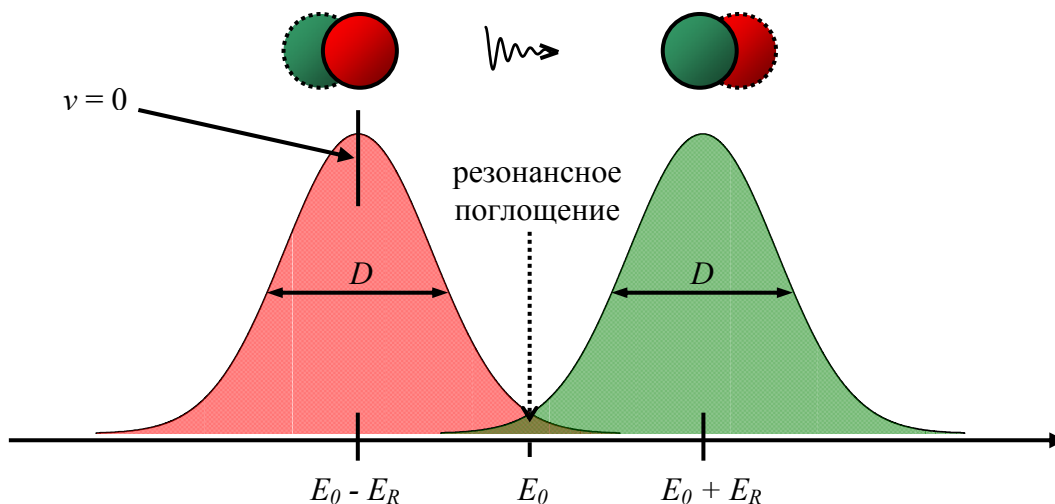


Рис. 21. Распределение испускаемых и поглощаемых  $\gamma$ -квантов по энергиям



В мессбауэровской спектроскопии ядра источника и образца одинаковы и отличаются только энергетическим состоянием. Чтобы ядро, совершающее тепловое движение и находящееся в основном состоянии  $E^{(основ)}$ , могло поглотить  $\gamma$ -квант, испущенный источником, и перейти в возбужденное состояние, претерпев отдачу, энергия поглощенного  $\gamma$ -кванта должна быть равна:

$$E_{\gamma}^{(ногл)} = E_0 + E_R \quad (38)$$

(Слагаемое, соответствующее доплеровскому смещению  $E_D$ , здесь опущено, т.к. в случае поглощения так же, как и при испускании линии претерпевают лишь доплеровское уширение).

Кривая распределения таких  $\gamma$ -квантов, показанная на рис. 21 справа, симметрична по отношению к кривой распределения испущенных  $\gamma$ -квантов с энергиями (33), так как энергия  $E_R$  и ширина распределения  $D$  для случая испускания и поглощения одинаковы по абсолютной величине. Как видно из рисунка, область перекрывания площадей, ограниченных двумя кривыми (заштрихованная часть), очень мала. Это значит, что очень мала вероятность ядерного  $\gamma$ -резонанса для свободно двигающихся в газовой или жидкой фазах атомов или молекул, то есть мала вероятность того, что испущенный возбужденным ядром  $\gamma$ -квант будет поглощен ядром, находящимся в основном состоянии. Подчеркнем, что главной причиной несовпадения энергий  $E_{\gamma}^{(испуц)}$  и  $E_{\gamma}^{(ногл)}$  является несовпадение по знаку больших по значениям в сравнении с естественными ширинами энергетических уровней возбужденных состояний  $\Gamma$  энергий отдачи  $E_R$ .

Открытие Мессбауэра заключалось именно в решении проблемы, связанной с энергией  $E_R$ . Как следует из уравнения (33), энергию отдачи можно уменьшить, сильно увеличив эффективную массу ( $m$ ). Если рассмотреть ядерный переход для атома в твердом теле, то изменение энергии такого перехода будет определяться, кроме энергии смещения кристалла в целом  $\Delta E_t$ , дополнительно изменением внутренней энергии этого кристалла  $\Delta E_{in}$ . Учитывая, что кристалл является квантовой системой, изменение его энергии может происходить только на дискретные значения, и, если прикладываемой энергии не хватает для перевода кристалла из одного состояния в другое, его внутренняя энергия не изменяется, то есть  $\Delta E_{in} = 0$ . В этом случае изменение будет определяться только энергией отдачи всего кристалла  $E_R^{(крист)}$ , которая с учетом соотношения масс ядра и твердого тела несоизмеримо мала, по сравнению энергией отдачи  $E_R$  для свободного атома. Таким образом, естественная ширина  $\Gamma \gg E_R^{(крист)}$ , что означает отсутствие смещения линий испускания и поглощения относительно друг друга. В этом и состоит

качественное объяснение возможности ядерного резонансного поглощения в кристаллических матрицах.

## 2.4. Общая схема ядерных превращений в эффекте Мессбауэра.

### Характеристики основных мессбауэровских изотопов

Для появления принципиальной возможности наблюдения эффекта Мессбауэра необходимо наличие источника “мессбауэровских”  $\gamma$ -квантов, которые находятся в возбужденном состоянии с энергией мессбауэровского перехода. Для получения таких ядер берутся ядра-мишени и подвергаются различным энергетическим воздействиям. В результате получают *материнские ядра* в метастабильном состоянии, которые, по сути, и являются *мессбауэровским источником*. Затем эти ядра самопроизвольно превращаются в дочерние ядра, находящиеся в возбужденном состоянии, которые и являются источниками  $\gamma$ -квантов с энергией мессбауэровского перехода (рис. 22). Лимитирующим фактором продолжительности использования такого источника является, как правило, период полураспада материнского изотопа, потому что сам переход из возбужденного состояния в основное с испусканием мессбауэровских  $\gamma$ -квантов происходит достаточно быстро. Поэтому для изготовления источников подбирают изотопы с достаточно

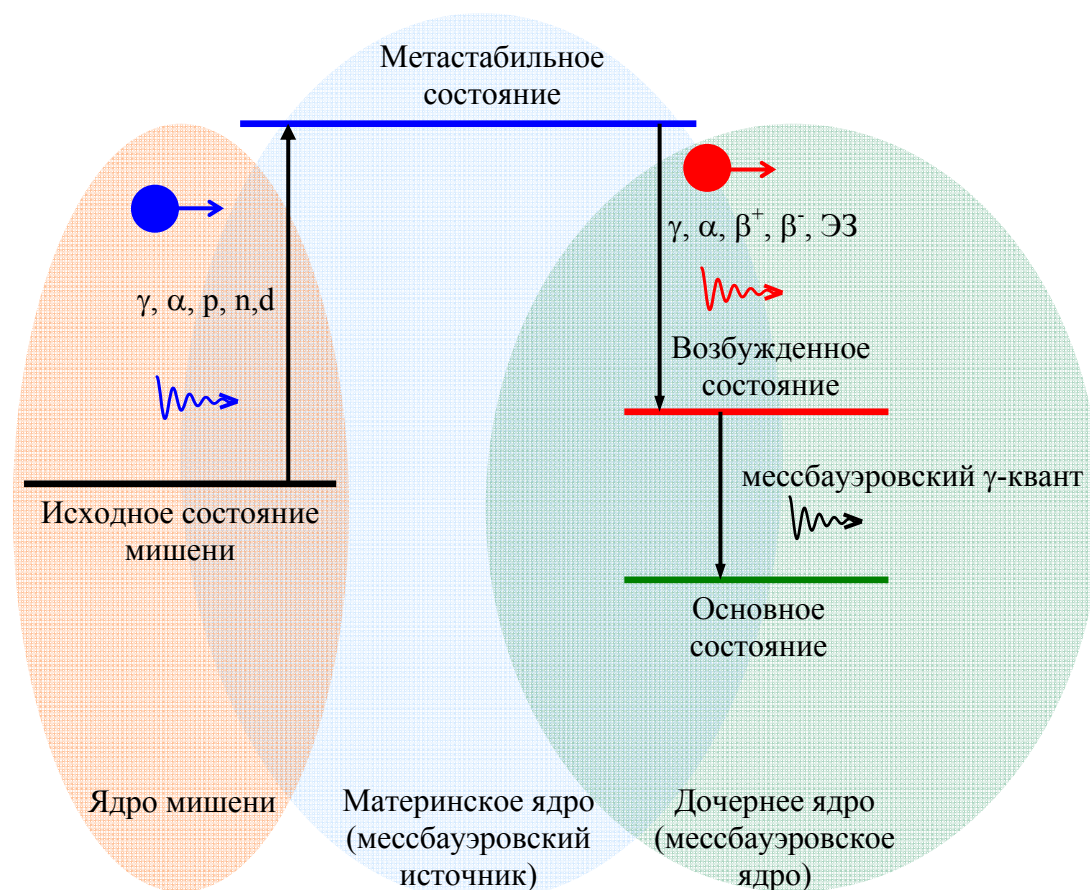


Рис. 22. Общая схема ядерных превращений для получения мессбауэровских  $\gamma$ -квантов 25

продолжительным периодом полураспада.

Можно перечислить некоторые требования к радиоактивным источникам, выполнение которых необходимо для наблюдения эффекта Мессбауэра (ядерного гамма-резонанса).

- В источнике должен происходить процесс релаксации возбужденных ядер с испусканием  $\gamma$ -излучения, в котором должна участвовать достаточная часть ядер, так как возможны и другие побочные релаксационные процессы, например, с эмиссией оже-электронов.
- Энергия  $\gamma$ -излучения не должна быть слишком велика ( $E_\gamma < 150$  кэВ), чтобы энергия отдачи ( $E_R$ ) не превышала колебательных квантов решетки.
- Период полураспада ( $\tau_{1/2}$ ) мессбауэровского возбужденного ядра должен быть достаточно большим ( $1 < \tau_{1/2} < 100$  нс), чтобы неопределенность в энергии (ширина уровня), связанная с принципом неопределенности Гейзенберга, не сказывалась на разрешающей способности метода и точности экспериментального определения энергии  $\gamma$ -излучения. Однако период  $\tau_{1/2}$  не должен быть слишком большим, чтобы в мессбауэровском спектре получались достаточно интенсивные и широкие линии, поскольку слишком узкие линии трудно, а иногда даже невозможно экспериментально наблюдать.
- У мессбауэровского ядра должен быть долгоживущий предшественник – материнский радиоактивный изотоп, достаточно удобный в обращении. Распад этого изотопа должен происходить через стадию образования мессбауэровского уровня.
- Основное состояние изотопа должно быть устойчиво, а вероятность (сечение) поглощения  $\gamma$ -квантов должно быть достаточно велико. Необходимо также или достаточное природное содержание этого изотопа, или возможность легко проводить обогащение.

Несмотря на то, что на сегодняшний день известно около 100 изотопов почти 50-ти элементов, в качестве мессбауэровских нуклидов чаще всего используют только два изотопа:  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ; реже  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{197}\text{Au}$ . Это подтверждается, в частности, и количеством научных публикаций по мессбауэровской спектроскопии с использованием различных нуклидов (рис.23). На рисунке 24 приведены схемы и параметры ядерных переходов для этих двух наиболее “популярных” мессбауэровских нуклидов.

В случае  $^{57}\text{Fe}$  распад радиоактивного материнского изотопа  $^{57}\text{Co}$  проходит через стадию образования при К-захвате электронов возбужденных состояний изотопа  $^{57}\text{Fe}^*$ ,

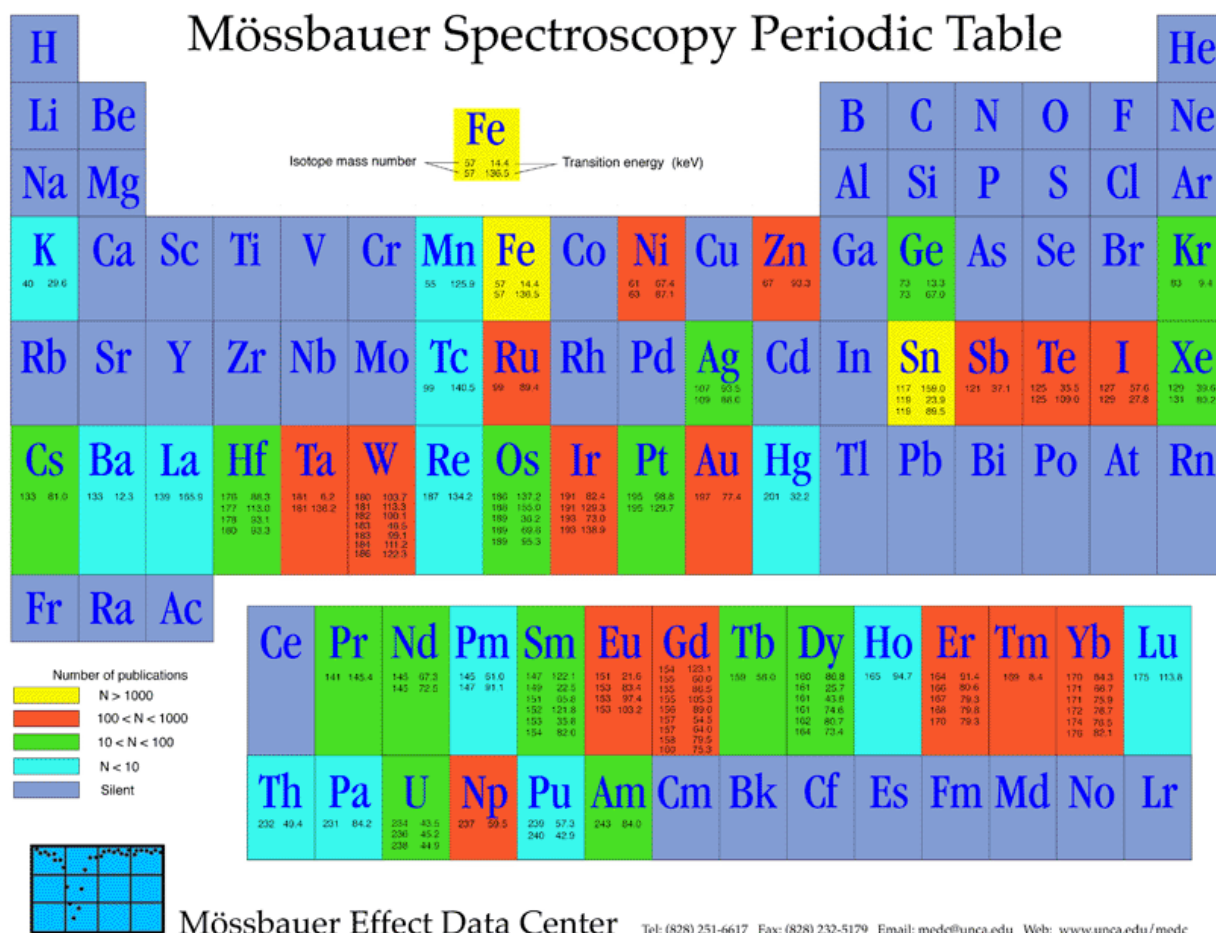


Рис. 23. Таблица мессбауэровских изотопов (www.mossbauer.org)

который затем переходит в основное состояние  $^{57}\text{Fe}$ . Получаемый на синхротроне изотоп  $^{57}\text{Co}$  вполне доступен и, таким образом, как материнский изотоп удовлетворяет четвертому условию. Из верхнего возбужденного состояния  $^{57}\text{Fe}^*$  меньшая часть ядер (~9 %) непосредственно переходит в основное состояние  $^{57}\text{Fe}$  с испусканием  $\gamma$ -квантов высокой энергии, а большая часть (~91 %) - в более низкое возбужденное состояние (мессбауэровский уровень), удовлетворяющее третьему условию. Изотоп  $^{57}\text{Fe}$  в основном состоянии удовлетворяет последнему условию, и, хотя его природное содержание составляет всего лишь около 2 %, этого вполне достаточно для проведения мессбауэровских исследований железосодержащих соединений.

В случае  $^{119}\text{Sn}$  также образуется промежуточный мессбауэровский уровень, характеристики которого удовлетворяют всем перечисленным выше требованиям.

В заключение отметим, что подобно рассмотренному выше случаю радиоактивного перехода  $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$  в некоторых мессбауэровских источниках материнский изотоп

химически отличается от дочернего мессбауэровского изотопа. Радиоактивный распад подобного материнского изотопа, предшествующий испусканию мессбауэровского  $\gamma$ -квантов, может привести атом в метастабильное состояние с избытком или недостатком внутренних электронов. В металлах времена электронной релаксации очень малы ( $\sim 10^{-15}$  с), тогда как в неметаллических твердых телах или биологических соединениях они могут

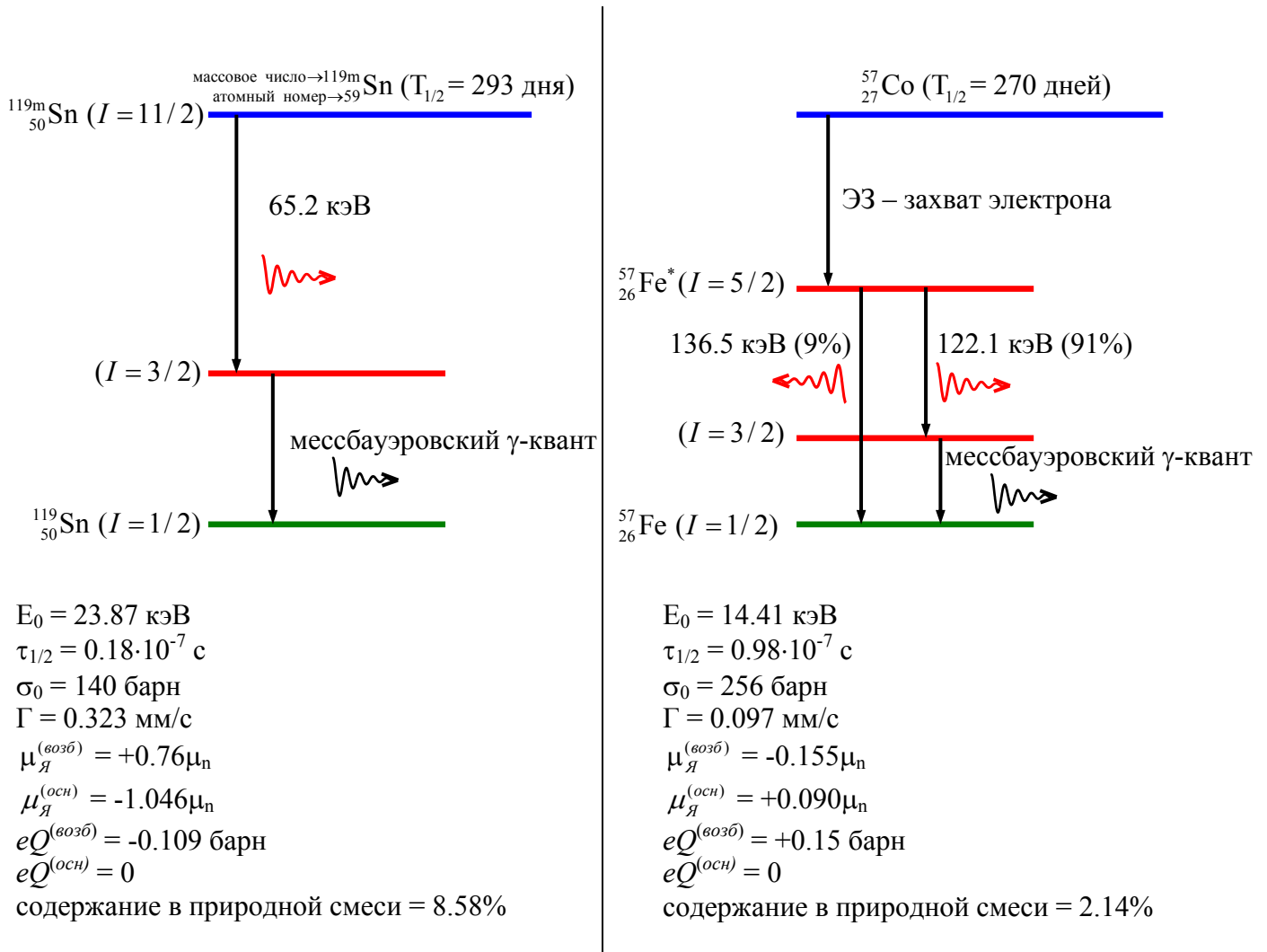


Рис. 24. Схема ядерных превращений для мессбауэровских изотопов  $^{119}\text{Sn}$  (слева) и  $^{57}\text{Fe}$  (справа)

оказаться сравнимыми или бóльшими, чем время жизни возбужденного состояния. Это обстоятельство оказывается особенно важным при интерпретации так называемых эмиссионных мессбауэровских спектров, когда материнские ядра находятся в исследуемом образце, который сам выступает в роли мессбауэровского источника.

## 2.5. Постановка мессбауэровского эксперимента

Возможность использования эффекта Мессбауэра для исследования строения вещества обусловлена тем, что энергия ядерного перехода ( $E_\gamma$ ) зависит не только от

самого ядра (изотопа элемента), но и также от электронного окружения ядра в исследуемом соединении, действующих на него внутренних электрических и магнитных полей. В качестве источника  $\gamma$ -излучения и его поглотителя в мессбауэровской спектроскопии используются разные вещества. Таким образом, ядра одного и того же изотопа в источнике и поглощающем веществе находятся, вообще говоря, в разном химическом окружении, поэтому  $E_{\gamma}^{(исм)} \neq E_{\gamma}^{(погл)}$ , и, как следствие, энергия испускаемого  $\gamma$ -кванта такова, что он не может быть поглощен ядром поглотителя, то есть резонансного поглощения не наступает.

В мессбауэровском эксперименте настройка источника монохроматического  $\gamma$ -излучения для достижения резонанса осуществляется за счет *эффекта Доплера*, с помощью которого можно немного варьировать энергию  $E_{\gamma}^{(исм)}$ , двигая с определенной скоростью ( $v$ ) источник относительно поглощающего вещества:

$$E_{\gamma}^{(исм)} = E_0 \frac{\sqrt{1-(v/c)^2}}{1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta} \approx E_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \cos \vartheta \right), \quad (37)$$

где  $E_0$  – энергия  $\gamma$ -перехода в неподвижном источнике;  $c$  – скорость света. Из приведенного выражения видно, что изменение энергии  $\gamma$ -кванта зависит от угла ( $\vartheta$ ) между направлением движения ядра-излучателя и направлением вылета  $\gamma$ -кванта. Однако в случае продольного эффекта Доплера ( $\vartheta = 0$ ) и при малых скоростях движения источника ( $v \ll c$ ) относительно поглотителя выражение (37) существенно упрощается:

$$E_{\gamma}^{(исм)} = E_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right) \quad (38)$$

Доплеровское движение модулирует энергию  $\gamma$ -кванта, и когда энергия  $E_{\gamma}^{(исм)}$  становится равной  $E_{\gamma}^{(погл)}$ , он поглощается ядром, то есть происходит ядерный  $\gamma$ -резонанс. Чем больше скорость движения источника в направлении поглотителя ( $+v$ ), тем больше  $E_{\gamma}^{(исм)}$ . Наблюдаемые в мессбауэровской спектроскопии разности энергий  $|E_{\gamma}^{(исм)} - E_{\gamma}^{(погл)}|$  соответствуют относительным скоростям движения порядка миллиметра в секунду, которые легко достигаются и экспериментально надежно фиксируются.

Таким образом, мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности поглощения  $\gamma$ -излучения от доплеровской скорости движения источника относительно поглощающего вещества, которая фактически эквивалентна зависимости от энергии  $\gamma$ -квантов (рис. 25). Количественной мерой интенсивности  $\gamma$ -излучения служит число электрических импульсов ( $N_i$ ), сформированных в течение строго задаваемого

интервала времени. Скоростные единицы измерения можно всегда сопоставить с более привычной энергетической или частотной шкалой. Так, например, при  $E_{\gamma}^{(исм)}(^{57}\text{Fe}) =$

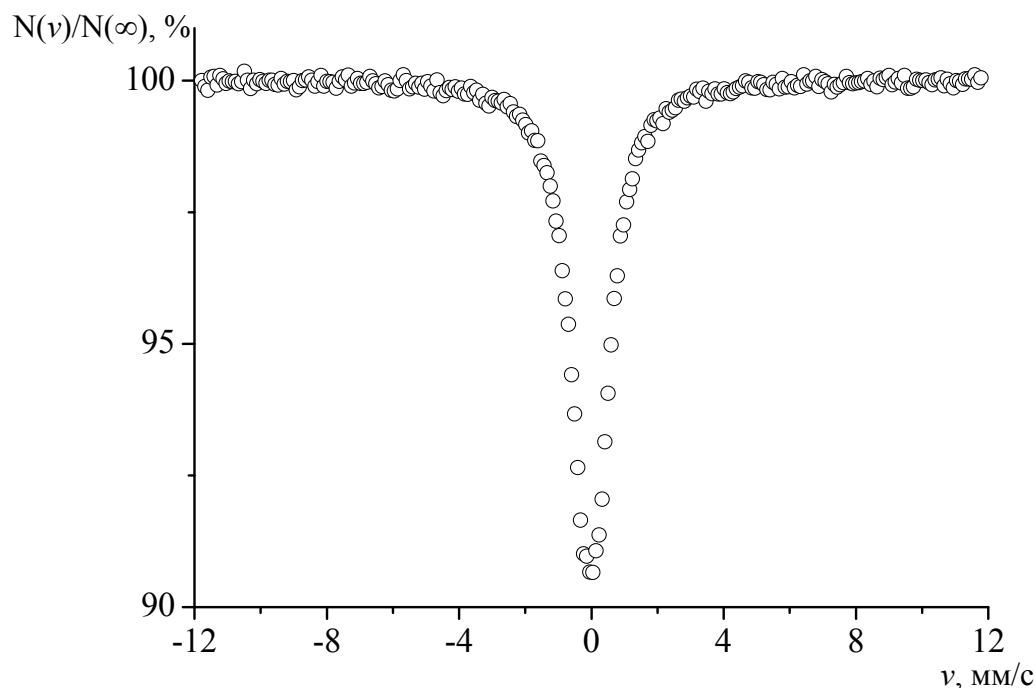


Рис. 25. Мессбауэровский спектр  $\text{SnO}_2$ , измеренный с помощью источника  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$

14.41 кэВ изменение скорости движения источника  $v^{(исм)}$  на 1 мм/с изменяет  $E_{\gamma}^{(исм)}$  на  $4.8 \cdot 10^{-8}$  эВ.

Теперь кратко остановимся на технической реализации мессбауэровского эксперимента. В мессбауэровской спектроскопии применяются в основном две схемы эксперимента: на пропускание и на рассеяние (рис. 26). Примером первого способа может служить эксперимент, в котором исследуемое вещество является поглотителем, а источником служит стандартное вещество с материнским изотопом. Примером эксперимента в геометрии рассеяния может служить собственно опыт, поставленный Мессбауэром при работе с изотопом  $^{191}\text{Os}$ .

В любом случае для проведения такого эксперимента в арсенале у исследователя должны присутствовать несколько принципиальных блоков мессбауэровского спектрометра:

1. Доплеровский модулятор – устройство, позволяющее двигать источник  $\gamma$ -квантов относительно поглотителя по заданному временному закону в выбранном скоростном режиме.



2. Детектор – устройство регистрации мессбауэровских  $\gamma$ -квантов, преобразования их в случае, скажем, сцинтилляционного счетчика с фотоэлектронным умножителем

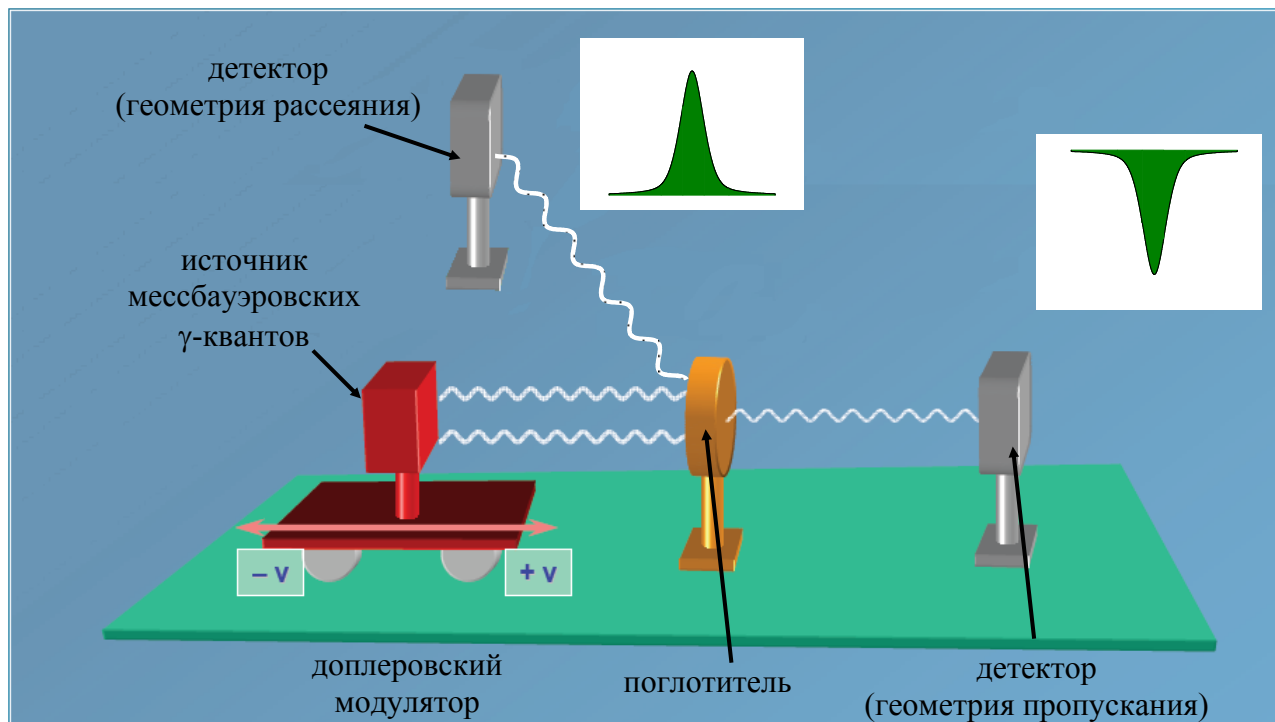


Рис. 26. Принципиальные схемы регистрации мессбауэровских спектров и типичных видов мессбауэровских спектров

(ФЭУ) в электрические сигналы.

3. Дискриминатор – модуль в совокупности с анализатором, “раскладывающий” полученные электрические импульсы “по полочкам” – по каналам (в соответствии с их относительной энергией) и по величине эффекта резонансного поглощения (по числу накоплений данных импульсов в каждом канале).

4. Блок управления – для всех современных спектрометров его роль выполняет ЭВМ, которая занимается сбором информации с анализатора-дискриминатора, а также управлением всеми вышеперечисленными блоками, записью экспериментальных точек в файлы в виде массива данных. Кроме того, дальнейшая математическая обработка также осуществляется на ЭВМ, ввиду высокой сложности мессбауэровских спектров.

Возникает вопрос: в чем же заключается сложность в обработке одиночной лоренцевской линии? Дело в том, что при проведении реального эксперимента, сравнительно простая для восприятия одиночная мессбауэровская линия может претерпевать существенные изменения. Эти изменения связаны с проявлением сверхтонких взаимодействий, связанных с взаимодействием ядра с матрицей, в которой он



находится и дополнительными эффектами, приводящими к уширению спектральных линий.

Практически было показано, что наилучшим образом при уширениях, связанных только с особенностями структуры твердых тел в отсутствии искажений работы мессбауэровской аппаратуры резонансные спектры описываются функцией Войта  $W_V(E)$ , которая является сверткой функций Лоренца  $W_L(E)$  (уравнение 32) и Гаусса  $W_G(E)$ :

$$W_G(E) = \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{E-E_0}{\Gamma/2}\right)^2 \ln 2}. \quad (39)$$

Однако из-за математических трудностей в качестве функций для наилучшего описания экспериментальных спектров, как правило, выбирают псевдо-функцию Войта  $W_{PV}(E)$ , являющуюся линейной комбинацией функций Гаусса и Лоренца:

$$W_{PV}(E) = \alpha W_G(E) + (1-\alpha) W_L(E). \quad (40)$$

Поскольку мессбауэровские спектры измеряются в режиме накопления, т.е. изначально измеряется сразу весь спектр, а со временем картина становится более четкой по мере накопления импульсов, очень важной характеристикой качества измеренного спектра является “коэффициент качества”  $q$ . Эту величину при данной постоянной концентрации мессбауэровских нуклидов в поглотителе можно определить как:

$$q = \chi \sqrt{N(\infty)}, \quad (41)$$

где  $\chi$  - величина резонансного поглощения в той точке спектра, для которой рассчитывается коэффициент качества;  $N(\infty)$  - количество зарегистрированных детектором импульсов. Таким образом, качество спектра определяется как эффектом резонансного поглощения, так и временем измерения спектра, которое прямо пропорционально числу прошедших  $\gamma$ -квантов.

### §3. Сверхтонкие взаимодействия

В предыдущем разделе мы рассмотрели физическую сущность эффекта Мессбауэра и экспериментальные способы его наблюдения. Однако данный эффект ни нашел бы широкого практического применения, если бы в мессбауэровских спектрах всегда наблюдалась единственная резонансная линия при нулевой скорости на доплеровской шкале скоростей.

Применение мессбауэровской спектроскопии в химии, физике и материаловедении базируется на зависимости энергии ядерных переходов от химического окружения ядра, то есть взаимодействий ядра с этим окружением. Наблюдаемые при этом различия в энергиях переходов чрезвычайно малы (на десять порядков меньше) по сравнению с энергиями самих резонансных  $\gamma$ -квантов. Возможность экспериментального измерения в мессбауэровских спектрах подобных различий во многом связана с высокой *разрешающей способностью* данного метода, гораздо меньшей, чем в любом другом виде спектроскопии (например, в спектрах ЯМР величина  $\Delta\nu/\nu$  составляет  $\sim 10^{-8}$ , в ИК-спектрах  $\sim 10^{-5}$  и т.д.). Благодаря своей высокой разрешающей способности, мессбауэровская спектроскопия является весьма информативной при получении сведений о валентном состоянии, характере химических связей, геометрии локального окружения и магнитных взаимодействиях резонансного (мессбауэровского) атома. При этом фактически, информация, извлекаемая из мессбауэровских спектров, определяется тремя основными сверхтонкими параметрами: *химическим сдвигом, квадрупольным расщеплением и магнитным расщеплением.*

Электрические и магнитные взаимодействия ядра с окружающими его электронной и атомной подсистемами носят название *сверхтонких взаимодействий*. Физика сверхтонких взаимодействий охватывает широкий круг явлений, в которых проявляется взаимодействие атомных ядер с электрическими и магнитными полями, создаваемыми электронами в свободных атомах и ионов в конденсированных средах. Сам термин “сверхтонкое взаимодействие” произошел от сверхтонкой структуры оптических спектров – явления, где эти взаимодействия были обнаружены впервые. В свое время открытие сверхтонкой структуры атомных спектров сыграло важную роль в развитии квантовой механики, атомной и ядерной физики.

Энергия сверхтонкого взаимодействия определяется как свойствами атомного ядра (ядерные электрические и магнитные моменты), так и электромагнитным полем, которое создают окружающие ядро заряды (электроны, ионы). Само электромагнитное поле может иметь весьма сложную структуру, однако анализ сверхтонкого взаимодействия

существенно упрощается благодаря возможности разложения энергии сверхтонкого взаимодействия ( $E_{\text{сверх}}$ ) в ряд:

$$E_{\text{сверх}} = E(E0) + E(E2) + E(M1) + \dots, \quad (42)$$

где “E0” и “E2” – электрические монопольное и квадрупольное взаимодействия; “M1” – магнитное дипольное взаимодействие. Каждый член этого ряда есть произведение одного из ядерных моментов на соответствующую компоненту внеядерного электромагнитного поля. Важно отметить, что ряд быстро сходится, то есть изменение энергии  $E_{\text{сверх}}$  быстро убывает с увеличением мультипольности входящего в нее слагаемого. Это обстоятельство позволяет при анализе экспериментальных данных рассматривать лишь небольшое число членов разложения  $E_{\text{сверх}}$  по мультиполям. Кроме того, как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения эффекты электрического и магнитного взаимодействия хорошо разделяются, что позволяет рассматривать их независимо друг от друга.

В следующем разделе мы рассмотрим электрические ядерные взаимодействия, которые приводят к химическому сдвигу и квадрупольному расщеплению мессбауэровского спектра. Затем обсудим ядерные магнитные дипольные взаимодействия, обуславливающие так называемую магнитную сверхтонкую структуру спектров.

### 3.1. Электрические ядерные взаимодействия

Рассмотрим электростатическое взаимодействие ядра, имеющего объемную плотность электрического заряда  $\rho_{\text{я}}(x_1, x_2, x_3)$ , с окружающими его зарядами (электронами и ионами). Согласно классической электродинамике энергия подобного взаимодействия ( $E_q$ ) может быть представлена следующим образом:

$$E_q = \int_V \rho_{\text{я}}(x_1, x_2, x_3) \varphi_e(x_1, x_2, x_3) dV, \quad (43)$$

где  $\varphi_e(x_1, x_2, x_3)$  – потенциал, создаваемый окружающими ядро электронами и ионами;  $V$  – объем ядра.

Если выбрать начало координат в центре распределения заряда ядра ( $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ ), а также учесть, что размер ядра ( $\sim 10^{-14 \div 15}$  м) много меньше расстояния до самой ближайшей к нему электронной оболочки ( $\sim 10^{-10 \div 11}$  м), то можно разложить функцию  $\varphi_e(x_1, x_2, x_3)$  в ряд по степеням  $x_1, x_2, x_3$ :

$$\varphi_e(x_1, x_2, x_3) = \varphi_e(0) + \sum_i x_i \left( \frac{\partial \varphi_e}{\partial x_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \left( \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 + \dots, \quad (44)$$

Ограничиваясь лишь первыми тремя членами этого ряда, и подставляя его в выражение (43) для энергии  $E_q$ , получим:

$$E_q = \varphi_e(0) \int_V \rho_{\text{я}} dV + \sum_i \left( \frac{\partial \varphi_e}{\partial x_i} \right)_0 \int_V \rho_{\text{я}} x_i dV + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int_V \rho_{\text{я}} x_i x_j dV + \dots, \quad (45)$$

Для того чтобы преобразовать это выражение к удобному для дальнейшего анализа виду, выберем направление осей координат, так, чтобы недиагональные члены вида  $(\partial^2 \varphi_e / \partial x_i \partial x_j)_0$  обращались в ноль, а также воспользуемся тем, что:

- полный заряд ядра равен:  $Ze = \int_V \rho_{\text{я}} dV$ , а электрический дипольный момент ядра  $\int_V \rho_{\text{я}} x_i dV$  равен нулю (как и все электрические моменты нечетного порядка);
- уравнение Пуассона:  $\sum_i \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_i^2} = 4\pi \rho_e(r) = -4\pi e |\Psi_e(r)|^2$ , в котором  $\rho_e(r)$  – плотность распределения электронного заряда;  $\Psi_e(r)$  – электронная волновая функция;
- электронная волновая функция очень мало меняется в области ядра, поэтому величину  $|\Psi_e(r)|^2$  можно считать постоянной и равной ее значению  $|\Psi_e(0)|^2$  в начале системы координат.

В результате проведенных преобразований (см. задачу 1) получим окончательное выражение для энергии кулоновского взаимодействия ядра с внешним электрическим полем:

$$E_q = \varphi(0)Ze + \underbrace{\frac{2}{3}\pi Ze^2 \langle r^2 \rangle |\Psi(0)|^2}_{\text{электрическое монопольное взаимодействие}} + \underbrace{\frac{1}{6} \sum_{i,j} \varphi_{ij} Q_{ij}}_{\text{электрическое квадрупольное взаимодействие}}, \quad (46)$$

где  $\langle r^2 \rangle$  – средний квадрат радиуса ядра в соответствующем энергетическом состоянии (основное или возбужденное). Первые два члена в (46) представляют собой *монопольное взаимодействие* ядра с внешними зарядами. Первый член  $\varphi(0)Ze$  есть кулоновское взаимодействие для “точечного” ядра; второй соответствует изменению этого взаимодействия из-за конечных размеров ядерного заряда.

Третий член в выражении (46) отвечает энергии сверхтонкого *квадрупольного взаимодействия*. Как видно из уравнения, эта энергия выражается как скалярное произведение главных компонент двух тензоров 2-го ранга: тензора *градиента электрического поля* (ГЭП) с компонентами:

$$\varphi_{ij} = \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (47)$$

характеризующего неоднородность распределения внешнего по отношению к ядру электрического заряда (электронов и ионов), и тензора *квадрупольного момента ядра*  $Q_{ii}$  (см. § 3, ур-ие 27), который характеризует отклонение формы распределения ядерного заряда от сферической. Напомним, что для сферических ядер  $Q_{ii} = 0$ , и поэтому сверхтонкое квадрупольное взаимодействие также будет равно нулю.

В заключение этого раздела отметим, что составляющая, связанная с электрическим монопольным взаимодействием, определяется электронной характеристикой только того атома, для которого это сверхтонкое взаимодействие рассматривается, в то время как квадрупольное взаимодействие, определяемое значением и направлением главной оси ГЭП, в общем случае зависит еще и от атомного или ионного окружения рассматриваемого ядра.

### 3.2. Химический (изомерный) сдвиг

Как уже было отмечено в мессбауэровском эксперименте в качестве источника  $\gamma$ -излучения (излучатель) используется какое-либо стандартное вещество, а поглощающим  $\gamma$ -кванты веществом (поглотитель) является исследуемый образец. Если вещества, из которых приготовлены источник и поглотитель, являются химически неидентичными, максимум резонансного поглощения, вообще говоря, будет наблюдаться при некоторой ненулевой доплеровской скорости  $v_0$ . Положение центра резонансной линии в мессбауэровском спектре, измеренное в единицах скорости ( $v_0$ ), называется *химическим* или *изомерным сдвигом*. Иными словами, химический (изомерный) сдвиг равен разности между энергиями  $\gamma$ -перехода в источнике ( $E_{\gamma}^{(H)}$ ) и поглотителе ( $E_{\gamma}^{(П)}$ ). Если в источнике энергия  $\gamma$ -перехода меньше (больше), чем в поглотителе, резонанс наблюдается при положительном (отрицательном) значении доплеровской скорости  $v_0$ .

Возникновение химического (изомерного) сдвига обусловлено зависимостью монопольного вклада в энергию кулоновского взаимодействия между ядром и электроном ( $E_q$ ) от среднеквадратичного радиуса ( $\langle r^2 \rangle$ ) распределения ядерного заряда (см. ур-ие 46). Заметим, что учет конечных размеров ядра всегда приводит к уменьшению  $E_q$  и, следовательно, к повышению энергии системы (рис. 27). В мессбауэровской спектроскопии абсолютные энергии ядерных уровней (как и абсолютные энергии  $\gamma$ -

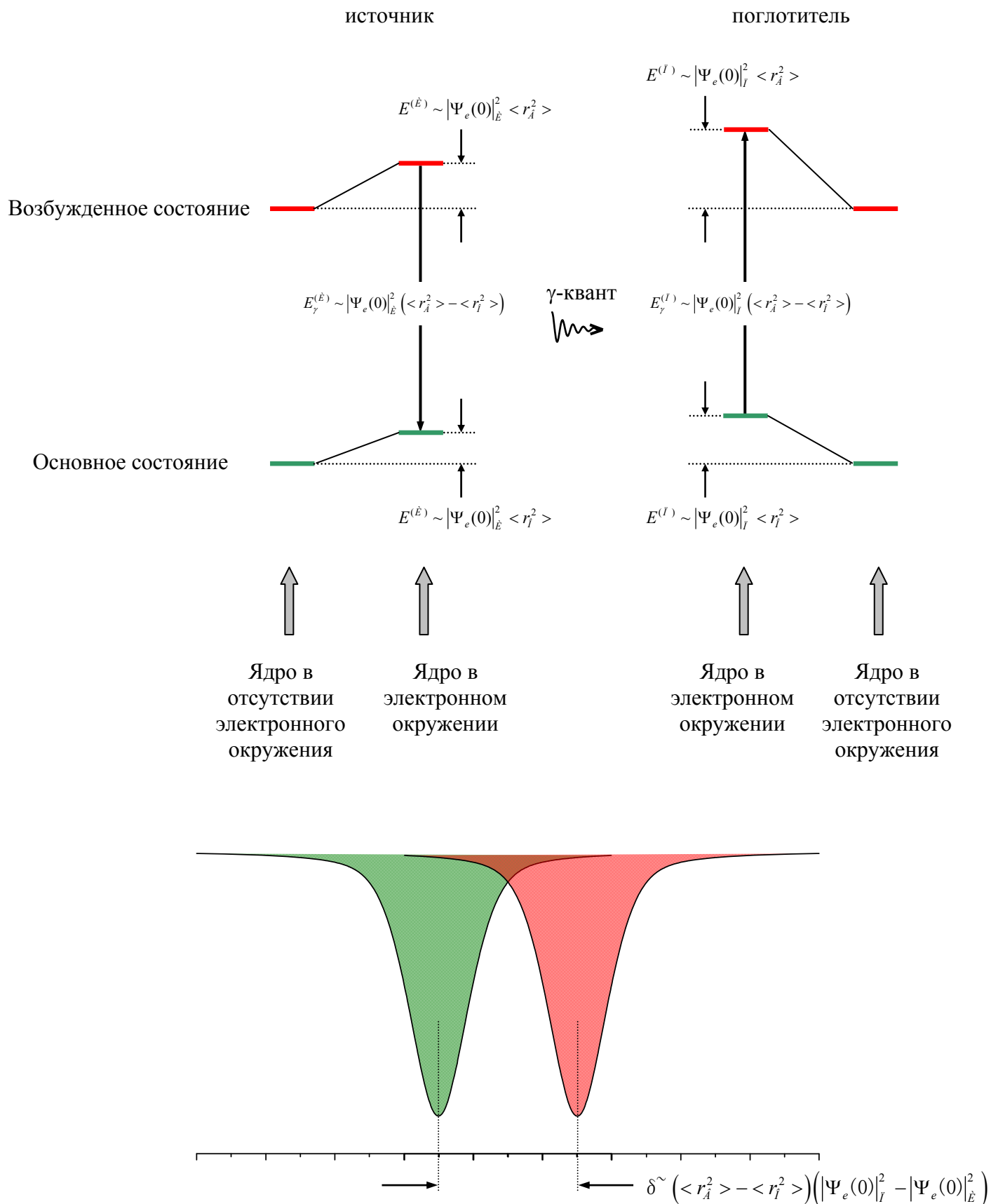


Рис. 27. Схема ядерных энергетических переходов, иллюстрирующая возникновение химического (изомерного) сдвига  $\delta$

переходов) не измеряются, а измеряется лишь разность между  $E_{\gamma}^{(II)}$  и  $E_{\gamma}^{(I)}$ . Именно поэтому для возникновения химического (изомерного) сдвига необходимо, чтобы были различны не только радиусы для двух состояний ядра (основного и возбужденного), но и электронные плотности в области ядра для источника ( $|\Psi_e(0)|_I^2$ ) и поглотителя ( $|\Psi_e(0)|_{II}^2$ ). Если хотя бы одно из этих условий не будет выполнено, сдвиг ядерных уровней окажется ненаблюдаемым, то есть химический (изомерный) сдвиг обратится в нуль.

Общее выражение для химического сдвига может быть получено непосредственно с помощью формулы (46). Если средние квадраты радиуса ядерного заряда для возбужденного и основного состояний ядра обозначить соответственно  $\langle r_B^2 \rangle$  и  $\langle r_O^2 \rangle$ , то вклад монополярного взаимодействия в энергию  $\gamma$ -перехода для источника ( $E_{\gamma}^{(I)}$ ) и поглотителя ( $E_{\gamma}^{(II)}$ ) может быть записан следующим образом:

$$E_{\gamma}^{(I)} = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi_e(0)|_I^2 (\langle r_B^2 \rangle - \langle r_O^2 \rangle) \quad (48 \text{ а})$$

$$E_{\gamma}^{(II)} = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi_e(0)|_{II}^2 (\langle r_B^2 \rangle - \langle r_O^2 \rangle) \quad (48 \text{ б})$$

Каждое из этих выражений представляет собой сдвиг энергии  $\gamma$ -перехода относительно энергии перехода в гипотетическом случае “точечного” ядра (рис. 27). Для наблюдения химического сдвига необходимо сравнить энергии  $\gamma$ -перехода в источнике и поглотителе, отличающихся величиной  $|\Psi_e(0)|^2$ . Разность монополярных вкладов в энергию  $\gamma$ -перехода для двух таких веществ (рис. 27) и является экспериментально измеряемым химическим (изомерным) сдвигом, который в научной литературе обозначается символом  $\delta$ :

$$\delta \equiv E_{\gamma}^{(II)} - E_{\gamma}^{(I)} = \frac{2}{3} \pi Z e^2 (\langle r_B^2 \rangle - \langle r_O^2 \rangle) (|\Psi_e(0)|_{II}^2 - |\Psi_e(0)|_I^2), \quad (49)$$

где индексами “II” и “I” обозначены соответственно поглотитель и источник, в которых наблюдается  $\gamma$ -переход. Из приведенного выражения видно, что для наблюдения  $\delta$  должны быть отличны от нуля как разность квадратов ядерного заряда для двух ядерных состояний, так и разность электронных плотностей для двух веществ. Входящая в выражение (49) разность  $(\langle r_B^2 \rangle - \langle r_O^2 \rangle)$  представляет особый интерес для ядерной физики, поэтому величину  $\delta$  часто называют “изомерным” сдвигом, подчеркивая его зависимость от характеристик ядра в двух его изомерных состояниях – основном и возбужденном. С другой стороны, для фиксированного  $\gamma$ -перехода величина  $\delta$  зависит от изменения электронной плотности, что позволяет использовать этот сверхтонкий

параметр для изучения электронной структуры вещества. В связи с этим, в химии и материаловедении экспериментально измеряемую величину  $\delta$  называют “химическим сдвигом”, подчеркивая тем самым на его зависимость от особенностей химической связи атомов в веществе. Поскольку нас интересует именно “электронная” составляющая  $\delta$  в дальнейшем мы будем использовать термин “химический сдвиг”.

Формулу (49) для химического сдвига обычно записывают в несколько ином виде, представляя при этом ядро в виде однородно заряженного шара радиуса  $R$  с плотностью ядерного заряда  $\rho = 3Ze/4\pi R^3$  и, следовательно,  $\langle r_{B,O}^2 \rangle = 3/5 R_{B,O}^2$  (см. задачу 2). Кроме того, полагают, что основной вклад в электронную плотность на ядрах обусловлен  $ns$ -электронами:

$$|\Psi_e(0)|^2 \approx |\Psi_s(0)|^2 = \sum_n |\phi_{ns}(0)|^2, \quad (50)$$

поскольку именно атомные  $ns$ -орбитали  $\phi_{ns}(r)$  имеют отличную от нуля плотность в области ядра  $\phi_{ns}(0) \neq 0$  (рис. 28), а другие орбитали (с отличным от нуля орбитальным моментом) лишь несколько влияют на  $s$ -электронную плотность на ядре за счет так называемых эффектов экранирования (см. далее).

С учетом сделанных выше допущений, выражение (49) преобразуется к следующему виду:

$$\delta = \frac{c}{E_0} \left\{ \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left( |\Psi_s(0)|_I^2 - |\Psi_s(0)|_H^2 \right) \right\}, \quad (51)$$

где  $\Delta R = R_B^2 - R_O^2$ , а величина  $\delta$  приводится в единицах доплеровских скоростей (обычно в мм/с). Следует отметить, что для различных мессбауэровских изотопов значения относительных изменений эффективных радиусов  $\Delta R/R$  может быть разных знаков, что связано с особенностями строения их ядер. Так, для изотопа  $^{57}\text{Fe}$  оно отрицательное ( $-4.6 \cdot 10^{-4}$ ), а для  $^{119}\text{Sn}$  – положительное ( $1.7 \cdot 10^{-4}$ ). Это означает, что при увеличении  $ns$ -электронной плотности на ядрах в исследуемом соединении ( $|\Psi_s(0)|_I^2$ ) по сравнению с аналогичной величиной для источника  $|\Psi_s(0)|_H^2$ , в случае изотопа  $^{57}\text{Fe}$  будет наблюдаться уменьшение химического сдвига, а для изотопа  $^{119}\text{Sn}$  наоборот – увеличение.

При анализе значений химических сдвигов всегда важно знать, относительно какого вещества они приводятся, то есть какое вещество использовалось в качестве стандарта (источника). Так, например, в случае мессбауэровских спектров на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в качестве стандарта раньше использовался нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Однако в настоящее время в большинстве научных публикаций химические сдвиги для



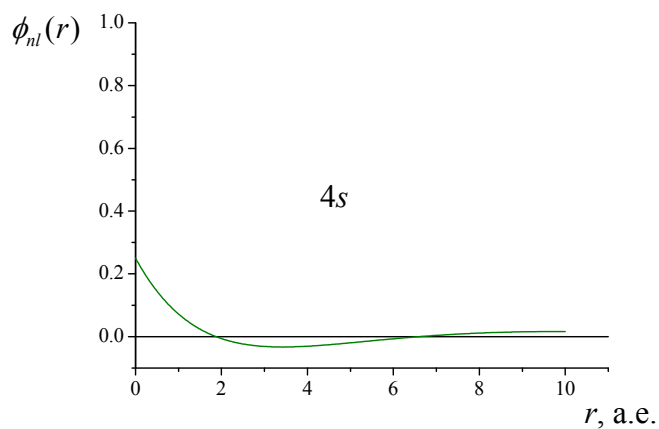
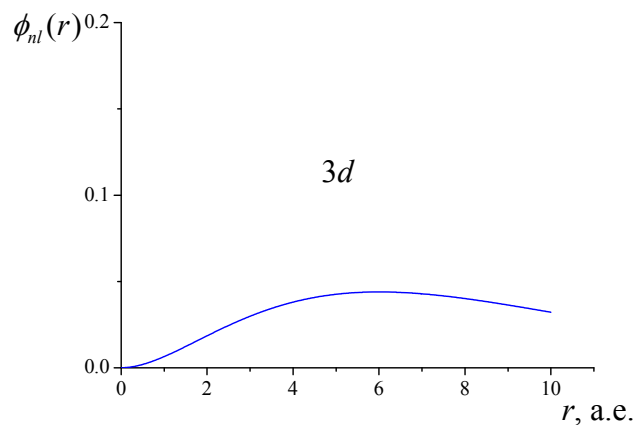
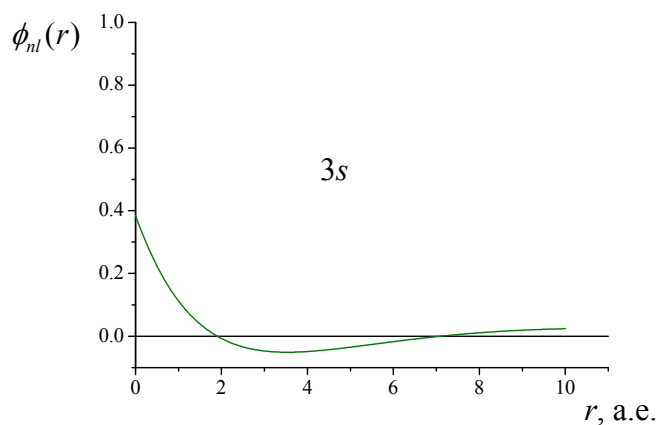
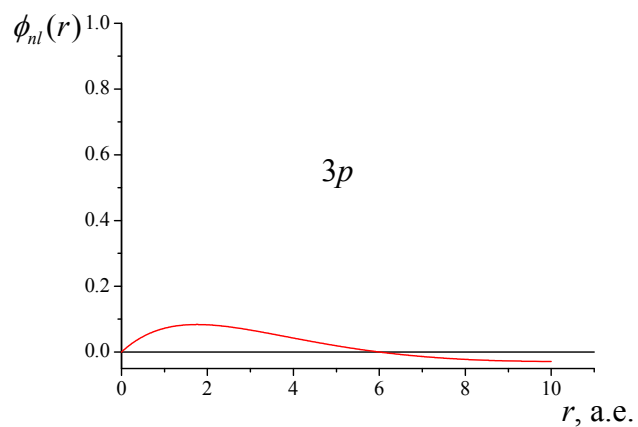
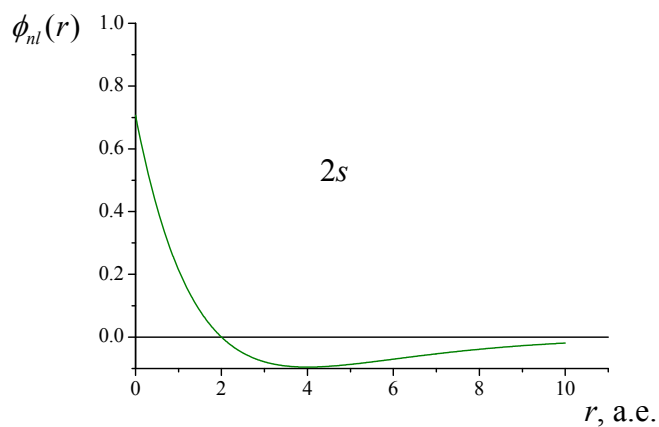
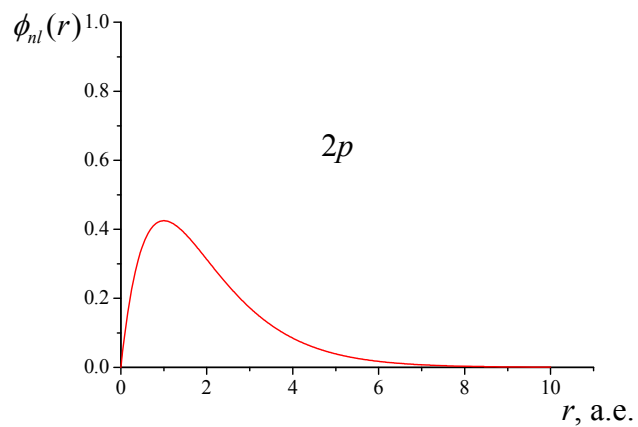
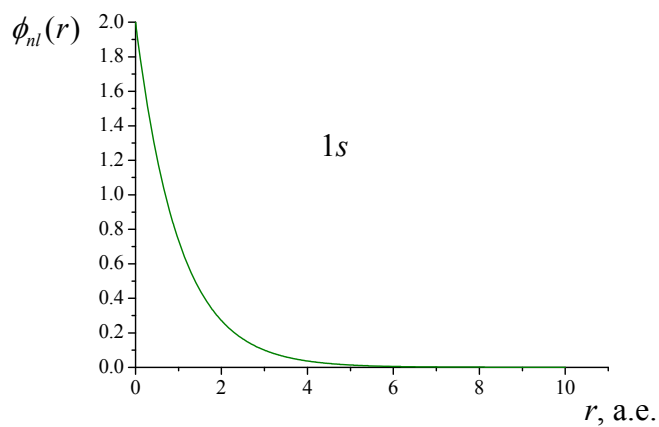


Рис. 28. Радиальные зависимости водородоподобных электронных функций  $\phi_{ns}(r)$

мессбауэровского нуклида  $^{57}\text{Fe}$  приводятся относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Для мессбауэровских спектров на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  в качестве общепринятого стандарта используется оксид  $\text{BaSnO}_3$ . На рисунках 29 а и б приводятся соотношения между значениями химических сдвигов, измеренных с различными источниками (все представленные источники, кроме нитропруссид натрия (SNP), представляет собой радиоактивные атомы  $^{57}\text{Co}$ , термически диффундированные в матрицу соответствующего металла).

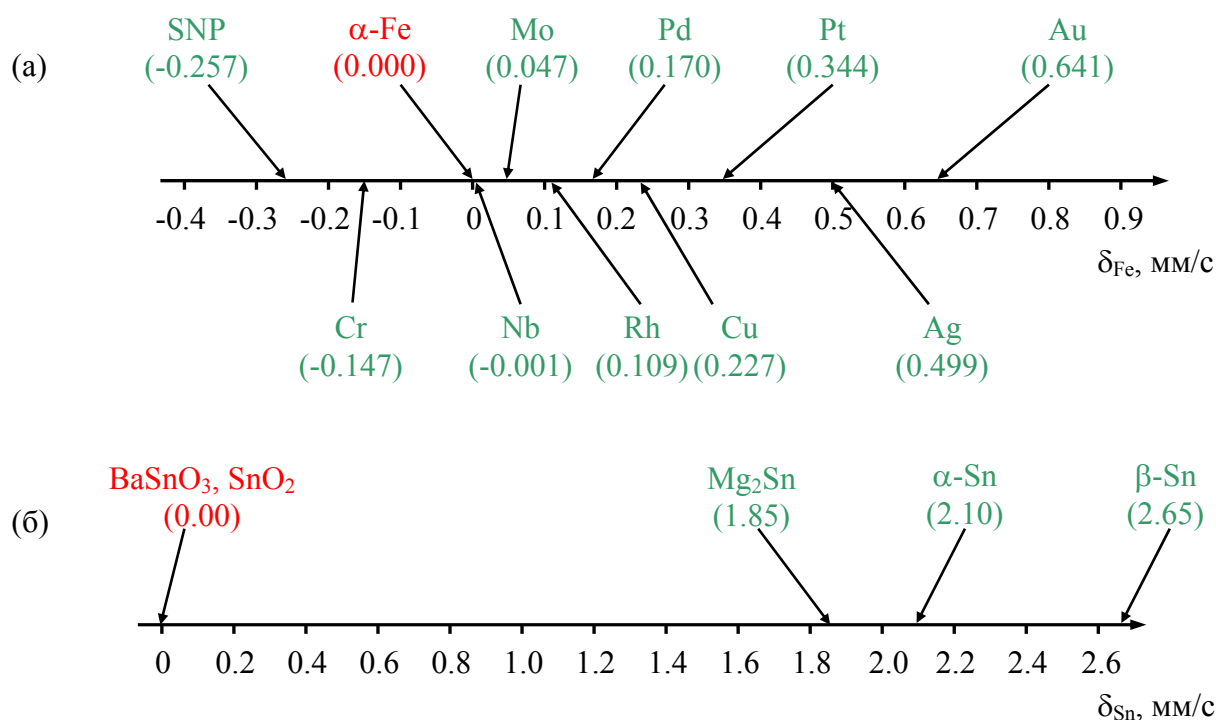


Рис. 29. Значения химических сдвигов относительно  $\alpha\text{-Fe}$  (а) и  $\text{BaSnO}_3$  (б) для различных источников, использующихся в мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , соответственно

### 3.3. Интерпретация химических сдвигов

Изменение электронной плотности  $|\Psi_s(0)|^2$  на ядре мессбауэровского атома в поглотителе может быть вызвано в первую очередь изменением его зарядового состояния (формальной степени окисления). Например, для атомов железа, проявляющих в своих соединениях широкий спектр валентных состояний ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$  ...), анализ экспериментальных значений  $\delta$  позволяет безошибочно определить формальную степень окисления железа в исследуемом образце. Как видно из рисунка 30, каждой степени

окисления железа на доплеровской шкале скоростей соответствует свой обособленный от других валентных состояний интервал значений химического сдвига.

На первый взгляд может показаться странным, что разновалентные соединения железа имеют различный химический сдвиг, так как их электронные конфигурации отличаются только лишь количеством  $3d$ -электронов, которые сами по себе не вносят заметного вклада в плотность заряда на ядре  $|\Psi_e(0)|^2$  (см. рис. 28). Данный эффект возникает косвенным путем, из-за того что  $3s$ -электроны проводят часть своего времени в области атомного пространства, более отдаленной от ядра, чем  $3d$ -электроны (рис. 31). Электростатический потенциал, который действует на них в этой области, зависит от *экранирующего* влияния внутренних электронов. Поэтому добавление  $3d$ -электрона уменьшает кулоновский потенциал, притягивающий  $3s$ -электроны к ядру, и вызывает размазывание волновой функции  $3s$ -электронов, уменьшая плотность их заряда на ядре. В

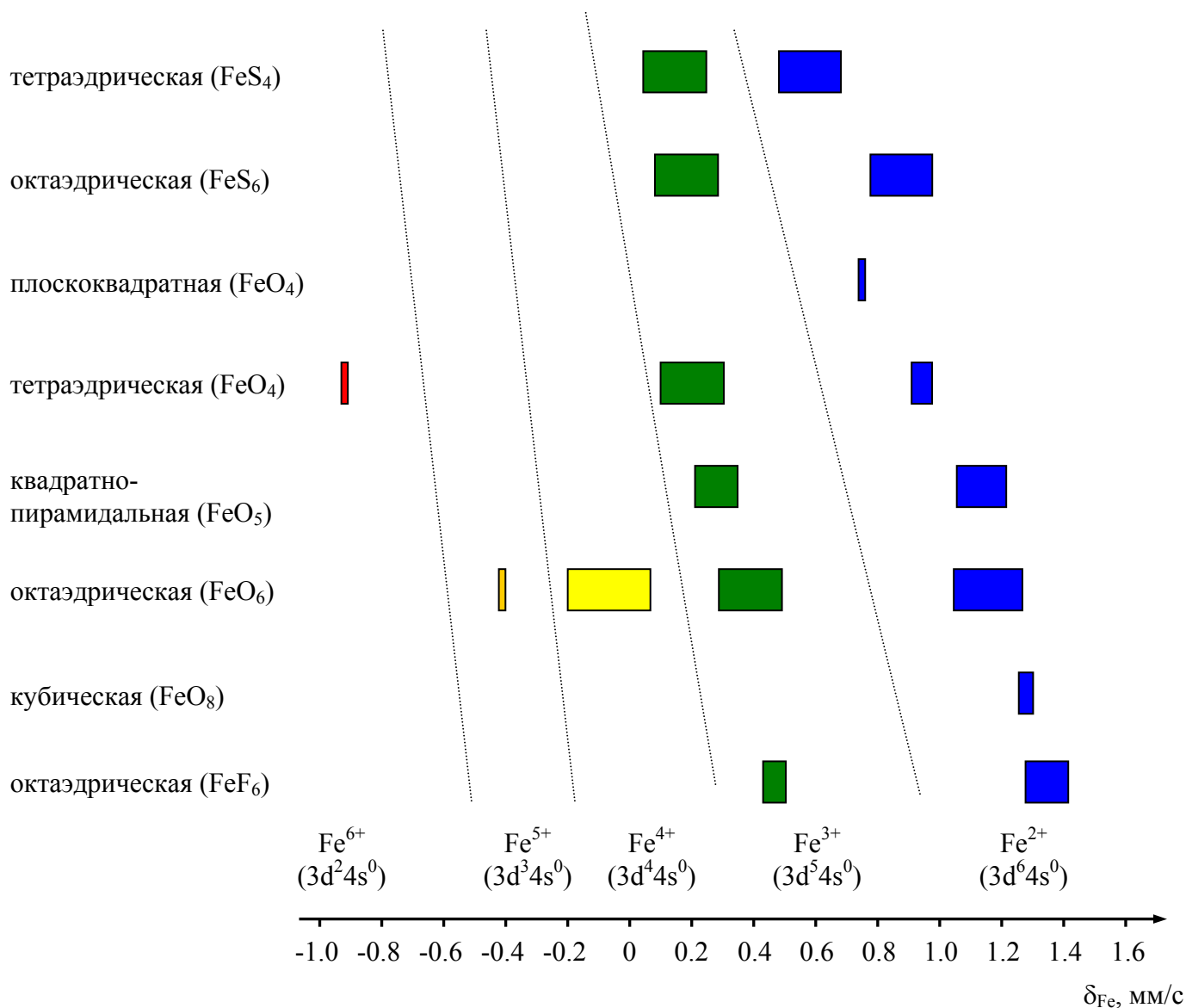


Рис. 30. Интервалы значений химических сдвигов для различных валентных состояний в соединениях железа с различным анионным окружением (литературные данные)

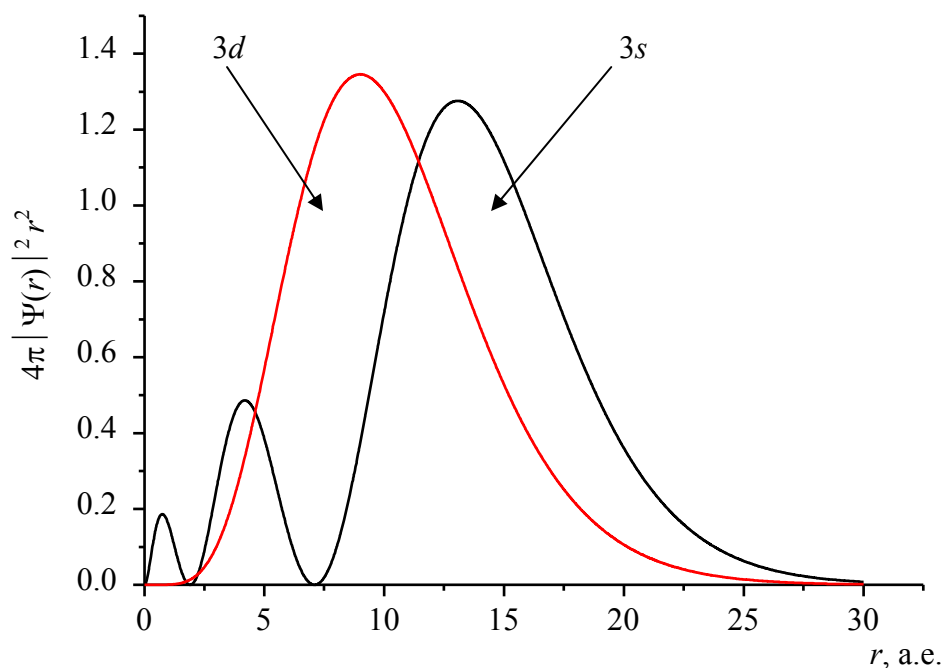


Рис. 31. Функции плотностей радиального распределения  $4\pi\phi_{nl}(r)^2r^2$  для атомных  $3d$ - и  $3s$ -орбиталей катионов  $\text{Fe}^{3+}$

этом косвенном механизме удаление, например, шестого  $3d$ -электрона при переходе от  $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$  к  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  увеличивает плотность заряда на ядре  $|\Psi_s(0)|_{II}^2$  и существенно уменьшает химический сдвиг (напомним, что для нуклида  $^{57}\text{Fe}$   $\Delta R/R < 0$ ). Таким образом, *с уменьшением формальной степени окисления ионов железа будет происходить увеличение соответствующего им химического сдвига.*

До сих пор мы рассматривали ионные соединения, неявно предполагая, что их электронная структура эквивалентна структуре свободных ионов. Однако в случае ковалентных связей необходимо учитывать относительный вклад не только  $d$ -орбиталей, но и валентных  $s$ - и  $p$ -орбиталей, а также степень делокализации электронов в лигандах. Мы уже обсуждали механизм косвенного влияния  $3d$ -орбиталей: увеличение плотности  $d$ -электронов уменьшает плотность заряда на ядре и приводит к большему положительному химическому сдвигу. Напротив, заполнение электронами  $4s$ -орбиталей увеличивает плотность электронного заряда  $|\Psi_s(0)|_{II}^2$  и поэтому приводит к эффекту, противоположному эффекту от добавления  $d$ -электронов, то есть уменьшению химического сдвига. Отметим также, что согласно теоретическим расчетам, вклад от  $p$ -электронов должен быть очень малым.

Для изотопа  $^{57}\text{Fe}$  была выведена эмпирическая зависимость химического сдвига от числа валентных  $3d$ - и  $4s$ -электронов:

$$\delta = \delta_0 + 0.688(n_{3d} - 5) - 1.987n_{4s} \quad (52)$$

где  $\delta_0$  – химический сдвиг для иона  $\text{Fe}^{3+}$  с учетом только электронного остова ( $3d^5 4s^0$ ) ( $\delta_0 = 0.685$  мм/с относительно источника на основе  $\alpha\text{-Fe}$ ). Используя это уравнение можно построить графическую зависимость химического сдвига от заселенности  $3d$ - и  $4s$ -орбиталей (рис. 32). Соединение, химический сдвиг которого измерен, можно теперь расположить на этом графике вдоль горизонтальной линии. Экспериментально было найдено, что в более ковалентных двух- и трехвалентных соединениях химический сдвиг меньше, чем в ионных соединениях, то есть *эффект от увеличения числа  $4s$ -электронов заметен, чем от увеличения числа  $3d$ -электронов*.

Таким образом, систематизируя влияние вышеприведенных эффектов на величину химического сдвига на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  можно сделать следующие выводы:

- при увеличении степени окисления железа происходит уменьшение химического сдвига (уменьшение заселенности  $3d$ -орбиталей катионов железа);
- с понижением координационного числа ( $n$ ) в полиэдре  $\text{FeX}_n$  (при фиксированном значении формальной степени окисления железа) уменьшается значение химического сдвига. Данный эффект может быть связан с понижением длины

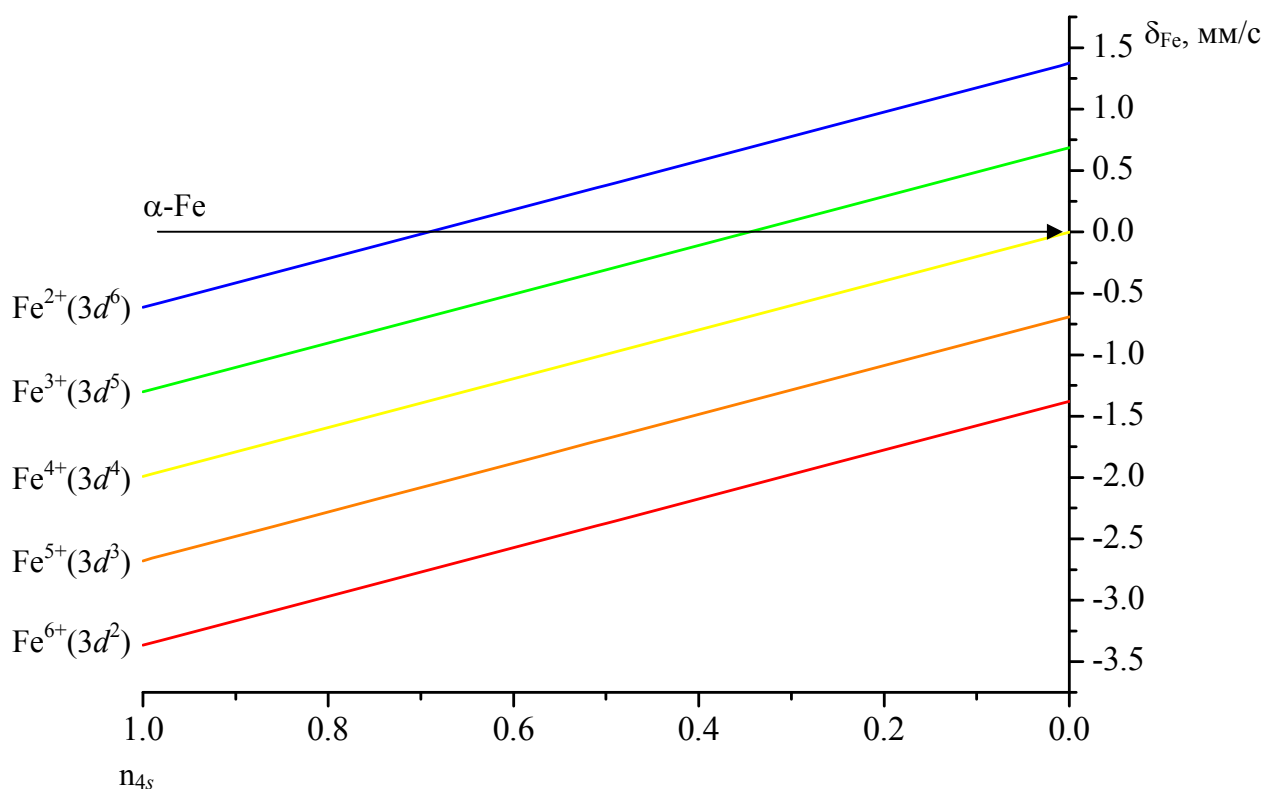


Рис. 32. Зависимость химического сдвига  $\delta_{\text{Fe}}$  от заселенностей  $3d$ - и  $4s$ -орбиталей

связей  $\text{Fe-X}$  (при уменьшении координационного числа в полиэдре  $\text{FeX}_n$ ) и, как следствие, увеличением степени их ковалентности;

- при увеличении электроотрицательности лиганда уменьшается доля переноса электронов в  $4s$ - и  $3d$ -орбитали катионов железа, что, в конечном итоге, приведет к увеличению химического сдвига (влияние на значение химического сдвига  $4s$ -электронов, как правило, оказывается более существенным, чем  $3d$ -электронов).

В отличие от соединений железа, увеличение электронной плотности  $|\Psi_s(0)|_D^2$  на ядрах атомов  $^{119}\text{Sn}$  всегда приводит к увеличению соответствующего им химического сдвига (напоминаем, что для нуклида  $^{119}\text{Sn}$   $\Delta R/R > 0$ ). Поскольку для атома олова валентными являются  $4d$ -,  $5s$ - и  $5p$ -орбитали изменение химического сдвига должно определяться заселенностью именно этих орбиталей. Тем не менее, практически для всех известных соединений олова число  $4d$ -электронов остается постоянным (электронная конфигурация  $4d^{10}5s^x5p^y$ ), поэтому влияние на химический сдвиг будут оказывать лишь  $5s$ - и  $5p$ -электроны. Учитывая это обстоятельство, была предложена следующая эмпирическая зависимость химического сдвига на олове (относительно источника  $\text{BaSnO}_3$ ) от заселенностей  $n_{5s}$  и  $5s$ - и  $5p$ -орбиталей:

$$\delta = \delta_0 + 3.01n_{5s} - 0.17n_{5s}n_{5p} - 0.20n_{5s}^2, \quad (53)$$

где  $\delta_0 = -0.433$  мм/с – химический сдвиг для иона  $\text{Sn}^{4+}$  с учетом только электронного остова ( $4d^{10}$ ).

Учитывая особенности химии олова, для которого характерно существование в основном только в трех различных валентных состояниях (0, +2, +4), экспериментальное установление степени окисления этого атома методом мессбауэровской спектроскопии еще проще, чем в случае железа. На рисунке 33 приведены области значений химических сдвигов для олова. Из рисунка видно, что нет областей пересечения значений химических сдвигов, что облегчает экспериментаторам задачу по определению степеней окисления олова.

На значение химического сдвига на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  так же, как и в случае атомов железа, оказывают влияние эффекты ковалентности. В этом случае их проявление сводится лишь к изменению степени заселенности  $5s$ - и  $5p$ -орбиталей. Из графика на рис. 34 видно, что при таком эффекте наибольшее влияние на химический сдвиг оказывает непосредственно заселенность  $5s$ -орбиталей, роль же  $5p$ -электронов сводится только к понижающему химический сдвиг экранирующему эффекту, который не является в этом случае значительным.

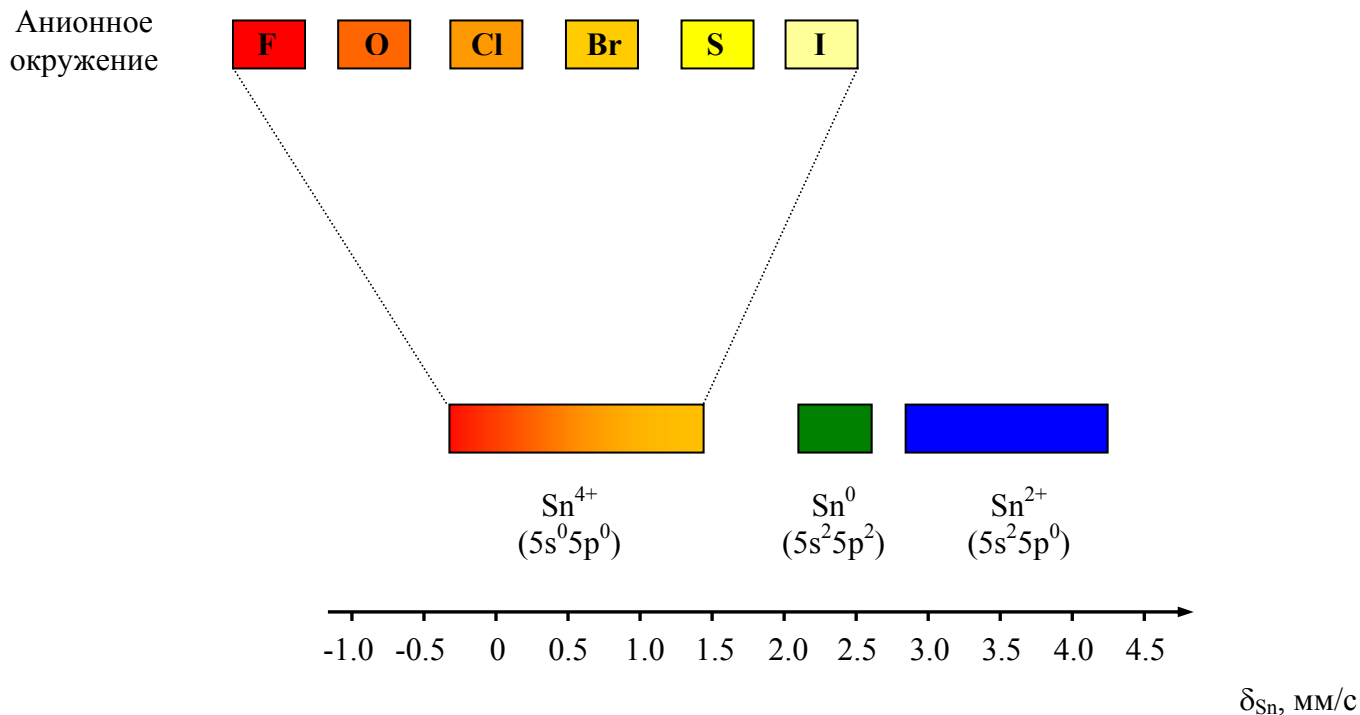


Рис. 33. Интервалы значений химических сдвигов для различных валентных состояний в соединениях олова с различным анионным окружением

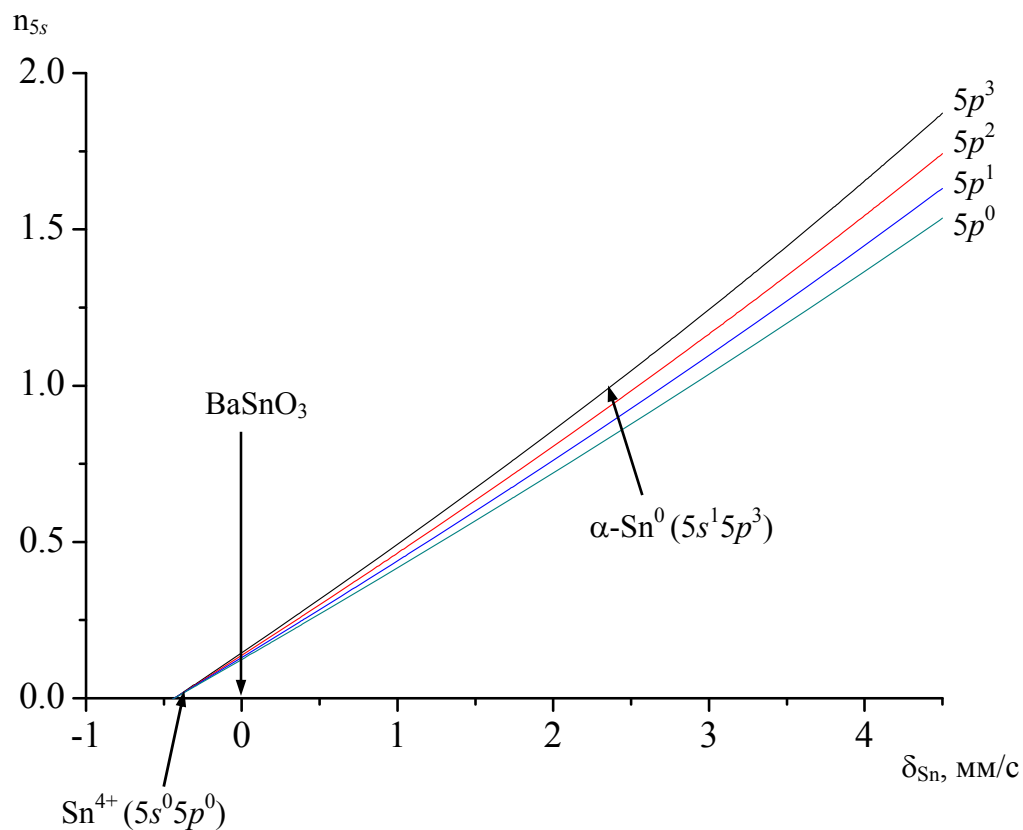


Рис. 34. Зависимость химического сдвига  $\delta_{\text{Sn}}$  от заселенностей  $5s$ - и  $5p$ -орбиталей

Систематизируя влияние вышеприведенных эффектов на величину химического сдвига на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , можно сделать следующие выводы:

- при увеличении степени окисления олова происходит увеличение химического сдвига (данный эффект связан в основном с уменьшением заселенности  $5s$ -орбиталей);
- при увеличении электроотрицательности лиганда уменьшается доля переноса электронов в  $5s$ -орбиталь катионов олова, что приведет к уменьшению химического сдвига.

В заключение этого раздела отметим, что химический (изомерный) сдвиг мессбауэровской линии определяется конкретной электронной конфигурацией мессбауэровского атома (иона), в первую очередь заполненностью его валентных орбиталей. Влияние ближайшего окружения состоит в изменении этой заполненности из-за эффектов ковалентности. Для интерпретации наблюдаемых химических сдвигов необходима дополнительная информация о заселенности валентных орбиталей, так как в процессе образования химических связей одновременно меняется заселенность, как правило, нескольких орбиталей.

### 3.4. Квадрупольное расщепление

Рассмотрим теперь третье слагаемое в выражении (46), отвечающее энергии *электрического квадрупольного взаимодействия*  $E_Q$ . Помимо тензора квадрупольного момента ядра ( $Q_{ij}$ ), данное слагаемое содержит электронный множитель  $\varphi_{ij}$ , представляющий собой градиент электрического поля (ГЭП) в области ядра. Неоднородное электрическое поле ( $\varphi_{ij} \neq 0$ ) в области ядра может создаваться электронами собственного атома, соседними ионами в молекуле или кристалле, а также электронами проводимости. Волновые функции электронов, создающих ГЭП в области ядра, не должны иметь сферической симметрии. Следовательно, этими электронами могут быть только электроны с отличными от нуля орбитальными моментами, имеющими нулевую плотность в области ядра (см. рис. 28). Для таких электронов уравнение Пуассона (см. § 3.9) преобразуется в уравнение Лапласа:

$$\sum_i \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_i^2} = 0 \quad (54)$$

Это уравнение уменьшает число независимых параметров тензора ГЭП с трех ( $\{\varphi_{ii}\}_{i=x,y,z}$ ) до двух. Локальную систему координат всегда можно выбрать таким образом, чтобы выполнялось условие:



$$|\varphi_{zz}| > |\varphi_{yy}| > |\varphi_{xx}| \quad (55)$$

Для описания ГЭП удобно использовать следующие два параметра:

- максимальную главную компоненту ГЭП -  $\varphi_{zz}$ , которую обычно записывают в виде:  $\varphi_{zz} = eq$ ;
- параметр асимметрии тензора ГЭП:  $\eta = \frac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}}$ , где  $0 \leq \eta \leq 1$ .

Если атом находится в узле кристаллической решетки, то ГЭП определяется совместным действием электронной оболочки данного атома (иона) и окружающих его зарядов. В решетке ионного кристалла – это положительные и отрицательные ионы. В металле – это положительные ионы ионного остова и электроны проводимости. Соответственно в первом случае можно записать:

$$\varphi_{zz} = \varphi_{zz}^{эл} + \varphi_{zz}^{реш}, \quad (56)$$

а во втором:

$$\varphi_{zz} = \varphi_{zz}^{эл} + \varphi_{zz}^{реш} + \varphi_{zz}^{эл.пр} \quad (57)$$

Величина и свойства симметрии *решеточного вклада*  $\varphi_{zz}^{реш}$  определяется зарядами ионов и свойствами симметрии кристаллической решетки. В частности, можно показать, что в узлах всех кубических решеток  $\varphi_{zz}^{реш} = 0$ . Для решеток более низких симметрий расчет  $\varphi_{zz}^{реш}$  сводится к суммированию индивидуальных вкладов от всех точечных зарядов в их узлах – так называемых решеточных сумм, что может быть легко сделано с использованием известных кристаллографических данных.

Следует отметить, что даже если в свободном атоме  $\varphi_{zz}^{эл} = 0$ , то в кристаллической решетке с  $\varphi_{zz}^{реш} \neq 0$  это равенство нарушится из-за так называемого эффекта *антиэкранирования*. Дело в том, что под действием внешнего ГЭП первоначально сферически-симметричная электронная оболочка деформируется и тем самым индуцируется дополнительный ГЭП в месте расположения ядра. Это деформация и, следовательно, индуцированный ГЭП, пропорциональны  $\varphi_{zz}^{реш}$ :  $\varphi_{zz}^{ион} = -\gamma_{\infty} \varphi_{zz}^{реш}$ , где  $\gamma_{\infty}$  - *фактор антиэкранирования Штернхаймера*. Эта величина определяется структурой электронной оболочки атома, полный ГЭП на ядре которого измеряется. Для ионного кристалла последний может быть записан в виде:

$$(\varphi_{zz}^{реш})' = (1 - \gamma_{\infty}) \varphi_{zz}^{реш} \quad (58)$$

К настоящему времени для большинства атомов и ионов выполнены релятивистские расчеты фактора  $\gamma_{\infty}$  методом Хартри-Фока. Показано, что в большинстве

случаев  $|\gamma_\infty| \gg 1 (\approx 10^2)$ , что определяется большей близостью к ядру электронов оболочки по сравнению с ионами ближайшего окружения.

Если электронная оболочка атома (иона) не заполнена, то за счет ГЭП, создаваемого внешними неспаренными электронами  $\varphi_{zz}^{эл}$ , поляризуются (деформируются) внутренние замкнутые электронные оболочки, что также приводит к возникновению индуцированного ГЭП на ядре:

$$(\varphi_{zz}^{эл})' = (1 - R)\varphi_{zz}^{эл} \quad (59)$$

Величина  $R$ , как правило, меньше единицы ( $0 \leq R \leq 1$ ). Результирующий ГЭП для ионной решетки, следовательно, может быть записан в виде:

$$\varphi_{zz}^{полн} = (1 - R)\varphi_{zz}^{эл} + (1 - \gamma_\infty)\varphi_{zz}^{реш} \quad (60)$$

Квадрупольное взаимодействие приводит к расщеплению мессбауэровской линии, что связано со снятием вырождения энергии ядерных подуровней в основном и возбужденных состояниях. В большинстве случаев квадрупольное взаимодействие не приводит к полному снятию вырождения ядерного уровня по магнитному квантовому числу ( $m_I$ ). Для состояний с полуцелым спином вырождение по знаку магнитного квантового числа всегда остается; если спин целый, то вырождение по знаку магнитного квантового числа может быть снято, если параметр асимметрии ГЭП ( $\eta$ ) не равен нулю.

В общем случае квантово-механическую задачу на собственные значения энергии квадрупольного взаимодействия строго решить трудно, особенно при нецелочисленных спинах ядер и несимметричном градиенте поля. Однако для некоторых конкретных систем эта задача может быть решена в общем виде (тем более что в максимально несимметричном поле ( $\varphi_{zz} = \varphi_{yy}, \varphi_{xx} = 0$ ) увеличение энергии квадрупольного взаимодействия составляет не более 15.5%). Так, например, квадрупольные уровни энергии ядра с квадрупольным моментом  $eQ$  в неоднородном электрическом поле с аксиальной симметрией ( $\eta = 0$ ) и градиентом  $eq$  определяется следующей формулой:

$$E_{|m_I|} = \frac{e^2 Q q [3m_I^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)}, \quad (61)$$

где  $I$  – спин ядра, находящегося в основном или возбужденном состоянии.

В качестве примера, на рисунке 35 показана схема энергетических уровней для ядра  $^{57}\text{Fe}$ , имеющего в основном состоянии спин  $I_0 = 1/2$ ,  $eQ = 0$ , а в возбужденном состоянии спин  $I_b = 3/2$ ,  $eQ \neq 0$ . Поскольку квадрупольное взаимодействие для основного состояния отсутствует, достаточно найти значения энергии (61) для  $I_b = 3/2$  ( $m_I = \pm 1/2; \pm 3/2$ ). Согласно уравнению (61), при наличии  $eq \neq 0$ , ядерный уровень возбужденного состояния

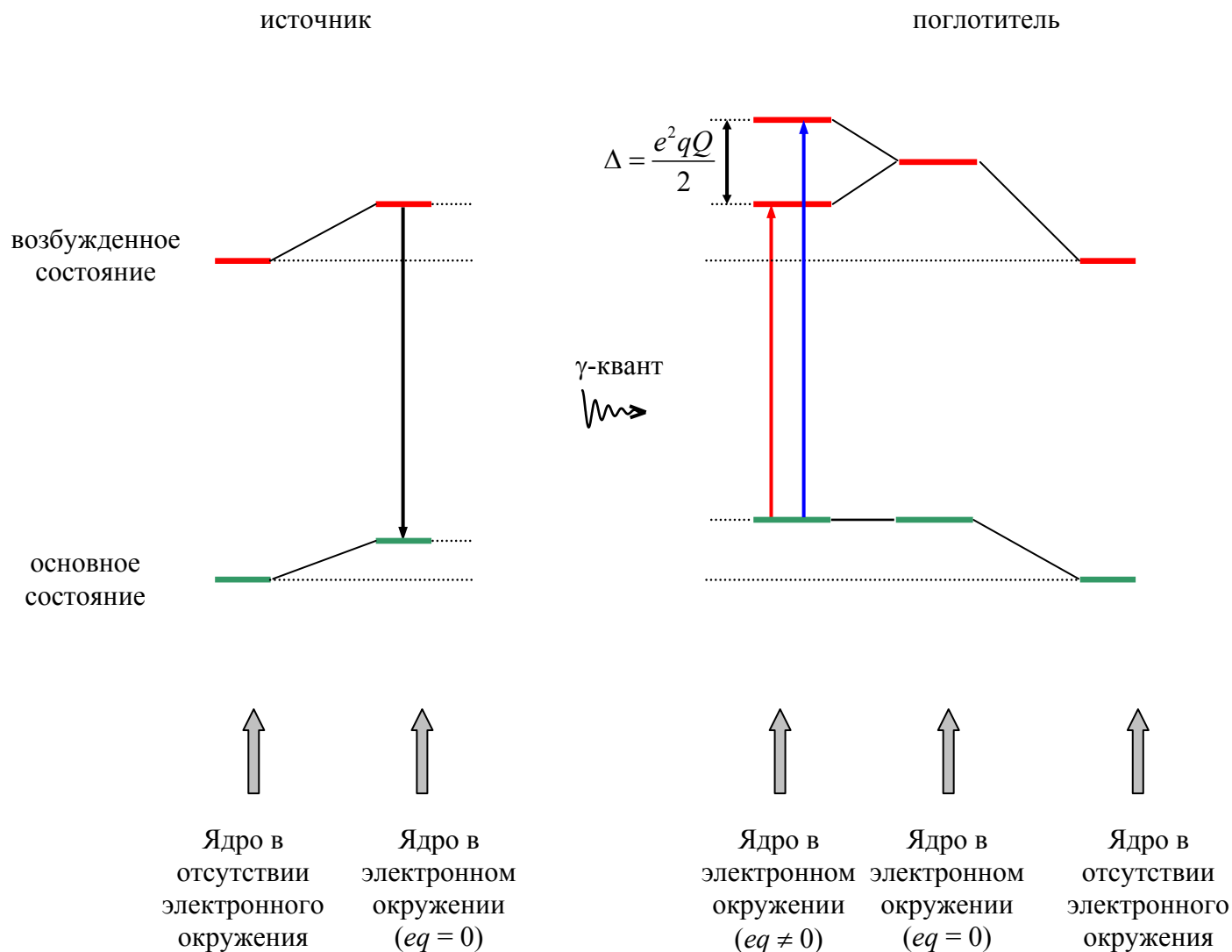


Рис. 35. Схема ядерных энергетических переходов, иллюстрирующая возникновение квадрупольного расщепления  $\Delta$

расщепляется на два подуровня в зависимости от квантового числа  $|m_I|$  (рис. 35). Соответственно в мессбауэровском спектре должны наблюдаться две компоненты (рис. 36), расположенные симметрично относительно центра спектра при энергиях:

$$E_{|\pm 3/2|} = \frac{e^2 q Q}{4} \quad \text{и} \quad E_{|\pm 1/2|} = -\frac{e^2 q Q}{4} \quad (62)$$

Величина  $e^2 Q q$  называется *константой квадрупольного взаимодействия*, а расстояние между максимумами резонансных линий квадрупольного дублета – *квадрупольным расщеплением*. Константа квадрупольного взаимодействия является важной характеристикой электронной структуры твердых тел, в связи с чем исследование

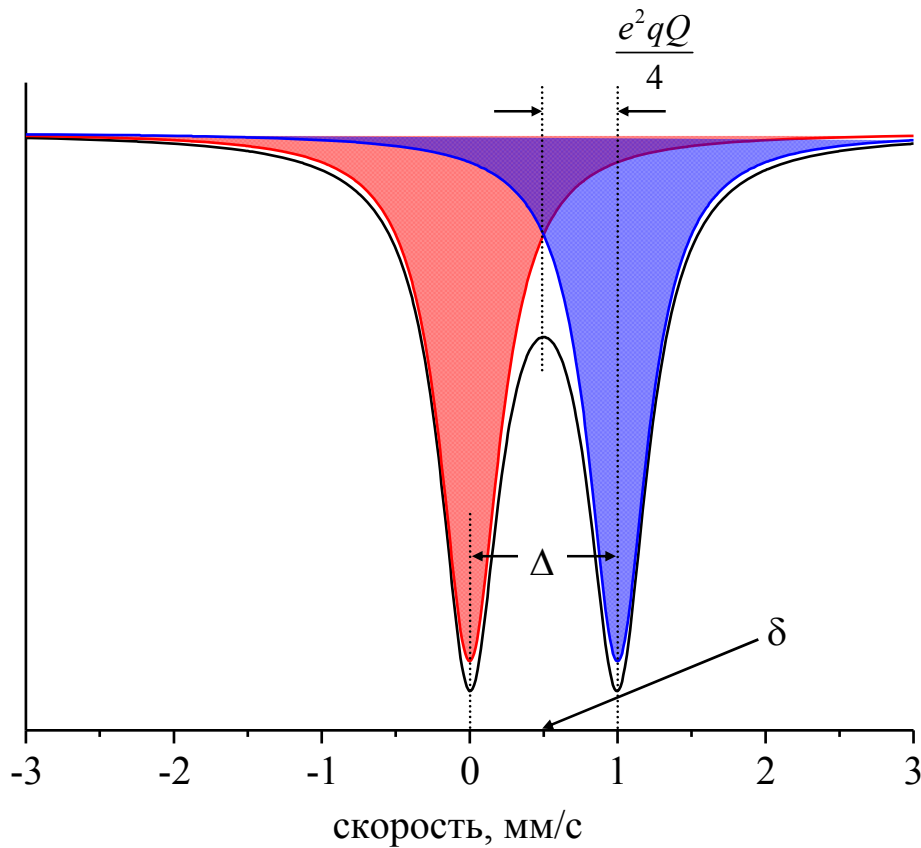


Рис. 36. Мессбауэровский спектр при квадрупольном расщеплении ядерных уровней

электрического квадрупольного взаимодействия имеет в физике твердого тела, химии, биологии такое же значение, как и измерение химического (изомерного) сдвига.

Представленные на рис.35 энергетические переходы удовлетворяют так называемым правилам отбора ( $\Delta m_I = 0, \pm 1$ ), а их интенсивность определяется относительным направлением испускаемого  $\gamma$ -кванта и осей тензора ГЭП, а именно от азимутального угла  $\theta$  (между направлениями волнового вектора  $\gamma$ -кванта  $\vec{k}_\gamma$  и главной осью тензора ГЭП) и экваториального угла  $\varphi$  (между проекцией волнового вектора  $\vec{k}_\gamma$  на плоскость  $\{\varphi_{xx}, \varphi_{yy}\}$  и осью  $\varphi_{yy}$ ). В случае аксиальной симметрии ГЭП ( $\eta = 0$ ;  $\varphi_{xx} = \varphi_{yy}$ ) интенсивности таких переходов зависят только от азимутального угла  $\theta$  и определяются как:

$$I_\pi(\theta) \equiv I_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2} = b(1 + \cos^2\theta); \quad (63 \text{ а})$$

$$I_\sigma(\theta) \equiv I_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2} = b\left(\frac{5}{3} - \cos^2\theta\right), \quad (63 \text{ б})$$

где  $b$  – некоторая постоянная величина.

В этом случае соотношение интенсивностей будет равно:

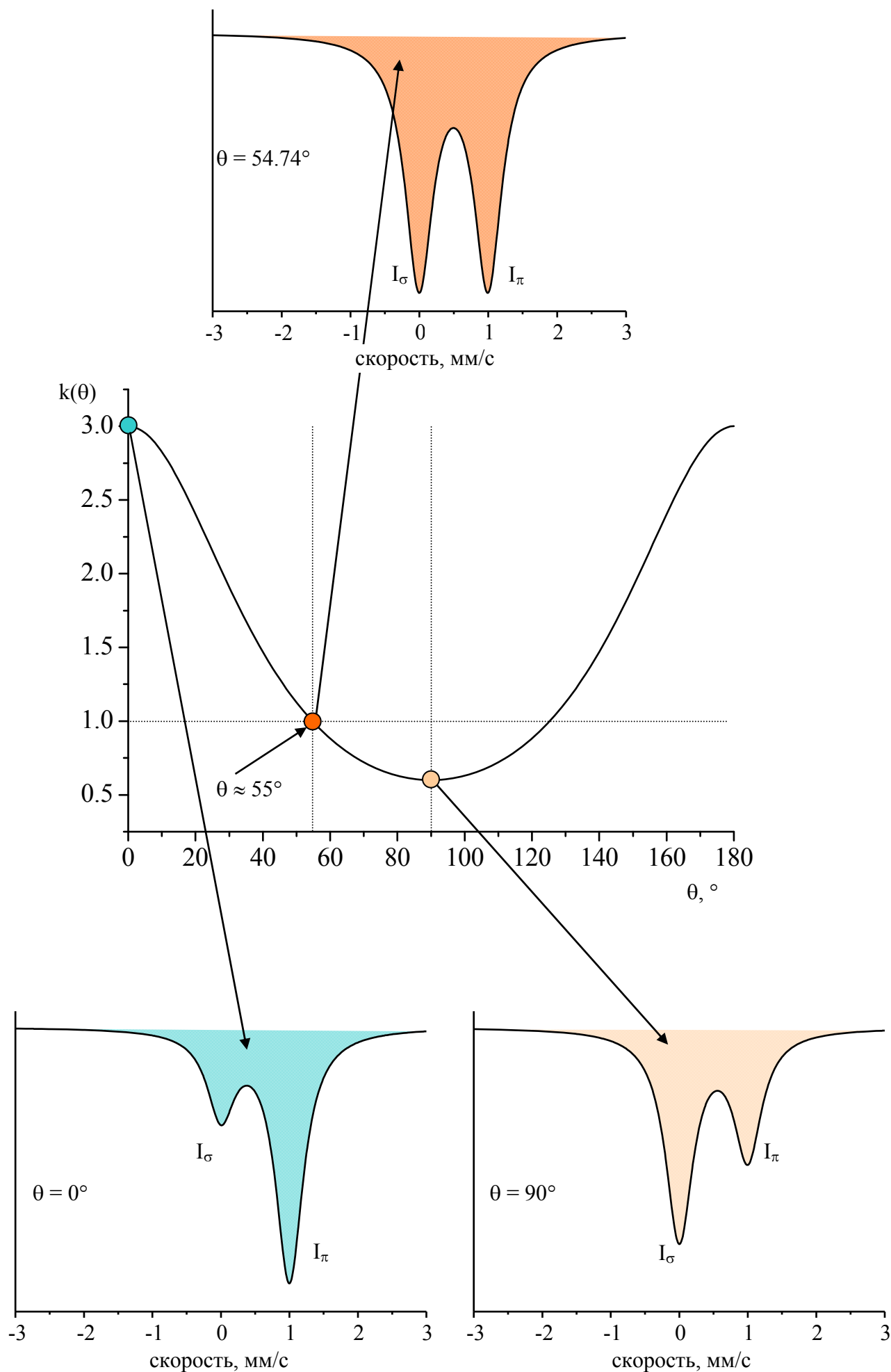


Рис. 37. Угловая зависимость соотношения интенсивностей компонент дублета  $k(\theta)$  и соответствующие различным значениям угла  $\theta$  квадрупольные дублеты для монокристаллических поглотителей ( $e^2qQ > 0$ )

$$k(\theta) \equiv \frac{I_{\pi}(\theta)}{I_{\sigma}(\theta)} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\frac{5}{3} - \cos^2 \theta}. \quad (64)$$

Исходя из такого соотношения, можно показать (рис. 37), что в общем случае для монокристаллического поглотителя интенсивности переходов неодинаковы, а равное соотношение наблюдается только для так называемого “магического” угла  $\theta \approx 55^\circ$ .

Поскольку значение главной компоненты тензора ГЭП и направления его в пространстве являются независимыми величинами, важно отметить, что в случае квадрупольного дублета одновременное установление и угла  $\theta$  и знака  $q$  невозможно без *a priori* соотнесенных компонент квадрупольного дублета и соответствующих им энергетических переходов. Для этого необходимо знать хотя бы знак ГЭП, определенный другими методами или рассчитанный теоретически.

Однако на практике при работе с поликристаллическими образцами, как правило, наблюдается равенство компонент дублета. Такой эффект вызван равновероятным распределением в пространстве собственных осей тензора ГЭП. В этом случае можно провести усреднение интенсивности переходов по телесному углу  $d\Omega = \sin\theta d\varphi d\theta$ , в результате чего можно считать, что  $\langle \sin^2\theta \rangle_{\Omega} = 2/3$  и  $\langle \sin^2\theta \cos 2\varphi \rangle_{\Omega} = 0$ , тогда  $k(\theta, \varphi)_{\text{poli}} = 1$ . В случае, когда для поликристаллического образца наблюдается асимметричный дублет для единственного типа кристаллографических позиций мессбауэровского нуклида, рассматривают влияние так называемых *динамических эффектов*, о которых пойдет речь в следующем разделе.

### 3.5. Магнитные сверхтонкие взаимодействия

*Магнитное сверхтонкое взаимодействие* – это взаимодействие атомного ядра с магнитным полем, создаваемым электронами в свободных атомах, молекулах или твердых телах. Величина данного магнитного поля, которое принято называть *магнитным сверхтонким полем* ( $H_{\text{ст}}$ ), определяется особенностями электронной структуры исследуемой системы.<sup>1</sup>

Если сопоставить атомному ядру и электронам соответствующие плотности электрических токов, то магнитное сверхтонкое взаимодействие можно рассмотреть тем же способом, что и электростатическое взаимодействие, то есть с помощью разложения энергии взаимодействия в ряд по мультиполям (см. § 3.9). В результате можно определить магнитные мультипольные моменты, которые, как и рассмотренные выше электрические мультипольные моменты (например, квадрупольный момент ядра или ГЭП), являются тензорными величинами порядка  $l$ . Однако этот способ оказывается не столь простым и наглядным, как в случае электрических сверхтонких взаимодействий, поскольку для описания магнитных сверхтонких взаимодействий достаточно рассмотреть только лишь *дипольный ядерный магнитный момент*.

Энергия взаимодействия ядра, характеризующегося вектором магнитного момента  $\mu_{\text{я}}$  (см. § 3.2), с магнитным полем напряженностью  $\mathbf{H}$  имеет следующий вид:

$$E_M = -\mu_{\text{я}}\mathbf{H} \quad (65)$$

Данное выражение аналогично классическому выражению для энергии взаимодействия магнитного диполя с внешним магнитным полем любой природы. Однако в нашем случае под  $\mathbf{H}$  следует понимать магнитное сверхтонкое поле ( $H_{\text{ст}}$ ).

Принимая во внимание коллинеарность векторов  $\mu_{\text{я}}$  и  $\mathbf{I}$  (см. ур-ие 26), а также выбрав за ось квантования направление сверхтонкого магнитного поля, уравнение (65) можно переписать в следующем виде:

$$E_M = -g\beta_{\text{я}}\mathbf{I}\mathbf{H}_{\text{ст}} = -g\beta_{\text{я}}m_I H_{\text{ст}} \quad (66)$$

где ядерное магнитное квантовое число  $m_I$  принимает  $2I + 1$  значений от  $-I$  до  $+I$ . Таким образом, магнитное взаимодействие полностью снимает вырождение по магнитному квантовому числу и приводит к расщеплению ядерного состояния на  $(2I + 1)$  эквидистантных уровня (рис. 38). Полное снятие вырождения по спину (ядерного или

---

<sup>1</sup> В современной литературе магнитное сверхтонкое поле характеризуется его магнитной индукцией ( $\mathbf{B}$ ), измеряемой в единица Тл (тесла – в СИ, международное обозначение Т; гаусс – в СГС,  $1 \text{ Т} = 10^4 \text{ Гс}$ ). Однако в мы здесь будем использовать напряженность магнитного поля ( $\mathbf{H}$ ), измеряемую в эрстедах Э (Напряженность в 1 Э (в СГС) соответствует полю с индукцией в вакууме 1 Гс). Отметим также, что все формулы электромагнетизма, не содержащие электрических величин, в системах СИ и СГС совпадают.

электронного) под действием магнитного поля называется *эффектом Зеемана*. Как следует из выражения (66), расстояние между любыми двумя соседними уровнями равно:

$$\Delta E_M = g\beta_{\text{я}}H_{\text{ст}} = \mu_{\text{я}}H_{\text{ст}}/I \quad (67)$$

Рассчитанная по этой формуле энергия расщепления ядерных уровней  $\Delta E_M$ , называемая *энергией зеемановского расщепления*, очень мала (см. задачу 1), поэтому наблюдение сверхтонкой структуры  $\gamma$ -излучения для данного ядерного состояния с помощью современных  $\gamma$ -спектрометров невозможно. Измерение зеемановской энергии  $\Delta E_M$  может быть выполнено методом *ядерного магнитного резонанса* (ЯМР). Кроме того, сверхтонкое расщепление возбужденных состояний ядра влияет на угловое распределение  $\gamma$ -излучения, что позволяет исследовать магнитные сверхтонкие взаимодействия методом *возмущенных угловых корреляций*.

### 3.6. Магнитная сверхтонкая структура мессбауэровских спектров

Как было отмечено в предыдущем параграфе взаимодействие, ядра с магнитным полем приводит к расщеплению ядерного уровня со спином  $I$  на  $(2I + 1)$  невырожденных зеемановских подуровней, расстояние между которыми равно  $\Delta E_M$ . Если величина

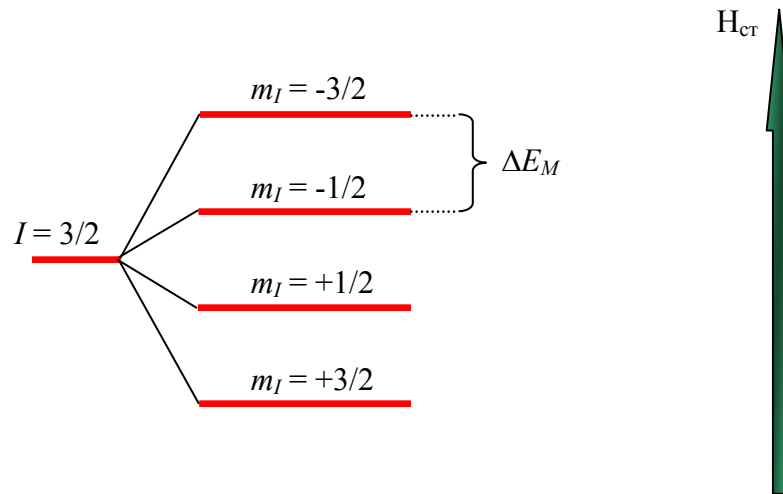


Рис. 38. Сверхтонкое расщепление уровня с  $I = 3/2$  в магнитном поле и при комбинированном сверхтонком взаимодействии. Диаграмма соответствует случаю  $g > 0$ .

зеемановского расщепления превышает ширину мессбауэровской линии ( $2\Gamma$ ), в мессбауэровском спектре будет наблюдаться *магнитная сверхтонкая структура*, компоненты которой соответствуют  $\gamma$ -переходам между зеемановскими подуровнями возбужденного ( $I_{\text{в}}$ ) и основного ( $I_0$ ) состояний ядра. Число компонент в результирующем



спектре будет равно числу соответствующих переходов, разрешенных правилами отбора по магнитному квантовому числу:

$$\Delta m_I = 0, \pm 1, \quad (68)$$

где  $\Delta m_I \equiv (m_I^B - m_I^O)$  – разница значений магнитных квантовых чисел ядра в возбужденном ( $m_I^B$ ) и основном ( $m_I^O$ ) состояниях.

Ранее было отмечено, что исследуемым веществом может быть как источник  $\gamma$ -излучения, так и резонансный поглотитель. В дальнейшем для определенности будем полагать, что магнитное сверхтонкое взаимодействие исследуется в поглотителе, а линия испускания источника представляет собой одиночную линию без сверхтонкой структуры ( $eq = 0$ ;  $H_{ст} = 0$ ). В этом случае каждый поглощенный исследуемым веществом  $\gamma$ -квант соответствует определенному переходу с некоторого магнитного подуровня основного состояния ядра на подуровень возбужденного состояния.

В качестве примера рассмотрим случай  $\gamma$ -перехода между ядерными состояниями с  $I_B = 3/2$  ( $g_B > 0$ ) и  $I_O = 1/2$  ( $g_O < 0$ ), расщепленными под действием магнитного сверхтонкого поля ( $g_B$  и  $g_O$  – ядерные  $g$ -факторы для возбужденного и основного состояний, соответственно). Данный случай соответствует одному из наиболее популярных мессбауэровских изотопов  $^{57}\text{Fe}$ . Схема зеемановских подуровней и разрешенные правилами отбора (68) переходы между этими подуровнями показаны на рисунке (рис. 39). Поскольку магнитное сверхтонкое расщепление симметрично относительно энергии нерасщепленного уровня, оно не приводит к смещению центра мессбауэровского спектра. Если энергию нерасщепленной мессбауэровской линии принять за начало отсчета, для энергий отдельных компонент магнитной сверхтонкой структуры находим:

$$E(m_I^B, m_I^O) = E_M(m_I^B) - E_M(m_I^O) = (g_O m_I^O - g_B m_I^B) \beta_N H \quad (69)$$

С помощью выражения (69) можно рассчитать положения компонент *зеемановской сверхтонкой структуры* (рис. 40) для разных значений  $g$ -факторов основного ( $g_O$ ) и возбужденного ( $g_B$ ) состояний, а также величину сверхтонкого магнитного поля ( $H_{ст}$ ). Можно показать (см. задачу 2), что расстояния между компонентами (в единицах скорости или в энергетических единицах) определяется произведениями  $g_O H_{ст}$  и  $g_B H_{ст}$ . Таким образом, зная для данного мессбауэровского нуклида значения  $g_O$  и  $g_B$ , можно по положению компонент зеемановской структуры определить величину сверхтонкого магнитного поля.

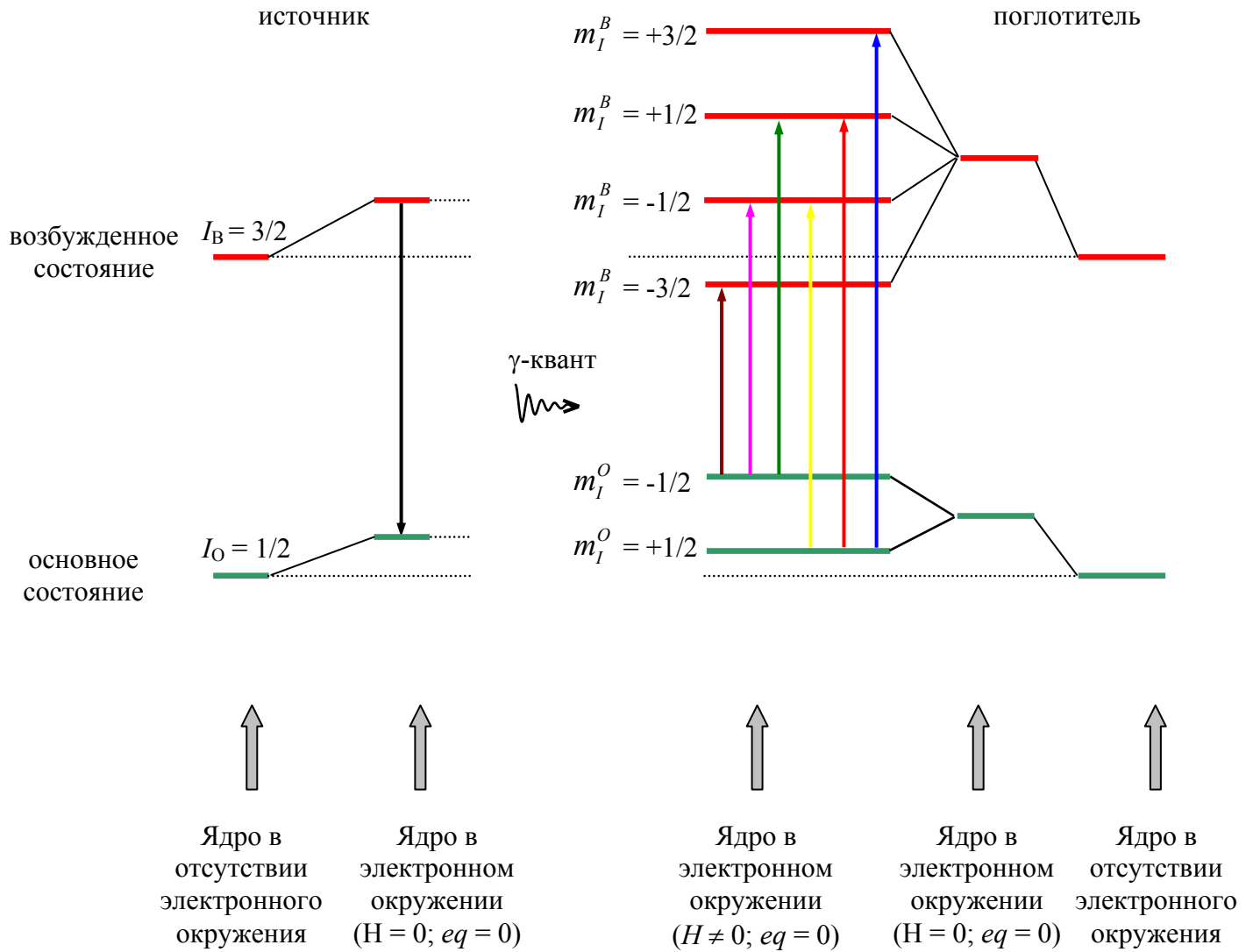


Рис. 39. Магнитное расщепление ядерных уровней и разрешенные энергетические переходы для изотопа  $^{57}\text{Fe}$

В завершении этого параграфа отметим, что компоненты магнитной зеемановской структуры всегда располагаются эквидистантно по отношению друг к другу:  $\Delta\nu_{12} = \Delta\nu_{23} = \Delta\nu_{45} = \Delta\nu_{56}$  (рис. 40). При этом отношение ( $k$ ) расстояний между крайними ( $\Delta\nu_{16}$ ) и внутренними ( $\Delta\nu_{34}$ ) компонентами будет определяться только лишь типом мессбауэровского изотопа, точнее его  $g$ -факторами основного и возбужденного состояний:

$$k \equiv \frac{\Delta\nu_{16}}{\Delta\nu_{34}} = \frac{3|g_B| + |g_O|}{|g_O| - |g_B|} \quad (70)$$

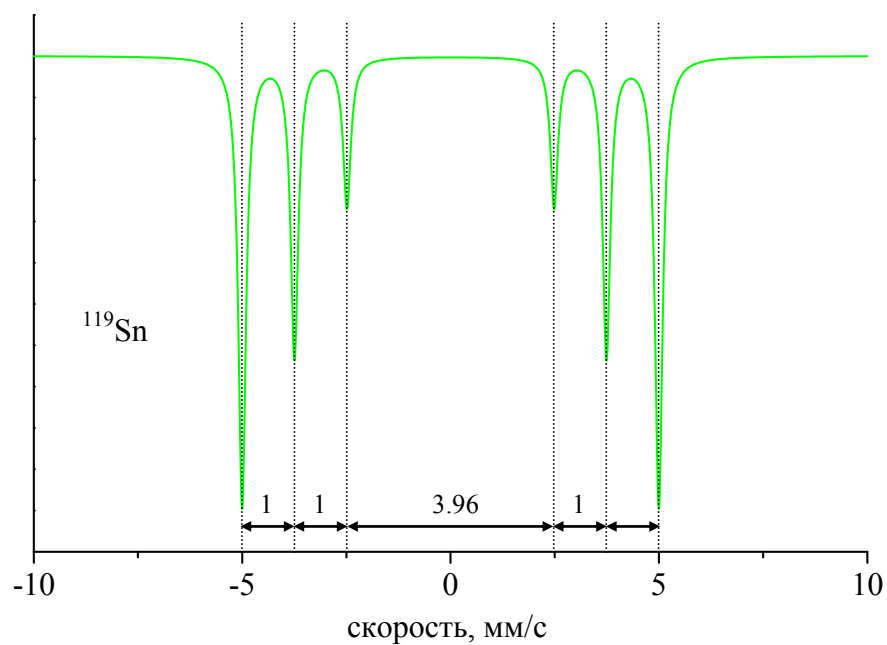
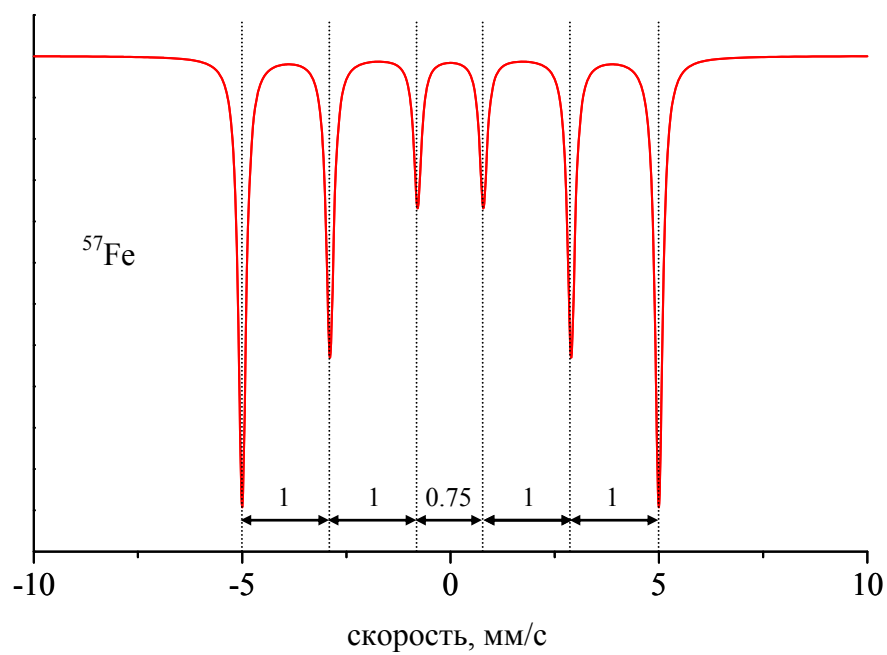


Рис. 40. Мессбауэровские спектры (зеemanовские секстеты) изотопов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  при наличии магнитного дипольного взаимодействия

Воспользовавшись этим выражением, а также приведенными в таблице 1 значениями  $g$ -факторов, можно показать, что для нуклидов  $^{57}\text{Fe}$ :  $k = 6.33$  и  $^{119}\text{Sn}$ :  $k = 2.01$ . В соответствие с этими значениями мессбауэровские спектры изотопов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  имеют характерные особенности: в случае зеемановского секстета ядер  $^{119}\text{Sn}$  внутренние линии ( $v_{3,4}$ ) значительно более разнесены друг от друга по сравнению со случаем зеемановской структуры ядер  $^{57}\text{Fe}$ , для которой все шесть компонент располагаются практически эквидистантно во всем диапазоне скоростей от  $\{-v_1$  до  $+v_6\}$  (рис. 40).

**Таблица 1.** Ядерные магнитные характеристики изотопов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$

Изотоп	Ядерное состояние	$I$	$g$	$\mu$ (βя)
$^{57}\text{Fe}$	Возбужденное ( $I_B$ )	3/2	-0.10353(3)	-0.15532(4)
	Основное ( $I_O$ )	1/2	+0.18121(2)	+0.090604(9)
$^{119}\text{Sn}$	Возбужденное ( $I_B$ )	3/2	+0.422(12)	+0.633(18)
	Основное ( $I_O$ )	1/2	-2.0922(6)	-1.04

### 3.7. Интенсивность переходов между зеемановскими подуровнями

Относительная вероятность ( $W$ )  $\gamma$ -перехода между зеемановскими подуровнями с магнитными квантовыми числами  $m_I^B$  и  $m_I^O$  может быть записана в следующем виде:

$$W(m_I^B, m_I^O) \propto \left( \langle I_O m_I^O, LM | I_B m_I^B \rangle \right)^2 \times F_{LM}(\theta), \quad (71)$$

где  $I_B$  и  $I_O$  – спины возбужденного и основного состояний ядра; выражение в скобках отвечает коэффициенту Клебша-Гордана (КГ), квадрат которого дает относительную вероятность переходов между соответствующими магнитными подуровнями. В качестве примера, в таблице 2 приведены значения коэффициентов КГ для нуклидов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , для которых:  $I_B = 3/2$ ;  $I_O = 1/2$  и  $L = 1$  ( $L$  – орбитальный момент, уносимый  $\gamma$ -квантом).

Кроме относительных вероятностей рассматриваемых переходов, в выражении (71) фигурирует функция  $F_{LM}(\theta)$ , которая определяет угловое распределение  $\gamma$ -излучения ( $M = \Delta m_I$ ;  $\theta$  - угол между направлением вылета  $\gamma$ -кванта и осью квантования). Это означает, что относительные интенсивности компонент наблюдаемой в эксперименте сверхтонкой магнитной структуры зависят также от направления импульса испущенного источником  $\gamma$ -кванта относительно направления эффективного магнитного поля. Анализ приведенных в

таблице 2 функций  $F_{LM}(\theta)$ , отвечающих разрешенным магнитным переходам для нуклидов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , позволяет сделать следующие замечания:

- зеемановские переходы, отличающиеся лишь знаком  $\Delta m_I$ , имеют равную относительную интенсивность;
- зеемановские переходы с  $\Delta m_I = \pm 1$  имеют одинаковую угловую зависимость, поэтому их относительная интенсивность не будет зависеть от угла  $\theta$ . Это означает, что отношение интенсивностей первой (шестой) и третьей (четвертой) компонент зеемановского секстета всегда будет оставаться постоянным (3 : 1), тогда как интенсивность второй (пятой) компоненты будет меняться в зависимости от направления вылета  $\gamma$ -кванта;
- сумма трех угловых функций не зависит от угла  $\theta$ , то есть суммарная интенсивность излучения, испускаемого при переходе между зеемановскими подуровнями уровней состояний  $I_B = 3/2$ ;  $I_O = 1/2$  не зависит от угла наблюдения.

**Таблица 2.** Относительные интенсивности и угловые зависимости шести разрешенных переходов для ядерных спинов  $I_O = 1/2$  и  $I_B = 3/2$

Ядерный переход	$\Delta m_I$	Общая относительная интенсивность	Угловая зависимость
$+3/2 \rightarrow +1/2$	-1	3	$9/4(1 + \cos^2\theta)$
$-3/2 \rightarrow -1/2$	+1		
$+1/2 \rightarrow +1/2$	0	2	$3\sin^2\theta$
$-1/2 \rightarrow -1/2$	0		
$-1/2 \rightarrow +1/2$	+1	1	$3/4(1 + \cos^2\theta)$
$+1/2 \rightarrow -1/2$	-1		

Для ферромагнетика со случайной ориентацией намагниченности отдельных доменов относительные интенсивности линий, рассчитанные с помощью уравнения (71), следует усреднить по всем возможным значениям  $\theta$ . Усредненное по сфере угловое распределение каждой компоненты зеемановского секстета дает полную относительную вероятность (среднее по сфере от  $\cos^2\theta$  равно 1/3, а среднее от  $\sin^2\theta$  равно 2/3). В результате такого усреднения интенсивности компонент мессбауэровского спектра будут

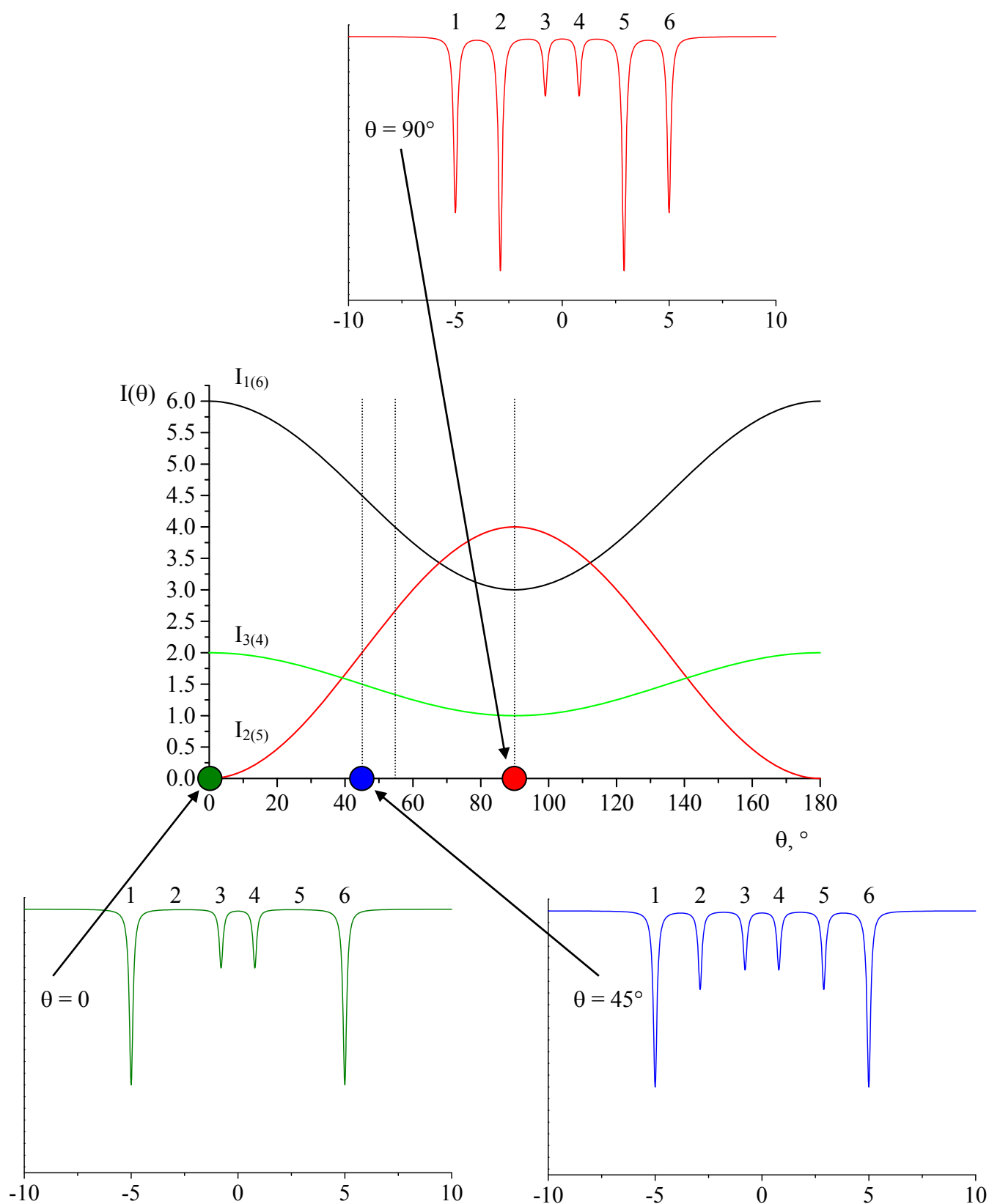


Рис 41. Угловая зависимость относительных интенсивностей компонент магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровского спектра; общий вид мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$ , соответствующих различным значениям угла  $\theta$  между импульсом  $\gamma$ -кванта и эффективным магнитным полем  $H_{\text{ст}}$  (цифрами на рисунке указаны номера компонент зеемановского секстета)

находиться в соотношении 3:2:1:1:2:3 (рис. 41). Если же ферромагнетик поляризован внешним магнитным полем ( $H_{вн}$ ), направленным вдоль потока  $\gamma$ -квантов ( $\theta = 0$ ), соотношение интенсивностей становится равным 3:0:1:1:0:3 (рис. 41). Наконец, если ферромагнетик намагничен перпендикулярно потоку  $\gamma$ -квантов ( $\theta = 90^\circ$ ) интенсивности компонент будут находиться в соотношении 3:4:1:1:4:3 (рис. 41).

В заключении отметим, что анализ соотношения интенсивностей компонент сверхтонкой структуры позволяет получить информацию о направлении сверхтонкого магнитного поля. Действительно, экспериментально определяемое отношение интенсивностей ( $K$ ), например, второй (пятой) компонент к первой (шестой)

$$K \equiv \frac{I_{2(5)}}{I_{1(6)}} = \frac{4(1 - \cos^2 \theta)}{3(1 + \cos^2 \theta)} \quad (72)$$

может служить удобным параметром для определения ориентации эффективного поля  $H$  относительно направления импульса  $\gamma$ -кванта, поскольку:

$$\theta = \arccos \left( \sqrt{\frac{4 - 3K}{4 + 3K}} \right) \quad (73)$$

На рисунке 42 представлена угловая зависимость  $K(\theta)$  магнитной зеемановской структуры мессбауэровского спектра для нуклидов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ .

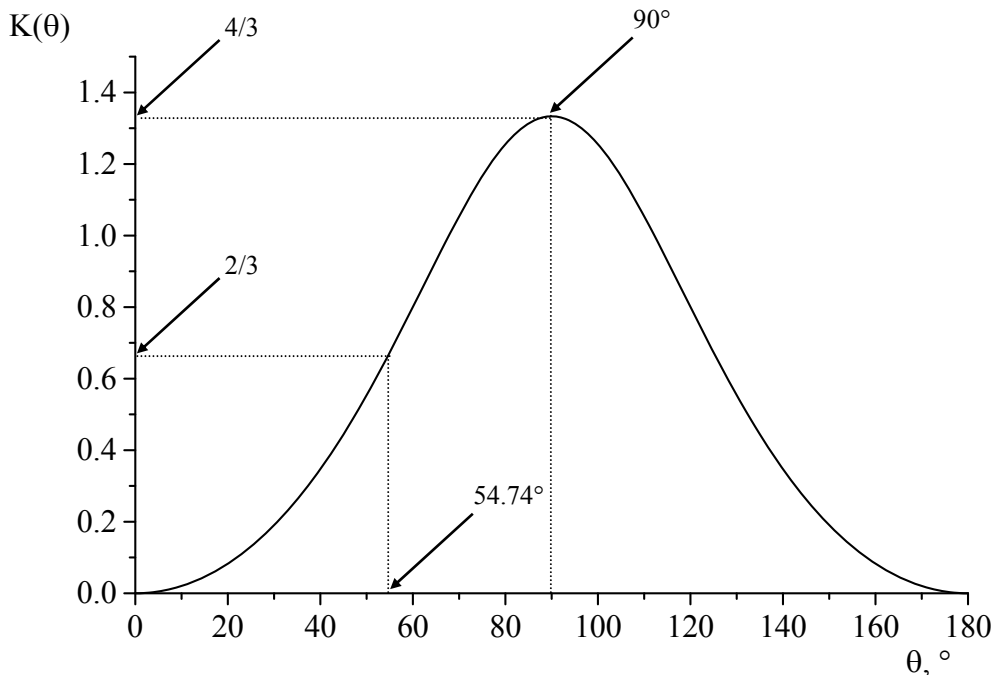


Рис 42. Угловая зависимость отношения интенсивностей второй и пятой компонент к первой и шестой компонентам зеемановской структуры мессбауэровского спектра

### 3.8. Комбинированные сверхтонкие взаимодействия

При изучении сверхтонких взаимодействий в твердых телах, атомах и ионах нередко встречается случай *комбинированного сверхтонкого взаимодействия*, когда наряду с магнитным дипольным ( $L = 1$ ) взаимодействием присутствует и электрическое квадрупольное взаимодействие. Такой случай типичен, например, для магнитно-упорядоченных кристаллов, симметрия которых ниже кубической. В этом случае отличными от нуля в области ядра могут быть как магнитное сверхтонкое поле ( $H_{\text{ст}} \neq 0$ ), так и градиент электрического поля ( $eq \neq 0$ ).

В общем случае для нахождения аналитической зависимости энергии комбинированного взаимодействия ( $E_{MQ}$ ) приходится решать задачу на собственные значения и собственные функции гамильтониана  $\hat{H}_{MQ}$  (квантовомеханического оператора) соответствующего полной энергии рассматриваемой системы. Данная задача решается путем численной диагонализации матрицы гамильтониана  $\hat{H}_{MQ}$  в соответствующей системе координат. Для некоторых простых случаев, имеющих, тем не менее, практический интерес, могут быть получены аналитические выражения для  $E_{MQ}$ . Например, если градиент электрического поля аксиально-симметричен ( $\eta = 0$ ), и его ось симметрии (главная компонента  $eq \equiv V_{zz}$ ) направлена под углом  $\alpha$  к направлению магнитного поля ( $H_{\text{ст}}$ ) энергия комбинированного сверхтонкого взаимодействия может быть записана следующим образом:

$$E_{MQ}(m_I) = -g\beta_{\text{я}} m_I H + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left( \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right) [3m_I^2 - I(I+1)] \quad (74)$$

Данное выражение было получено в предположении, что энергия квадрупольного взаимодействия ( $E_Q$ ) намного меньше энергии магнитного взаимодействия ( $E_M$ ):  $e^2 q Q \ll \mu H_{\text{ст}}$ . В этом случае наличие на ядрах мессбауэровского нуклида ненулевого ГЭП ( $eq \neq 0$ ) можно рассматривать как возмущение зеемановских уровней, возникающих в результате сильных (по сравнению с квадрупольными) магнитных взаимодействий.

Для состояния мессбауэровского нуклида с  $I_B = 3/2$  и  $I_O = 1/2$  структура уровней, соответствующая формуле (74), показана на рисунке 43. Как видно из рисунка квадрупольное возмущение проявляется в виде небольшого сдвига магнитно-расщепленных подуровней исходной зеемановской структуры. Величина этого сдвига ( $\varepsilon$ ), называемого в научной литературе *квадрупольным смещением (возмущением)*, может быть представлена следующим выражением:

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right) \quad (75)$$



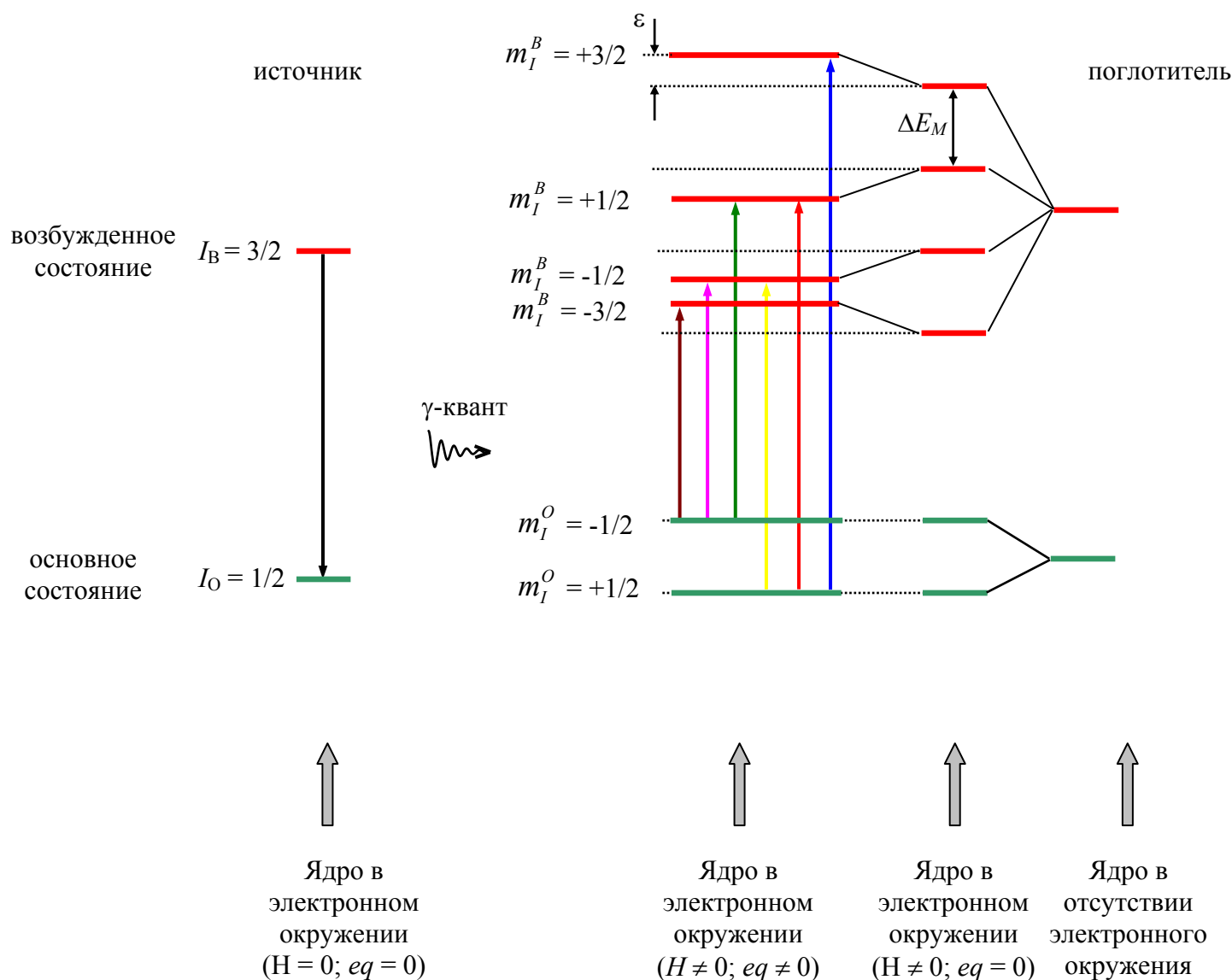


Рис. 43. Схема ядерных уровней при комбинированном сверхтонком взаимодействии в случае  $|\mu_{\text{я}} H| \gg |e^2 q Q|$  (см. текст)

Согласно (74), изменение энергии под влиянием квадрупольного взаимодействия определяется квадратом магнитного квантового числа ( $m_I$ ), поэтому для тех уровней, которые отличаются только знаком  $m_I$ , величина и знак квадрупольного смещения одинаковы.

В случае комбинированных сверхтонких взаимодействий на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  (при условии  $e^2 q Q \ll \mu H_{\text{ст}}$ ) экспериментальный мессбауэровский спектр представляет собой зеемановский секстет, у которого компоненты смещаются на одну и ту же величину квадрупольного смещения  $|\epsilon|$  (рис. 44). При этом внешняя пара линий (при  $\nu_1$  и  $\nu_6$ ) смещается в одну сторону, а две внутренние пары линий (при  $\nu_2, \nu_3, \nu_4$  и  $\nu_5$ ) – в противоположную сторону доплеровских скоростей. Учитывая это обстоятельство, можно

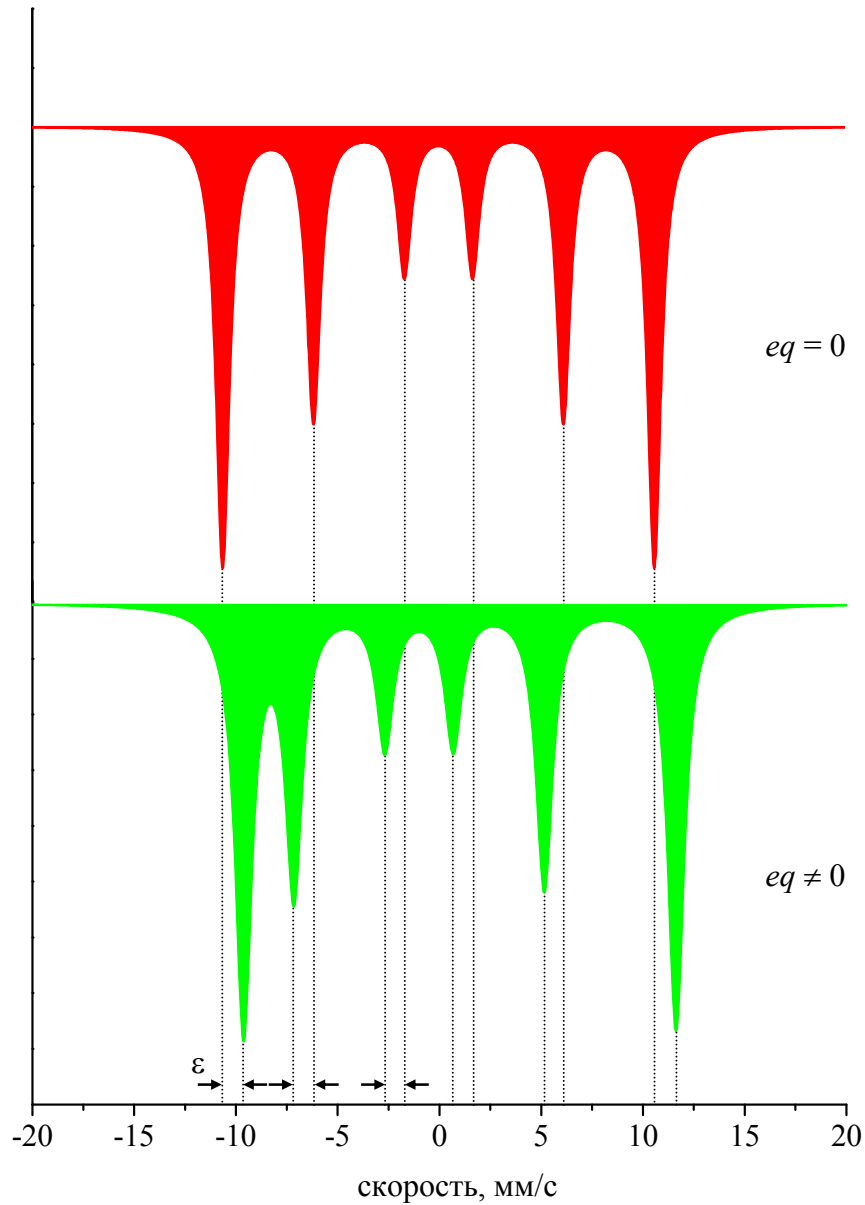


Рис. 44. Мессбауэровский спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$  при комбинированном сверхтонком взаимодействии в случае  $|\mu_{\text{я}} H| \gg |e^2 q Q|$

показать (см. задачу 5), что значения химического сдвига ( $\delta$ ) и квадрупольного смещения ( $\varepsilon$ ) связаны с положениями компонент секстета следующими соотношениями:

$$\delta = \frac{\nu_6 + \nu_5 + \nu_2 + \nu_1}{4} \quad (76 \text{ а})$$

$$\varepsilon = \frac{\nu_6 - \nu_5 - (\nu_2 - \nu_1)}{4} \quad (76 \text{ б})$$

Важно подчеркнуть, что из экспериментально полученного спектра можно определить лишь величину квадрупольного смещения  $\epsilon$  (см. выр-ие 76 б), которое связано с константой квадрупольного взаимодействия ( $e^2qQ$ ) согласно выражению (75). Однако в выражение (75), помимо слагаемого  $e^2qQ$ , входит угол ( $\alpha$ ) между направлениями  $H_{\text{ст}}$  и  $eq$ . Поскольку величина  $\alpha$ , как правило, неизвестна, из экспериментального значения квадрупольного смещения нельзя однозначно судить о градиенте электрического поля на ядре мессбауэровского нуклида. Отсутствие независимых сведений о значении  $\alpha$  может привести к ошибочным выводам о величине и знаке градиенте электрического поля (ГЭП) на ядре мессбауэровского нуклида в исследуемом соединении. Так, например, если принять  $\alpha = \arccos(1/3)$ , можно ошибочно заключить, что ГЭП ( $eq$ ) равен нулю. В случае же  $\alpha = \pi/2$  можно ошибиться в определении ГЭП на множитель  $(-1/2)$ . Отсюда ясно, что само по себе сверхтонкое расщепление еще не дает возможности определить квадрупольный момент ядра или знак ГЭП, если нет независимых сведений о направлении намагниченности относительно осей симметрии твердого тела.

### 3.9. Основные вклады в эффективное магнитное поле на ядре

Анализ магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровского спектра позволяет определить эффективное (сверхтонкое) магнитное поле ( $H_{\text{ст}}$ ), действующее на ядро резонансного атома. В общем случае  $H_{\text{ст}}$  включает в себя несколько независимых вкладов, отвечающих различным механизмам сверхтонких магнитных взаимодействий. Ниже будет рассмотрена физическая природа этих механизмов.

**Орбитальное поле ( $H_L$ ).** Наиболее очевидным источником  $H_{\text{ст}}$  в свободном атоме или ионе является орбитальное движение электрона. Орбитальный вклад в  $H_{\text{ст}}$  эквивалентен классическому магнитному полю, которое индуцируется при движении электрона по круговой орбите радиуса  $r$ . Известно, что магнитное поле в центре такой орбиты может быть записано в следующем виде:

$$H_L = -\frac{e}{m_e c} \frac{p}{r^3}, \quad (76)$$

где  $e$  – абсолютная величина заряда электрона;  $m_e$  и  $p$  – масса и момент количества движения электрона. Полагая  $p = \hbar l$ , находим:

$$H_L = -\frac{e\hbar}{m_e c} \frac{l}{r^3} = -2\beta_{\text{э}} \frac{l}{r^3}, \quad (77)$$

где  $\beta_{\text{э}} = e\hbar/2m_e c$  – электронный магнетон Бора. Знак “-” в этом выражении означает, что поле  $H_L$  антипараллельно орбитальному моменту  $l$  и, следовательно, параллельно орбитальному магнитному моменту электрона.

Рассмотрим теперь многоэлектронную систему. Предположим, что электроны иона в твердом теле имеют суммарный орбитальный момент  $L$ . Для расчета соответствующего магнитного сверхтонкого поля ( $H_L$ ) в рассматриваемом приближении можно непосредственно воспользоваться формулой (77). При этом следует иметь в виду, что в твердом теле орбитальный момент не сохраняется и под  $L$  следует понимать некоторое эффективное значение орбитального момента, которое можно найти, если представить реальную волновую функцию в виде суперпозиции одноэлектронных волновых функций с фиксированным моментом  $l$ . Заметим, что эффективное значение  $L$ , вообще говоря, не является целым числом. Кроме того, следует учесть, что радиальное распределение электронов для атомов в твердом теле может существенно отличаться от этого распределения в свободном атоме. Необходимо поэтому заменить в формуле (77) величину  $1/r^3$  на ее среднее значение  $\langle 1/r^3 \rangle$ , найденное для данной электронной волновой функции. Окончательное выражение для орбитального вклада  $H_L$  многоэлектронного атома (иона) в твердом теле или молекуле может быть записано следующим образом:

$$H_L = -2\beta_{\text{Э}} \frac{L}{\langle r^3 \rangle} \quad (78)$$

В качестве примера отметим, что в металлическом железе  $H_L = +70$  кЭ. Однако у соединений высокоспиновых катионов трехвалентного железа  $\text{Fe}^{3+}(d^5)$ , имеющих пять наполовину заполненную  $3d$ -оболочку с параллельными спинами, орбитальный вклад полностью отсутствует. В результате расщепления энергетических уровней катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в электрическом кристаллическом поле среднее значение каждой компоненты орбитального момента в любом орбитальном состоянии равно нулю и, следовательно, орбитальный вклад равен нулю. В этом случае принято говорить, что суммарный орбитальный момент катиона “заморожен”. Следует, однако, отметить, что в результате спин-орбитального взаимодействия может происходить некоторое изменение орбитального движения электрона, что приводит к “размораживанию” небольшой части орбитального момента. Изменение движения электронов, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием, можно представить себе как электрический ток, наводимый спином в электронной оболочке атома или иона. Возникающий при этом орбитальный момент может вносить определенный вклад в эффективное поле в области расположения ядра.

**Фермиевское поле ( $H_F$ ).** Непосредственное взаимодействие атомного ядра с локализованными на нем  $ns$ -электронами называется *контактным взаимодействием Ферми*. Данный тип взаимодействия можно записать в следующем виде:

$$H_F = -\frac{8\pi}{3}\beta_{\text{Э}} \sum_n \left( |\psi_{ns}^{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns}^{\downarrow}(0)|^2 \right) = -\frac{8\pi}{3}\beta_{\text{Э}} \sum_n \left( \rho_{ns}^{\uparrow}(0) - \rho_{ns}^{\downarrow}(0) \right), \quad (79)$$

где  $\rho_{ns}^{\uparrow}(0)$  и  $\rho_{ns}^{\downarrow}(0)$  - спиновые плотности на ядре  $ns$ -электронов со спином, направленным вверх и вниз соответственно;  $\beta_{\text{Э}}$  – электронный магнетон Бора.

Различие в спиновой плотности  $ns$ -электронов со спинами, направленными вверх и вниз, существует даже в полностью заполненных  $s$ -орбиталях при условии, что данный атом (ион) содержит частично заполненные “магнитные” орбитали, например,  $3d$ -орбитали. В соответствии с принципом Паули обменное взаимодействие между спин-поляризованными  $3d$ -орбиталями со спином вверх ( $\uparrow$ ) и  $s$ -электроном также со спином  $\uparrow$  приводит к “притяжению”, в то время как взаимодействие этих же  $3d$ -орбиталей и  $s$ -электрона со спином, направленным вниз ( $\downarrow$ ), - к “отталкиванию”. В результате меняется пространственное распределение спиновой плотности для  $ns$ -электронов – эффективная плотность в области расположения ядра внутренних по отношению к  $3d$ -орбиталям  $ns$ -электронов со спином, направленным вверх (также как у  $d$ -электронов), убывает. Следовательно, спиновые плотности на ядре от  $ns$ -электронов, имеющих

противоположное направление спинов, уже не компенсируются, и создается поле  $H_F$ , обусловленное контактным взаимодействием Ферми.

Для катионов железа “внутренними” по отношению к  $3d$ -орбиталям являются  $1s$ - и  $2s$ -орбитали (рис. 45), поэтому для них разница спиновых плотностей в выражении (79) будет отрицательной:  $\rho_{ns}^{\uparrow}(0) - \rho_{ns}^{\downarrow}(0) < 0$  ( $n = 1, 2$ ). В тоже время максимумы функций радиального распределения для  $3s$ - и  $4s$ -орбиталей лежат правее соответствующего максимума для  $3d$ -орбиталей, поэтому для  $3s$ - и  $4s$ -электронов разница спиновых плотностей в выражении (79) будет положительной:  $\rho_{ns}^{\uparrow}(0) - \rho_{ns}^{\downarrow}(0) > 0$  ( $n = 3, 4$ ). При этом расчеты показывают, что суммарная спиновая плотность на ядре, создаваемая  $1s$ - и  $2s$ -электронами, существенно превышает общую спиновую плотность  $3s$ - и  $4s$ -электронов. Следовательно, полное изменение спиновой плотности в выражении (79) всегда отрицательно. Это означает, что *направление фермиевского вклада  $H_F$  всегда сонаправлено суммарному спину ( $S$ )  $3d$ -электронов и противоположно направлено по отношению собственному магнитному моменту ( $\mu_{Fe}$ ) атома (иона) железа.*

В соответствии с теоретическими расчетами вклад  $H_F$  пропорционален величине магнитного момента ( $\mu_{Fe}$ ), создаваемого  $3d$ -электронами атома железа:

$$H_F \cong -\alpha \cdot \mu_{Fe}, \quad (80)$$

где  $\alpha$  - коэффициент пропорциональности. Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные показывают, что для ионных кристаллических соединений -  $\alpha \cong 120 \div 126$  кЭ/ $\beta_N$ . В то же время, для кристаллических и аморфных сплавов железа с редкоземельными металлами обычно используется коэффициент пропорциональности  $\alpha \cong 145$  кЭ/ $\beta_N$ . Важно подчеркнуть, что практически во всех случаях фермиевское контактное поле  $H_F$  является основным вкладом в измеряемое на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  сверхтонкое поле ( $H_{ст}$ ) и поэтому с хорошей степенью точности обеспечивает его пропорциональность суммарному магнитному моменту ионов железа.

**Дипольное поле ( $H_D$ ).** Для этого поля, также как и для орбитального вклада  $H_L$ , можно найти аналог в классической электродинамике, рассматривая электрон как точечный диполь, магнитный момент которого соответствует электронному спину  $S$ .

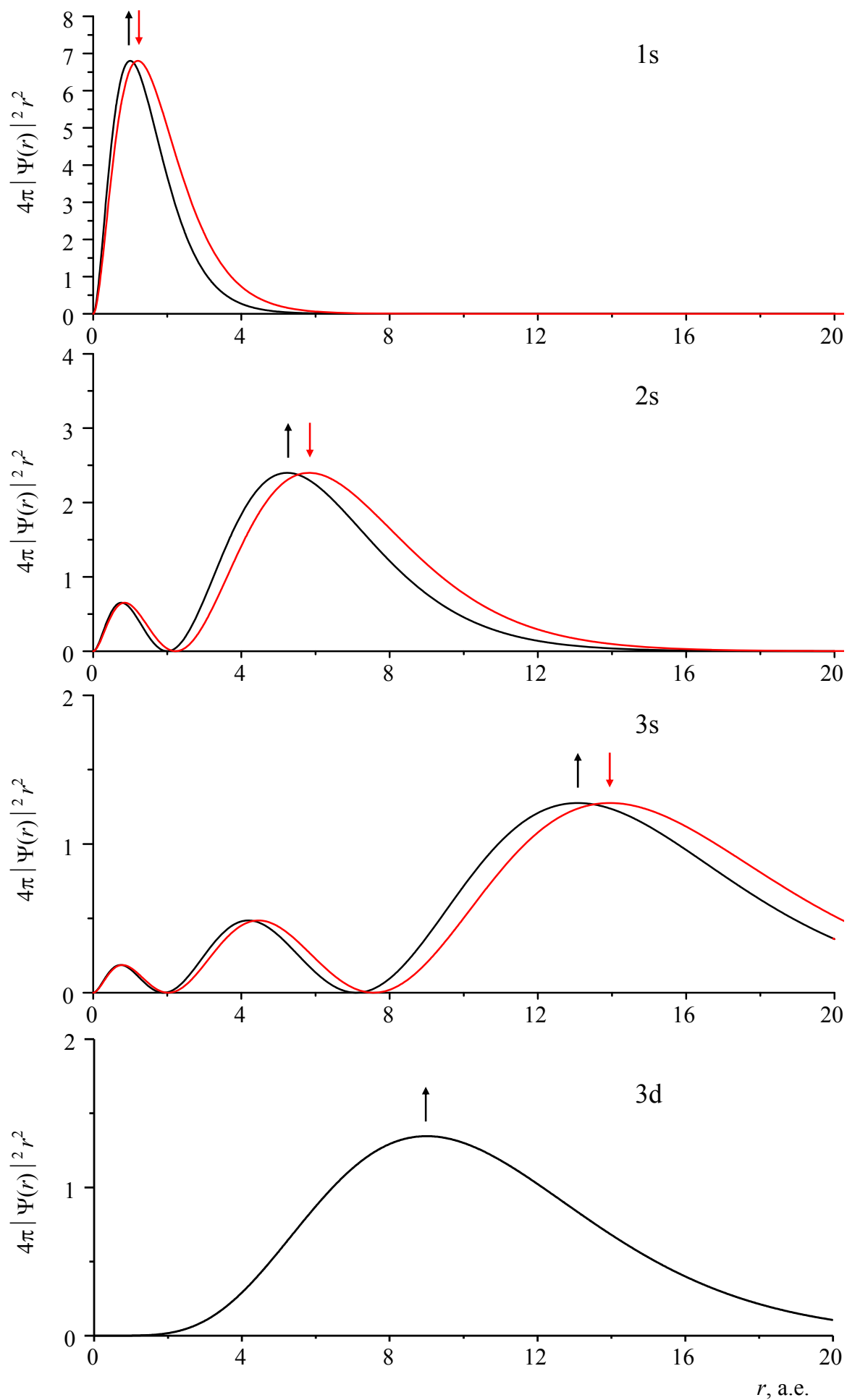


Рис. 45. Изменение спиновой плотности  $ns$ -электронов, обусловленное обменным взаимодействием с  $3d$ -электронами ионов железа

Классическое выражение для энергии взаимодействия двух магнитных диполей имеет вид:

$$E_D = \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (81)$$

Если одному из диполей сопоставить магнитный момент ядра, а второму – спиновый магнитный момент электрона и учесть, что электронному спину  $S$  соответствует магнитный момент -  $2\beta_\ominus S$ , то дипольной составляющей сверхтонкого поля получим следующее выражение:

$$\vec{H}_D = 2\beta_\ominus \left[ \frac{\vec{S}}{\langle r^3 \rangle} - \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{\langle r^5 \rangle} \right]. \quad (82)$$

Как и в случае орбитального вклада (см. ур-ие 78), в выражении (82), величины  $r^{-3}$  и  $r^{-5}$  заменены их средними значениями, соответственно,  $\langle r^{-3} \rangle$  и  $\langle r^{-5} \rangle$ . Из приведенного выражения следует, что величина и направление вектора  $\vec{H}_D$  зависит от взаимной ориентации векторов  $\vec{S}$  и  $\vec{r}$ . Формулу (82) следует рассматривать как выражение для векторного оператора. Наблюдаемое значение поля  $H_D$  (согласно экспериментальным данным  $H_D \cong 0 \div 10$  кЭ) есть среднее значение этого оператора, рассчитанное для конкретной электронной волновой функции. Если волновая функция электрона сферически симметричная ( $s$ -электроны), то  $H_D$  обращается в нуль. Для высокоспиновых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ :  $S = 5/2$  и  $\langle L \rangle = 0$ ) в кристаллическом поле любой симметрии и низкоспиновых катионов  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ :  $S = 0$  и  $\langle L \rangle = 0$ ) в октаэдрическом кристаллическом поле вклад  $H_D$  также обращается в нуль.

**Вклад от диполь-дипольного взаимодействия ( $H_{dip}$ ).** Данный вклад, связанный с локализованными в окружении мессбауэровского нуклида магнитными моментами соседних атомов (ионов), вычисляется с помощью суммирования вкладов от каждого из локализованных моментов:

$$\vec{H}_{dip} = \sum_k \frac{3\vec{R}_k(\vec{\mu}_k \cdot \vec{R}_k) - \vec{\mu}_k R_k^2}{R_k^5}, \quad (83)$$

где  $\vec{R}_k$  - радиус-вектор, определяющий координату узла  $k$ -го атома (иона) с отличным от нуля магнитным моментом  $\vec{\mu}_k$ ; суммирование проводится по узлам решетки, занятыми соседними магнитными атомами или ионами. Направление вклада  $H_{dip}$  по отношению, например, к фермиевскому полю  $H_F$  в общем случае произвольное. Оно зависит от точечной симметрии позиции, занимаемой мессбауэровским нуклидом, и ориентации локализованных магнитных моментов окружающих его атомов (ионов). Согласно



экспериментальным данным величина рассматриваемого вклада не превышает нескольких килоэрстед ( $H_{dip} \cong 0 \div 15$  кЭ).

**Вклад электронов проводимости ( $H_{cond}$ ).** Поскольку электроны проводимости имеют конечную плотность в области расположения ядра, то по аналогии с контактным взаимодействием Ферми вклад от электронов проводимости будет равен:

$$H_{cond} = -\frac{8\pi}{3} \beta_{\Sigma} \sum_n (\rho_{cond}^{\uparrow}(0) - \rho_{cond}^{\downarrow}(0)), \quad (84)$$

где  $\rho_{cond}^{\uparrow}(0)$  и  $\rho_{cond}^{\downarrow}(0)$  - спиновые плотности в области расположения ядра электронов проводимости со спином “верх” и “вниз”. Поскольку электроны проводимости являются “внешними” по отношению к поляризующим их магнитным  $d$ -орбиталям со спином “верх”, то в результате обменных взаимодействий с этими орбиталями происходит притяжение в область расположения ядра электронов проводимости со спином “вверх”. Таким образом, разность спиновых плотностей в выражении (84) будет положительной:  $\rho_{cond}^{\uparrow}(0) - \rho_{cond}^{\downarrow}(0) < 0$ . Следовательно, вклад от электронов проводимости будет иметь противоположное направление по отношению к основному фермиевскому вкладу ( $H_F$ ). Согласно экспериментальным данным и теоретическим оценкам вклад электронов проводимости может составлять  $H_{cond} \cong 0 \div 80$  кЭ.

**Косвенное сверхтонкое поле ( $H_{STHF}$ ).** Данный вклад связан с “переносом” электронной поляризации от соседних магнитных ионов на  $ns$ -электроны резонансного мессбауэровского атома или иона. Механизмы такого переноса могут быть весьма разнообразны. Например, в металлических кристаллах носителями такой индуцированной поляризации могут являться электроны проводимости. В результате обменного взаимодействия с магнитными моментами соседних атомов электроны проводимости поляризуются, то есть приобретают отличный от нуля спин, и, распространяясь по кристаллу, создают сверхтонкое поле на ядре мессбауэровского атома посредством фермиевского контактного взаимодействия. Другой механизм, который может присутствовать как в металлических, так и в неметаллических кристаллах, связан с перекрыванием волновых функций внешних (валентных) электронов соседних атомов (так называемые эффекты “ковалентности” и “перекрывания”). Если среди внешних электронов данного атома присутствуют  $s$ -электроны, они могут создавать контактное сверхтонкое поле в области мессбауэровского ядра. Вклад в  $H_{ст}$  (рис. 46 а), связанный с переносом поляризации от соседних магнитных атомов (ионов), обычно обозначается символом  $H_{STHF}$  (латинские подстрочные символы являются первыми буквами английских слов “super-transferred hyperfine field”). Теоретический расчет поля  $H_{STHF}$  является одной

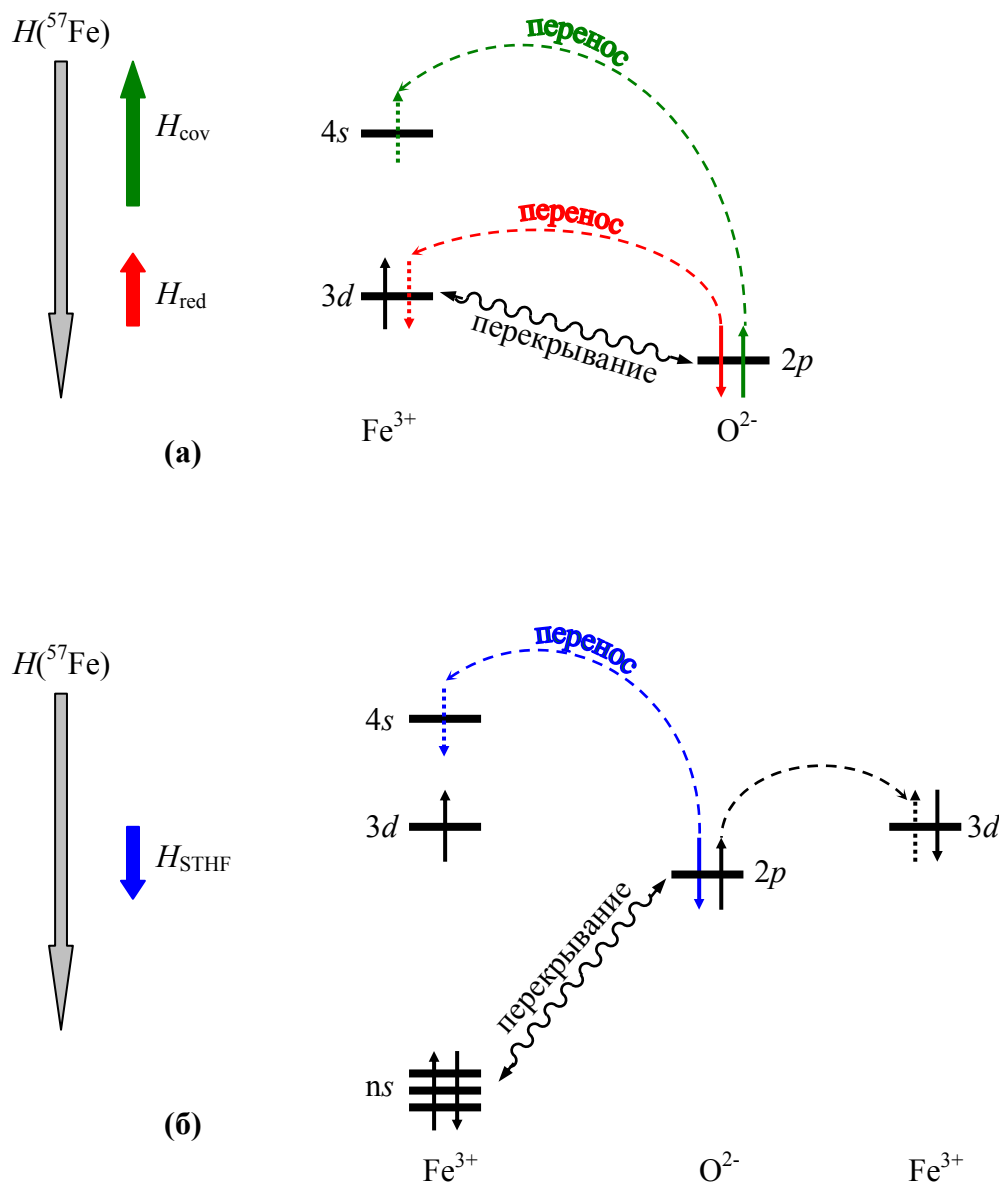


Рис. 46. Эффекты ковалентности, приводящие к понижению (а) и повышению (б) эффективного сверхтонкого магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$

из самых сложных проблем теории магнитных сверхтонких взаимодействий в твердых телах (рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данного пособия). Кроме этого вклада в сверхтонкое поле иногда также учитывают вклады, обусловленные влиянием эффектов ковалентности на заселенность  $d$ -орбиталей  $H_{\text{red}}$  (например,  $3d$ -орбиталей в случае катионов железа), и отрицательные ковалентные вклады  $H_{\text{cov}}$ , связанные с участием в химических связях (например, Fe-анион) внутренних  $ns$ -орбиталей ( $n = 1-3$ ) и валентной  $4s$ -орбитали реперного катиона (рис. 46 б). Таким образом, в данном случае вклады  $H_{\text{red}}$  и  $H_{\text{cov}}$  приводят к понижению, а вклад  $H_{\text{STHF}}$  к повышению эффективного

поля  $H$ . Однако более подробное рассмотрение таких вкладов также выходит за рамки настоящего курса.

\* \* \*

Для теоретической интерпретации результатов исследования магнитных сверхтонких взаимодействий в твердых телах важно определить не только величину поля  $H_{\text{ст}}$ , но и его знак. Выше мы обращали внимание на знаки отдельных вкладов в  $H_{\text{ст}}$ , то есть на ориентацию компонент сверхтонкого поля относительно ориентации соответствующих им магнитных моментов. К сожалению, далеко не всегда известно, какие именно вклады определяют наблюдаемое сверхтонкое поле  $H_{\text{ст}}$ . В связи с этим необходимо иметь независимый экспериментальный метод определения знака  $H_{\text{ст}}$ , то есть такой метод, который не зависит от правильности теоретических представлений о механизмах индуцирования вкладов в  $H_{\text{ст}}$ . Для ферро- и ферримагнитных кристаллов такой метод основан на наблюдении изменения энергии магнитного сверхтонкого взаимодействия во внешнем магнитном поле ( $H_{\text{вн}}$ ). Если напряженность внешнего магнитного поля достаточно велика, суммарная намагниченность кристалла ( $M$ ) ориентируется вдоль приложенного поля. Условно этому направлению приписывается положительный знак. Поле  $H_{\text{вн}}$  коллинеарно направлению атомных электронных моментов, но может иметь как параллельную им, так и антипараллельную ориентацию. Согласно договоренности в первом случае  $H_{\text{ст}}$  считается положительным, а во втором – отрицательным. Эти два случая легко различаются экспериментально. Вектор результирующего поля в области ядра ( $H_{\text{эфф}}$ ) будет равно:

$$H_{\text{эфф}} = H_{\text{ст}} + H_{\text{вн}} \quad (85)$$

Очевидно, что при положительном поле  $H_{\text{ст}}$  наложение внешнего поля сопровождается увеличением полной энергии магнитного взаимодействия, то есть  $H_{\text{эфф}} > H_{\text{ст}}$ . Если же  $H_{\text{ст}}$  отрицательно, во внешнем магнитном поле происходит уменьшение энергии магнитного взаимодействия, то есть  $H_{\text{эфф}} < H_{\text{ст}}$ . Для антиферромагнитных кристаллов такой способ определения знака  $H_{\text{ст}}$  неприменим, так как в этом случае внешнее магнитное поле не вызывает ориентации электронных магнитных моментов в одном направлении.

В заключение этого раздела кратко обсудим конкретные данные о магнитных сверхтонких полях для атомов и ионов переходных  $d$ -металлов в различных магнитных кристаллах. Для простоты ограничимся системами с кубической симметрией, что позволит пренебречь дипольными вкладами ( $H_{\text{D}}$  и  $H_{\text{dip}}$ ) в  $H_{\text{ст}}$ .

Наиболее простым является случай иона переходного  $d$ -металла с нулевым орбитальным моментом ( $\langle L \rangle = 0$ ) в кристалле-изоляторе. Примерами таких ионов являются ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , имеющие пять внешних  $3d$ -электронов с параллельными

спинами, что приводит к наполовину заполненной  $d$ -оболочке. Орбитальный момент этих ионов равен нулю, поэтому орбитальный вклад  $H_L$  полностью исчезает. Кроме того, поскольку рассматриваемые соединения являются изоляторами можно пренебречь участием электронов проводимости, которые, наряду с внутренними  $ns$ -электронами ( $n = 1, 2, 3$ ), могли бы дать вклад в контактное ферми-взаимодействие. Таким образом, из всех рассмотренных ранее вкладов в  $H_{ст}$  отличен от нуля только лишь фермиевский вклад  $H_F$ , обусловленный обменной поляризацией  $ns$ -электронов внутренних оболочек. Согласно теоретическим расчетам и экспериментальным данным этот вклад для одного  $3d$ -электрона приближенно равен  $\sim -120$  кЭ. Поскольку ионы в состоянии  ${}^6S$  имеют пять неспаренных, наблюдаемые для них значения близки к  $H_F \cong 600$  кЭ. Для ионов  $3d$ -металлов с другими электронными конфигурациями отрицательный вклад  $H_F$  обычно является доминирующим, но благодаря неполному замораживанию орбитального момента может присутствовать и положительный орбитальный вклад ( $H_L$ ) (например, для высокоспиновых катионов  $Fe^{2+}(3d^6)$  область, в которой лежат значения сверхтонких полей составляет  $H_{ст} \cong 220 \div 330$  кЭ). Величина поля  $H_F$  быстро растет с увеличением главного квантового числа и для одного  $5d$ -электрона достигает значения  $\sim -120$  кЭ. Этот рост объясняется увеличением плотности  $ns$ -электронов ( $n = 1 - 4$ ) заполненных оболочек в области ядра.

В качестве типичного примера металлической ферромагнитной матрицы рассмотрим металлическое железо, для которого наблюдаемое сверхтонкое поле при низких температурах равно  $H_{ст} = -340$  кЭ (знак “-” был определен экспериментально по методике, описанной выше). Магнитный момент на один атом железа в условиях магнитного насыщения равен  $2.2 \beta_B$ . Имея в виду эффект замораживания орбитального момента для  $3d$ -атомов, можно предположить, что этот момент является чисто спиновым, и пренебречь орбитальным вкладом в сверхтонкое поле. В этом приближении  $H_{ст}$  для железа можно записать в виде суммы трех слагаемых:

$$H_{ст} = H_F + H_{cond} + H_{STHF} \quad (86)$$

Можно считать, что обменная поляризация внутренних оболочек в металле имеет ту же величину, что и в ионных кристаллах, то есть примерно  $\sim -120$  кЭ/ $\beta_B$ . Тогда для металлического железа находим:  $H_F \approx -120 \times 2.2 = -264$  кЭ. Вклад  $H_{STHF}$  был определен экспериментально. С этой целью в металлическое железо вводилась примесь атомов Si с нулевым магнитным моментом. При этом часть соседних с  ${}^{57}Fe$  атомов железа оказывалась замещенной немагнитными атомами кремния, и наблюдаемое сверхтонкое поле уменьшалось вследствие уменьшения вклада  $H_{STHF}$ . Из анализа результатов подобных экспериментов было найдено  $H_{STHF} \approx -150$  кЭ. Зная величины  $H_F$  и  $H_{STHF}$ , из

равенства (86) находим  $H_{cond} \approx + 70$  кЭ. Как уже было отмечено, этот вклад возникает в результате поляризации электронов проводимости собственным магнитным моментом данного атома железа. Электроны проводимости являются по отношению к магнитным  $3d$ -электронам внешними электронами, поэтому, как и следовало ожидать, поле  $H_{cond}$  имеет положительный знак.

### 3.10. Сверхтонкие магнитные взаимодействия в магнитоупорядоченных кристаллах

Как уже было отмечено, необходимым условием существования магнитного сверхтонкого поля является наличие у данного атома (или у соседних с ним атомов) отличного от нуля электронного магнитного момента. С точки зрения измерения величины сверхтонкого поля это условие является необходимым, но не достаточным. Процесс измерения характеризуется так называемым *характеристическим временем измерения*, которое можно определить как минимальное время, необходимое для того, чтобы измерительный прибор получил достаточно полную информацию об измеряемой величине. В рассматриваемых нами случаях “прибором” является атомное ядро, а “измеряемой величиной” – сверхтонкое поле. Оценкой характеристического времени измерения может явиться период ( $T$ ) магнитной (ларморовой) прецессии ядерного магнитного момента вокруг направления магнитного поля  $H_{ст}$  (рис. 47):

$$\frac{1}{T} = \nu_L = \frac{\Delta E_M}{h} = \frac{g\beta_J H_{ст}}{h}, \quad (87)$$

где  $\nu_L$  – частота прецессии;  $\Delta E_M$  – магнитная энергия, определяемая выражением (67). Согласно классическому представлению атомное ядро не может получить информацию о частоте прецессии и, следовательно, о величине  $H_{ст}$ , если ядерный момент не совершил хотя бы одного оборота прецессии. Очевидно поэтому, что все быстрые изменения  $H_{ст}$ , происходящие с частотой, существенно превышающей частоту прецессии  $\nu_L$ , окажутся наблюдаемыми. Это означает, что фактически будет измерено некоторое среднее значение  $\langle H_{ст} \rangle$  (усредненное по интервалу времени порядка периода  $T$ ).

Именно такая ситуация часто наблюдается для атомов или ионов в твердых телах. Тепловые колебания магнитных ионов сопровождаются возникновением переменных локальных электромагнитных полей, под влиянием которых ориентация электронного магнитного момента быстро меняется. Число изменений ориентаций электронного момента в единицу времени характеризуется *частотой магнитной релаксации* ( $\nu_R$ ). В типичных ферромагнетиках и парамагнетиках частоты магнитной релаксации очень велики – порядка  $10^{13}$ - $10^{15}$  с<sup>-1</sup>, что на несколько порядков превосходит частоту ядерной

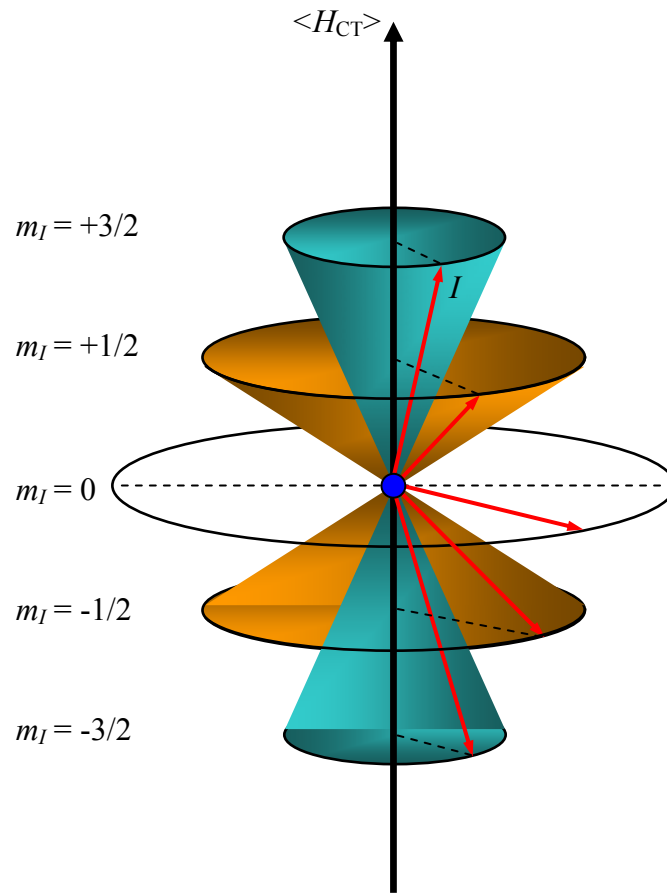


Рис. 47. Схематическое изображение Ларморовой прецессии ядерного магнитного момента вокруг направления магнитного поля (для  $I = 3/2$ )

магнитной прецессии. С такими же частотами будет меняться и ориентация магнитного сверхтонкого поля. В этих условиях в выражениях для рассмотренных выше вкладов в  $H$  величины электронных моментов должны быть заменены их средними значениями, а наблюдаемое сверхтонкое поле будет пропорционально среднему значению электронного магнитного момента:  $\langle H_{\text{ст}} \rangle \sim \langle M \rangle$ . Из этого соотношения следует второе необходимое условие наблюдения отличного от нуля сверхтонкого поля: среднее (по времени) значение электронного магнитного момента должно быть отлично от нуля.

В парамагнитных веществах или магнитоупорядоченных соединениях при  $T > T_{\text{C(N)}}$  (где  $T_{\text{C}}$  и  $T_{\text{N}}$  – температуры Кюри и Нееля, соответственно) в отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных атомов или ионов случайным образом ориентированы друг относительно друга, что соответствует  $\langle M \rangle = 0$  и, следовательно,  $\langle H_{\text{ст}} \rangle = 0$ . Внешнее магнитное поле вызывает преимущественную ориентацию магнитных моментов. Зависимость среднего значения намагниченности от внешнего поля и температуры для парамагнетика имеет следующий вид:

$$\langle M \rangle = M_0 B_J(x), \quad (88)$$

где  $M_0$  – значение электронного магнитного момента, которое наблюдается в очень сильных магнитных полях, когда моменты всех атомов (ионов) ориентированы вдоль приложенного поля;  $x = MH_{\text{вн}}/k_B T$  – отношение энергии взаимодействия магнитного момента ( $M$ ) с внешним полем ( $H_{\text{вн}}$ ) к тепловой энергии ( $k_B T$ ) ( $k_B$  – постоянная Больцмана);  $J = (L + S)$  – полный момент количества движения атома или иона ( $L$  и  $S$  – орбитальный и спиновое квантовые числа);  $B_J(x)$  – функция Бриллюэна:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}, \quad (89)$$

В соответствии с соотношением  $\langle H_{\text{ст}} \rangle \sim \langle M \rangle$ , зависимость наблюдаемого сверхтонкого поля от  $H_{\text{вн}}$  и  $T$  будет иметь тот же вид, что и  $\langle M \rangle$ :

$$\langle H_{\text{ст}} \rangle = H_0 B_J(x), \quad (90)$$

где  $H_0$  – наблюдаемое сверхтонкое поле в условиях магнитного насыщения. Именно величину  $H_0$  следует рассматривать как “истинное” значение сверхтонкого поля, которое следует сравнивать с результатами теоретических расчетов. Вид функции Бриллюэна для различных значений  $J$  схематически изображен на рисунке 48. Следует отметить, что для различных значений  $J$  сами величины  $H_0$  также будут уменьшаться пропорционально отношению величин  $J$ , т.е., например, для гипотетического случая свободного иона с  $J = 3/2$  поле  $H_0$  и  $\langle H_{\text{ст}} \rangle$  всегда будет меньше при тех же температурах чем соответствующие поля для катиона с  $J = 5/2$ .

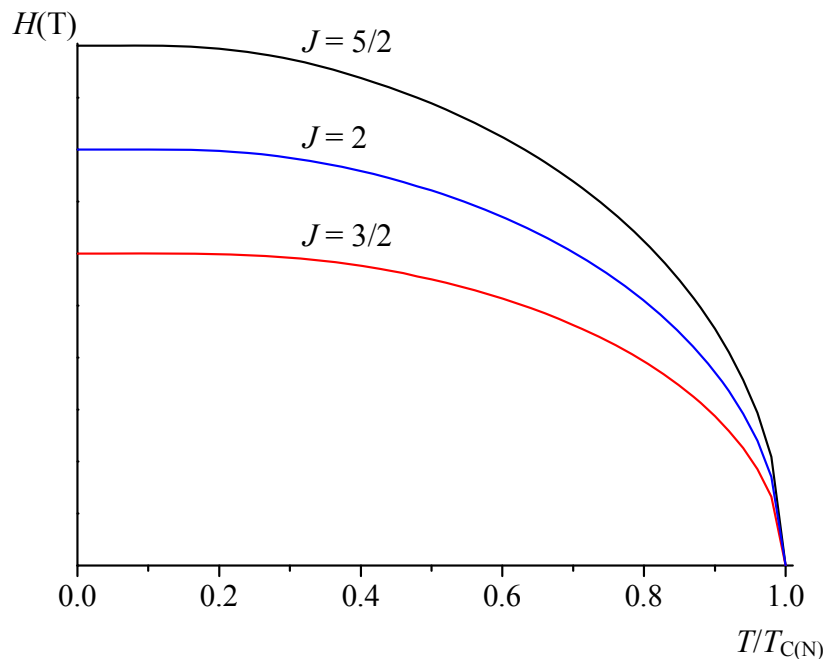


Рис. 48. Температурная зависимость спонтанной намагниченности или сверхтонкого магнитного поля (см. текст) в магнитно-упорядоченном кристалле

В ферромагнитных веществах при температурах ниже температуры Кюри ( $T_C$ ) отличный от нуля магнитный момент  $\langle M \rangle$  возникает спонтанно, то есть в отсутствие внешнего магнитного поля. Как уже было отмечено ранее, ферромагнитный кристалл обычно состоит из доменов, в каждом из которых ориентация магнитного момента может быть различной, поэтому в нулевом внешнем поле макроскопическая намагниченность может отсутствовать. Однако, с точки зрения измерения сверхтонкого поля это обстоятельство не является существенным: достаточно, чтобы величина  $\langle M \rangle$  была бы отлична от нуля в пределах домена. При понижении температуры спонтанная намагниченность  $\langle M \rangle$  возрастает, приближаясь к своей максимальной величине  $M_0$ , которая называется *намагниченностью насыщения*.

В соответствии с отношением  $\langle H_{\text{ст}} \rangle \sim \langle M \rangle$  следует ожидать, что такой же вид будет иметь и температурная зависимость  $\langle H_{\text{ст}}(T) \rangle$ . Фактически нередко наблюдаются существенные отклонения от пропорциональности между  $\langle H_{\text{ст}} \rangle$  и  $\langle M \rangle$ . Эти отклонения могут быть связаны с некоторыми важными особенностями механизмов вкладов в  $H_{\text{ст}}$  поэтому изучению температурных зависимостей сверхтонкого поля уделяется большое внимание. Из рис. 48 видно, что для получения “истинного” значения  $H_{\text{ст}}$  измерения следует проводить в условиях *магнитного насыщения*, то есть при температурах существенно более низких, чем температура магнитного упорядочения ( $T_C$ ).

В антиферромагнитных или ферримагнитных веществах упорядочение электронных магнитных моментов спонтанно возникает при температурах ниже температуры магнитного фазового перехода, которая называется температурой Нееля ( $T_N$ ). Магнитная структура этих двух классов магнитноупорядоченных соединений может быть представлена в виде двух (или большего числа) ферромагнитных подрешеток с противоположной ориентацией электронных магнитных моментов, в связи с чем результирующая намагниченность равна нулю (антиферромагнетик) или некоторому ненулевому значению (ферримагнетик). Если метод, с помощью которого исследуется данное вещество, не требует использования внешнего магнитного поля, как в случае мессбауэровской спектроскопии, то методика измерений и интерпретация экспериментальных данных принципиально не отличается от рассмотренного выше случая ферромагнитных кристаллов.



## Вопросы и задачи

1. Какое различие между самопроизвольной намагниченностью, намагниченностью насыщения и максимальной намагниченностью при данном внешнем магнитном поле.
2. Приведите конкретные примеры микросистем рассмотренных в § 1.1 (см. рисунок 1).
3. Какова энергия первого возбужденного состояния  $N$  спинов величиной  $S$ , расположенных в цепочке и связанные гайзенберговским взаимодействием типа (2)?  
*Указание.* Рассмотреть возбужденное ферромагнитное состояние ( $J > 0$ ), в котором имеется один перевернутый спин.
4. Покажите, что обменный интеграл ( $J$ ) выражается через температуру Кюри ( $T_C$ ) формулой:

$$J = \frac{3kT}{2zS(S+1)},$$

5. где  $S$  – полный спин;  $z$  – число ближайших соседей. Покажите также, что обменная энергия ( $E_{\text{обмен}}$ ) на один атом равна  $-2JS^2z$ . Оцените  $J$  для о.ц.к.- железа ( $\alpha$ -Fe) при  $T_C = 1093$  К, предполагая, что  $S = 1$ .
6. Пользуясь кривыми, приведенными на рисунке (4 а), найдите энергию, необходимую для намагничивания железа до насыщения в направлениях  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[111]$ . Используя полученные величины, оцените константы  $K_1$  и  $K_2$  в выражении (3).
7. Для кобальта энергия магнитокристаллической анизотропии описывается следующим простым соотношением:

$$E_{\text{аниз}}^{(\text{гексаг})} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta,$$

8. где  $\theta$  - угол между направлением намагниченности и гексагональной осью  $c$ . Пользуясь кривыми, приведенными на рисунке (4 б), покажите, что  $K_1 + K_2 \approx 6 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>. Почему пользуясь только данными рисунка нельзя отдельно вычислить  $K_1$  и  $K_2$ ?

9. Энергия доменных стенок в железе составляет около  $1 \text{ эрг/см}^2$  (т.е.  $10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ). Будем считать, что в типичном образце размагниченного поликристаллического железа домены имеют форму параллелепипедов с размерами  $0.1 \times 0.01 \times 0.01 \text{ см}$ . Вычислите общую площадь доменных стенок небольшого куска железа ( $0.5 \text{ кг}$ ). Вычислите также полную энергию всех доменных стенок.

10. Энергия обменного взаимодействия ( $E_{\text{обмен}}$ ) составляет около половины энергии доменных стенок. Считая, что в среднем угол между соседними спинами равен  $0.25^\circ$ , найдите для железа величину  $JS^2$ , фигурирующую в уравнении (8).

11. Рассмотрим имеющую форму сферы малую однодоменную частицу одноосного ферромагнетика. Требуется показать, что величина магнитного поля ( $H_{\text{вн}}$ ), необходимая для перемагничивания частицы из исходного состояния с намагниченностью вдоль оси частицы, равна:

$$H_{\text{вн}} = \frac{2K}{M_0},$$

где  $M_0$  – намагниченность насыщения. В качестве энергии анизотропии следует использовать выражение  $E_{\text{аниз}} = K \sin^2 \theta$ , а для энергии взаимодействия намагниченности ( $M$ ) частицы с внешним полем –  $E_{\text{вн}} = -H_{\text{вн}} M \cos \theta$  (здесь  $\theta$  – угол между направлениями  $H_{\text{вн}}$  и  $M$ ).

*Указание.* Разложить выражения для энергий в ряд по малым углам относительно  $\theta = \pi$  и определить  $H_{\text{вн}}$ , для которого полная энергия ( $E_{\text{аниз}} + E_{\text{вн}}$ ) не имеет минимума вблизи  $\theta = \pi$ .

12. Воспользовавшись выражением (6), выведите формулы (7) и (8). Вычислите полную энергию единичной площади ( $E_M$ ) и толщину ( $\delta_w$ ) блоховских доменных границ в железе, кобальте и никеле.

*Указание.* Найдите экстремальное значение энергии  $E_M$ , как функции  $N$  (см. уравнение 6).

13. Покажите, что магнитная энергия ( $E_M$ ) намагниченной до насыщения сферы диаметром  $d$  равна:

$$E_M \approx M_0^2 d^3$$

14. Значительно меньшую магнитную энергию имеет структура с междоменной стенкой в экваториальной плоскости. Энергия междоменной стенки равна:

$$E = \frac{\pi E_M^{(стенки)} d^2}{4},$$

где  $E_M^{(стенки)}$  - энергия участка стенки единичной площади. Оцените в случае кобальта критический радиус частицы, ниже которого однодоменное состояние является устойчивым. Величину  $JS^2/a$  принять для кобальта такой же, как и для железа.

*Указание.* Воспользоваться уравнением (8).

15. Рассчитайте критический линейный размер ( $R_{кр}$ ) сферической частицы  $\alpha$ -Fe, меньше которого она становится однодоменной.

*Указание.* В расчетах принять  $N_R = 4\pi/3$ ,  $M_S(\text{Fe}) = 1700$  гс,  $T_C(\text{Fe}) = 1093$  К.

16. Рассчитайте минимальный линейный размер  $R_0$  ферромагнитной частицы с температурой Кюри  $T_C = 1000$  К.

*Указание.* Речь идет о линейном размере, меньше которого металлическая частица становится парамагнитной.

17. Выведите выражение для критического объема ( $V_F$ ) частицы (при данных значениях  $T$  и  $\tau_{изм}$ ), ниже которого ( $V < V_F$ ) система начинает проявлять суперпарамагнитные свойства.

18. Рассчитайте значение  $V_F$  для одноосной частицы с константой анизотропии  $K = 10^3$  Дж/м<sup>3</sup>. Предполагается, что проводят измерения магнитной восприимчивости, т.е.  $\tau_{изм} = 100$  с (принять  $T = 200$  К).

19. Как соотносятся друг с другом температуры блокирования ( $T_B$ ), определенные с помощью магнитных измерений ( $\tau_{изм} = 100$  с) и данных мессбауэровских спектров ( $\tau_{изм} = 10^{-8}$  с)?

20. Выведите выражение для  $H_{кр} = 2KV/\mu(T)$ . *Указание:* воспользуйтесь выражением (18).

21. Покажите, что период полураспада возбужденного состояния  $\tau_{1/2} = \ln 2 \cdot \tau$  (уравнение 30).
22. Покажите, что естественная ширина основного уровня  $\Gamma = 0$ .
23. Покажите, используя законы сохранения энергии и импульса, что  $E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$  (уравнение 34).
24. На основании законов сохранения энергии и импульса выведите уравнение 36:
- $$E_{\gamma}^{(испущ)} = E_0 - E_R + v \frac{E_0}{c}.$$
25. Определите скорость движения  $v$  вдоль направления вылета  $\gamma$ -квантов ядра-источника относительно покоящегося ядра поглотителя, при которой будет наблюдаться полное резонансное поглощение для ядер  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_0 = 14.41$  кэВ).
26. Определите, до какой температуры необходимо нагреть ядро-источник и ядро-поглотитель в случае мессбауэровского изотопа  $^{119}\text{Sn}$  ( $E_0 = 23.87$  кэВ), чтобы при доплеровском уширении линий амплитуда резонансной линии стала превышать амплитуды исходных линий испускания и поглощения (Считать, что амплитуды этих линий равны).
27. Определите, насколько и в какую сторону изменяется энергия поглощения для мессбауэровского ядра  $^{119}\text{Sn}$ , находящегося в твердом теле, если для наблюдения полного резонансного поглощения источник  $\gamma$ -квантов на основе материнского ядра  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  необходимо двигать в сторону поглотителя со скоростью  $v = 10$  мм/с.
28. Исходя из уравнения (45) и сделанных в § 3.1 замечаний, выведите окончательное уравнение (46) для энергии электрического взаимодействия ядра.
29. Исходя из уравнения (49) и сделанных в § 3.2 замечаний, а также воспользовавшись приближением  $\Delta R \approx 2R\Delta R$ , выведите окончательное уравнение (46) для энергии электрического взаимодействия ядра.

30. В дифенилолове химический сдвиг относительно  $\text{BaSnO}_3$  найден равным  $\delta = + 1.56$  мм/с, а цикlopентадиенилолове  $\delta = + 3.74$  мм/с. В каком валентном состоянии находится олово в этих соединениях? Какое из этих соединений является, таким образом, полимерным, то есть может быть представлено формулой:  $[\text{Sn}(\text{R})_2]_n$ , а какое – мономерным:  $\text{Sn}(\text{R})_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  или  $\text{C}_5\text{H}_5$ )?
31. Химический сдвиг  $^{57}\text{Fe}$  в комплексном анионе  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$  относительно металлического железа равен 0.33 мм/с. Что можно сказать о степенях окислений Fe и Mo?
32. В каком из соединений:  $\text{SnCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SnCl}_3\text{Br}$  или  $\text{SnF}_3\text{I}$  – квадрупольное расщепление больше и почему?
33. Нарисуйте схему квадрупольного расщепления энергетических уровней для мессбауэровского ядра со спином в основном состоянии ( $I_0 = 3/2$ ) и возбужденном состоянии ( $I_v = 5/2$ ). На диаграмме обозначьте соответствующие ядерные переходы. Как должен выглядеть мессбауэровский спектр этого поликристаллического образца?
34. Для какого из комплексов железа  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  или  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  будет наблюдаться большее значение химического сдвига? Ответ мотивируйте.
35. Рассчитать энергию зеемановского расщепления ядерных уровней со спином  $I = 3/2$  в магнитном поле  $H = 100$  кЭ.
36. Рассчитайте положение линий (в единицах скорости) в зеемановском секстете нуклидов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , если величина сверхтонкого магнитного поля составляет  $H_{\text{ст}} = 200$  кЭ.  
*Указание:* в расчетах использовать данные таблицы 1. Также предположить отсутствие квадрупольного взаимодействия.
37. Нарисуйте схему магнитного расщепления ядерных уровней основного и возбужденного состояний изотопа  $^{119}\text{Sn}$   
*Указание:* воспользоваться данными таблицы 1.

38. Рассчитайте величину (в единицах скорости) квадрупольного смещения линий в зеемановском секстете для мессбауэровских нуклидов  $^{57}\text{Fe}$ , находящихся в позициях с аксиально-симметричным ГЭП, главная ось которого параллельна сверхтонкому полю  $H_{\text{ст}}$ .
39. Докажите соотношения (76)
40. Известно положение линий в зеемановском секстете металлического железа ( $\alpha\text{-Fe}$ ) при  $T = 298 \text{ K}$ :  $v_1 = -5.3123$ ,  $v_2 = -3.0760$ ,  $v_3 = -0.8397$ ,  $v_4 = 0.8397$ ,  $v_5 = 3.0760$ ,  $v_6 = 5.3123 \text{ мм/с}$ . Рассчитайте: (а) величину сверхтонкого поля (в кЭ) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ ; (б) величину зеемановского расщепления ядерных уровней  $I_B = 3/2$  и  $I_O = 1/2$
41. Известно, что для солей высокоспиновых катионов двухвалентного железа величина сверхтонкого поля составляет  $H_{\text{ст}} \approx 300 \text{ кЭ}$ . Полагая, что катионы  $\text{Fe}^{2+}$  находятся в октаэдрических позициях с кубической симметрией, рассчитайте значение орбитального вклада ( $H_L$ ) в  $H_{\text{ст}}$ . Сравните полученное значение с теоретически рассчитанным по формуле (78). Объясните наблюдаемые расхождения.
- Указание: воспользоваться выражением (80); при проведении теоретических расчетов вклада  $H_L$  по формуле (78) использовать значение  $\langle r^{-3} \rangle \approx 4.80 \text{ ат. ед.}$  (1 ат. ед. =  $0.5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ).
42. Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  является ферримагнетиком с тремя взаимопроникающими подрешетками. К первой подрешетке ( $A$ ) относятся катионы  $\text{Fe}_A^{3+}$ , занимающие позиции с тетраэдрической кислородной координацией ( $Td$ ). Вторая и третья подрешетки ( $B$ ) и ( $C$ ), соответственно, образованы катионами  $\text{Fe}_B^{3+}$  и  $\text{Fe}_C^{2+}$ , занимающими позиции с октаэдрической кислородной координацией ( $Oh$ ). Распределение разновалентных катионов железа по трем подрешеткам магнетита можно выразить следующей формулой:  $(\text{Fe}_A^{3+})_{Td}[\text{Fe}_B^{3+}\text{Fe}_C^{2+}]_{Oh}\text{O}_4$ . Учитывая, что взаимодействия между октаэдрической и тетраэдрической подрешетками носят антиферромагнитный характер, а внутри каждой подрешетки магнитные моменты катионов выстраиваются ферромагнитно, дайте обоснованные ответы на следующие вопросы.

- (i) Как с помощью измерений мессбауэровских спектров на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  во внешнем магнитном поле, можно определить какой из двух

наблюдаемых в экспериментальном спектре зеемановских секстетов, отвечающих трехвалентным катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , соответствует катионам  $Fe_A^{3+}$  и  $Fe_B^{3+}$ ?

- (ii) Как должны соотноситься друг с другом параметры сверхтонких взаимодействий для двух позиций трехвалентного железа -  $Fe_A^{3+}$  и  $Fe_B^{3+}$ ?

## Литература

1. Ч. Пул-МЛ., Ф. Оуэнс, “Нанотехнологии” , 2-е издание, Москва-2006.
2. И.П. Суздалев “Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов”, Москва-2005
3. К. М. Херд “Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах”, Успехи физических наук, Т.142, вып.2, 1984 г.
4. Вертхейм г. Эффект Мессбауэра. М.: Мир, 1966.
5. Шпинель В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М.: Наука, 1979.
6. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. ВИ. Гольданского и Р.З. Хербера. М.: Мир, 1970.
7. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981, том. 2.
8. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы, М.: Высшая школа, 1989.