

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ И ВОЗМУЩЕННЫЕ УГЛОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ОСОБЫХ СЛУЧАЯХ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ В «ЖИДКОСТЯХ»

*М. А. Чуев**

*Физико-технологический институт Российской академии наук
117218, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 марта 2006 г.

В отличие от стандартных стохастических подходов, для описания хаотической переориентации «молекулярных» осей в «жидкостях», исследуемых методом гамма-резонансной спектроскопии и недавно реализованным методом возмущенных угловых корреляций синхротронного излучения (ВУКСИ), рассматривается влияние детерминированного поведения молекулярного углового момента в промежутках между молекулярными столкновениями на форму спектров поглощения и кривых ВУКСИ. Разработан общий формализм для расчета спектров и кривых ВУКСИ в случае зависящих от времени сверхтонких взаимодействий, который использован для описания флуктуирующего квадрупольного взаимодействия в рамках двух моделей детерминированного поведения главной оси тензора градиента электрического поля, вращающейся и осциллирующей вокруг некоторой оси под произвольным углом. Продемонстрирована нетривиальная трансформация спектров поглощения и кривых ВУКСИ с изменением параметров обеих моделей, которая отражает качественно различную физическую природу вращательной динамики в жидкостях, включая резонансные эффекты. Для ряда предельных случаев получены простые аналитические выражения, описывающие спектры и кривые ВУКСИ в терминах эффективных констант квадрупольного взаимодействия и вращательного расщепления основных линий. Обнаруженные особенности формирования спектров сверхтонкой структуры необходимо учитывать в разработке моделей для анализа экспериментальных данных.

PACS: 33.45.+x, 76.80.+y, 23.20.Ep, 78.47.+p, 61.43.-j

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема вращательной динамики в жидкостях, стеклах, феррожидкостях и других «мягких» системах интенсивно исследуется в течение многих лет различными методами [1–7]. В этом ряду мессбауэровская спектроскопия занимает особое место благодаря высокой чувствительности формы мессбауэровских спектров поглощения к динамическим процессам с характерным масштабом времен в интервале 10^{-11} – 10^{-6} с [8–15]. В последнее время интерес к этой проблеме подогревается успешным развитием нового метода возмущенных угловых корреляций синхротронного излучения (ВУКСИ) [16–18], родственного мессбауэровской спектроскопии по физике исследуемых явлений и являющегося одним

из вариантов хорошо известного метода зависящих от времени возмущенных угловых корреляций гамма-излучения [19]. Поскольку метод ВУКСИ основан на некогерентном ядерном рассеянии синхротронного излучения, он позволяет изучать сверхтонкие взаимодействия и вращательную динамику в материалах с очень малым фактором Лэмба–Мессбауэра, т. е. существенно расширить диапазон веществ, в которых можно исследовать сверхтонкие взаимодействия этим методом.

Подавляющее большинство теоретических подходов к анализу влияния релаксационных эффектов разной природы на форму мессбауэровских спектров и возмущенных угловых корреляций базируется на стохастической модели Андерсона и Кубо [20, 21], согласно которой исследуемая система ядер характеризуется некоторым набором состояний и может случайным образом флуктуировать

*E-mail: chuev@ftian.oivta.ru

между ними за счет взаимодействия с окружением в предположении, что все стохастические переходы являются стационарными марковскими процессами. При этом непрерывные релаксационные модели, описывающие процессы молекулярной переориентации в жидкостях, фактически ограничиваются двумя стохастическими моделями, которые описывают спектры поглощения и кривые ВУКСИ в предельных случаях процесса изотропной переориентации молекулярных осей, — модель вращательной диффузии и модель сильных столкновений, развитые еще в 70-х годах прошлого века [22–26]. Первая из них подчиняется классическому уравнению диффузии, при этом переориентация молекулярных осей проходит путем бесконечно малых поворотов, тогда как во второй молекулярные оси могут менять свое направление после столкновений молекул на произвольный угол с равной вероятностью.

Принципиальное различие между этими двумя моделями заключается в том, что в первой начальная и конечная ориентации молекулярной оси для каждого столкновения являются скоррелированными, тогда как во второй они полностью некоррелированы. Несмотря на такое существенное различие, формальное конечное выражение для сечения поглощения гамма-квантов резонансными ядрами в обеих моделях имеет один и тот же вид (здесь и ниже мы ограничимся рассмотрением чисто квадрупольного сверхтонкого взаимодействия, наиболее характерного для жидкостей, для $M1$ -переходов $I_e = 3/2 \rightarrow I_g = 1/2$ между ядерными состояниями, т. е. для наиболее широко используемых в мессбауэровской спектроскопии изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn , хаотического распределения ориентаций молекулярных осей и неполяризованного источника гамма-излучения) [22–24]:

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_0 \Gamma_0}{2} \text{Im} \frac{\tilde{\omega} + ip}{\tilde{\omega}(\tilde{\omega} + ip) - q^2}, \quad (1)$$

где ω — спектральная частота, σ_0 — сечение резонансного поглощения, Γ_0 — ширина уровня возбужденного состояния ядра, $\tilde{\omega} = \omega + i\Gamma_0/2$,

$$q = eQV_{zz}/4 \quad (2)$$

— константа аксиально-симметричного квадрупольного взаимодействия, Q — квадрупольный момент ядра и V_{zz} — главное значение тензора градиента электрического поля (ГЭП), а p — релаксационный параметр, определяющий вероятность переходов между стохастическими состояниями (различными ориентациями молекулярной оси). Фактически это подобие определяется тем, что в обеих моделях молекулярная ось может из любого начального

состояния перейти в любое другое, но вероятность этого перехода будет зависеть от модели. Отметим также, что в рамках этих моделей наряду с вращательной динамикой несложно учесть и прыжковую диффузию молекул, что приводит к некоторой модификации выражения (1) [23, 24].

Единственная опубликованная к настоящему времени процедура анализа экспериментальных кривых ВУКСИ была также реализована в рамках модели сильных столкновений прежде всего потому, что и в этом случае существует аналитическое решение [18], хотя и не столь изящное, как выражение (1). На рис. 1 продемонстрирован характер релаксационной трансформации мессбауэровских спектров и кривых ВУКСИ, рассчитанных в рамках модели сильных столкновений в соответствии с формулой (1) и решением (10) из работы [18]. В режиме медленной релаксации, когда ее скорость много меньше характерной частоты сверхтонких взаимодействий, в спектрах наблюдается хорошо разрешенный квадрупольный дублет с одинаково уширенными линиями, немного сдвинутыми к центру спектра, тогда как кривые ВУКСИ демонстрируют постепенное экспоненциальное затухание статических квантовых биений с частотой

$$\Omega_q = 2q$$

и ее слабое уменьшение с ростом скорости релаксации. В пределе быстрой релаксации спектр поглощения схлопывается в одиночную линию с удвоенной естественной шириной, а на кривых ВУКСИ наблюдается экспоненциальный распад с естественным временем жизни. При промежуточных скоростях релаксации наблюдаются размытая сверхтонкая структура в спектре поглощения и быстрое затухание биений на кривых ВУКСИ.

Очевидно, что обе рассмотренные выше модели сильно упрощены, и можно найти немало примеров, когда экспериментальные мессбауэровские спектры и кривые ВУКСИ даже качественно не демонстрируют такого рода эволюцию с изменением скорости релаксации (температуры). И это вполне естественно, поскольку эти модели страдают одними и теми же недостатками. Во-первых, в обеих моделях предполагается, что вращательная динамика является изотропной, чего едва ли возможно ожидать в реальных молекулах. Кроме того, обе модели являются чисто стохастическими, т. е. описывают хаотическую переориентацию молекулярной оси после каждого столкновения и принципиально не учитывают то, как каждая молекула ведет себя в промежутках между столкновениями. Например, эти модели

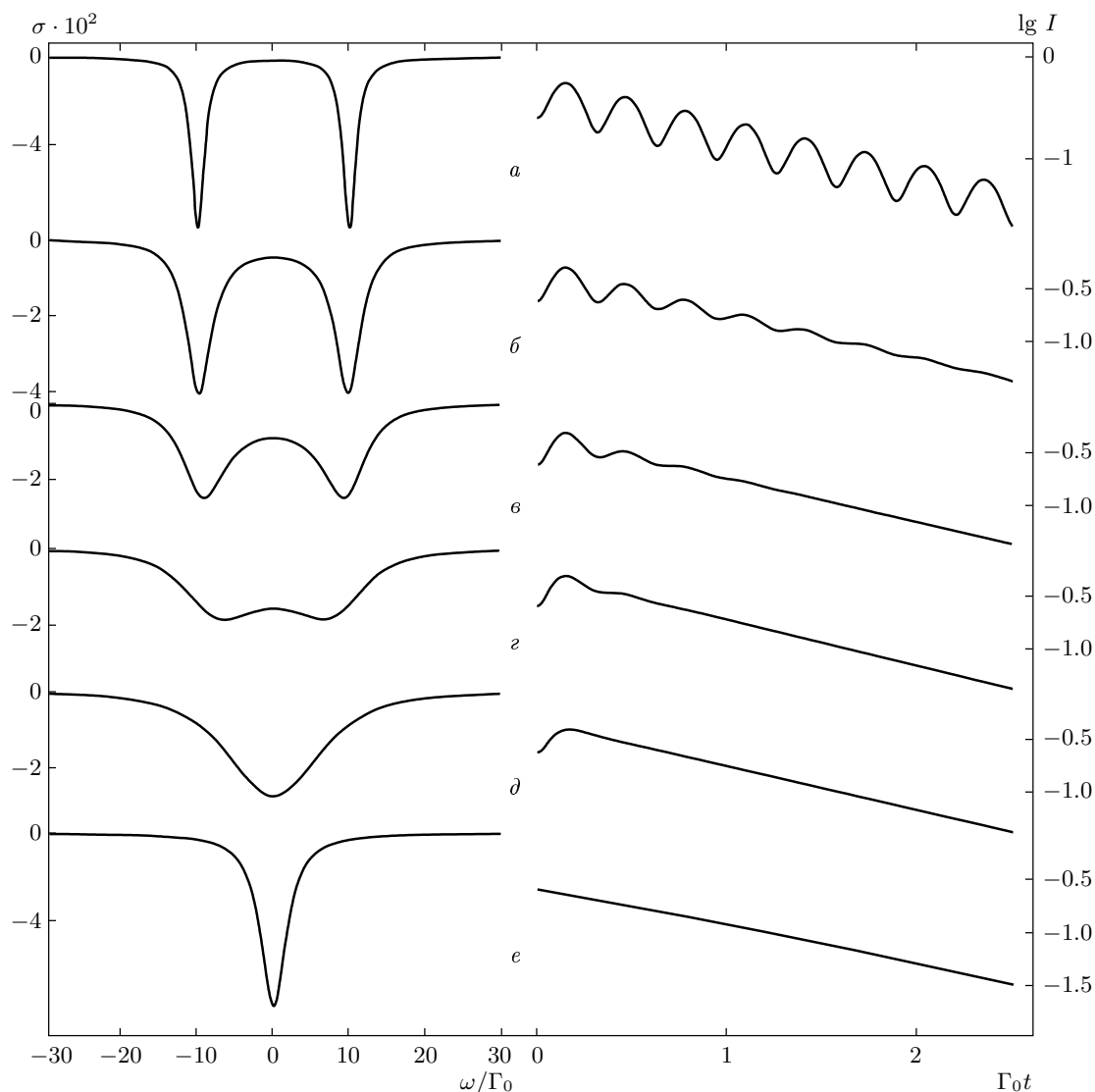


Рис. 1. Мессбауэровские спектры поглощения (слева) и кривые ВУКСИ (справа) в стохастической модели сильных столкновений для разных значений скорости релаксации: $p/q = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 100$ (a-e). Здесь и ниже $q = 10\Gamma_0$, спектры рассчитаны для $M1$ -переходов $I_e = 3/2 \rightarrow I_g = 1/2$, хаотического распределения ориентаций молекулярных осей и неполяризованного источника гамма-излучения; кривые ВУКСИ рассчитаны для экспериментальной схемы с точечными образцом и детектором, $\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2 = 0$ и $\boldsymbol{\eta}_1 \cdot \mathbf{k}_2 = 0$

не могут описать вполне естественную ситуацию, когда молекулярная ось поворачивается после столкновения на некоторый конечный угол, т. е. молекула ведет себя между столкновениями некоторым детерминированным образом в зависимости, прежде всего, от внутренних инерционных свойств самой молекулы. В общем случае тензор инерции подавляющего большинства молекул является анизотропным, и это обстоятельство необходимо учитывать при описании вращательной динамики в жидкостях, в частности, принимать во внимание возможность устой-

чивого вращения вокруг двух главных осей инерции в случае асимметричного волчка [27].

Более того, модель сильных столкновений фактически является моделью «трехмерной рулетки», поскольку равные вероятности поворотов молекулярной оси на произвольный угол могут означать только одно: в процессе перехода молекулярной оси к новому направлению молекула много раз повернулась вокруг некоторой оси. Как будет показано ниже, форма спектров поглощения и кривых ВУКСИ кардинальным образом меняется в зависимости от час-

тоты и направления вращения молекул, и учет этого обстоятельства может привести к существенному изменению физической трактовки результатов анализа экспериментальных данных, в частности, температурных зависимостей модельных параметров, извлекаемых из анализа кривых ВУКСИ [18].

Ясно, что теория для описания экспериментальных данных в этом случае должна не только включать в рассмотрение возможные релаксационные переходы между стохастическими состояниями, но также учитывать детерминированные временные траектории молекулярной оси в промежутках между столкновениями молекул. В общем случае необходимо рассматривать кинетическое уравнение типа уравнения Фоккера–Планка [28], но решение этой проблемы с учетом необходимости расчета еще и временной эволюции сверхтонких взаимодействий является экстремально сложным, прежде всего, с вычислительной точки зрения, поэтому на начальном этапе было бы интересно знать, как выглядят мессбауэровские спектры и кривые ВУКСИ по крайней мере в некоторых предельных случаях этой задачи. Основной целью настоящей работы как раз и является разработка простейших моделей анизотропной вращательной динамики в жидкостях, которые бы позволили выявить влияние релаксационных процессов такого рода на форму спектров поглощения и кривых ВУКСИ.

Одной из решенных в этом направлении задач является теория мессбауэровских спектров магнитной сверхтонкой структуры во вращающемся сверхтонком поле, которая продемонстрировала на удивление нетривиальную зависимость формы спектров поглощения от модельных параметров [29–31]. В частности, в этих работах было показано, что в результате вращения сверхтонкого поля стандартный магнитный секстет линий для ядер ^{57}Fe может трансформироваться в эффективный магнитный «дублет» линий. Кроме того, полученные ранее предварительные результаты показали, что в некотором смысле обратная ситуация может реализоваться для квадрупольного сверхтонкого взаимодействия при вращении или колебании главной оси тензора ГЭП, когда статический квадрупольный дублет линий трансформируется в эффективный квартет линий [32, 33].

Статья организована следующим образом. Для полноты картины в разд. 2 кратко описан общий формализм для расчета релаксационных спектров поглощения и кривых ВУКСИ в случае зависящих от времени сверхтонких взаимодействий, который основан на оригинальном и идентичном для обоих

методов подходе к усреднению конечных выражений по хаотическому распределению молекулярных осей в жидкости. Этот формализм будет упрощен в разд. 3 для решения вполне естественной, с точки зрения сказанного выше, задачи расчета спектров поглощения и кривых ВУКСИ при наличии квадрупольного взаимодействия с главной осью ГЭП, вращающейся вокруг некоторой оси под произвольным углом с заданной частотой вращения. В частности, эта идеальная модель описывает свободное вращение молекулы вокруг одной из главных осей инерции. Здесь же проведен качественный анализ нетривиальной трансформации мессбауэровских спектров и кривых ВУКСИ в зависимости от угла и частоты вращения оси ГЭП в пределах быстрого и медленного вращения. В разд. 4 проанализирована еще одна детерминированная модель молекулярной переориентации, описывающая уже не свободное вращение, а осцилляции главной оси ГЭП вокруг некоторой оси. В некоторых случаях эта модель может оказаться более реалистичной по сравнению с моделью чистого вращения при описании вращательной динамики в жидкостях, в частности, она описывает либрации молекул в «клетках» жидкостей. Наиболее яркими эффектами в модели либраций являются резонансное расщепление каждой линии квадрупольного дублета в спектрах поглощения и нетривиальная картина квантовых биений на кривых ВУКСИ, когда частота осцилляций оси ГЭП «настроена» на частоту расщепления линий статического квадрупольного дублета.

2. ОБЩИЙ ФОРМАЛИЗМ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ И КРИВЫХ ВУКСИ

2.1. Мессбауэровские спектры

Начнем анализ с точного выражения для формы сечения поглощения гамма-кванта с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией $\boldsymbol{\eta}$ резонансными ядрами, находящимися в стохастически меняющемся окружении [34]:

$$\sigma(\omega) = \text{Re} \sum_{\boldsymbol{\eta}} \int_0^{\infty} dt \exp(i\omega t) \times \left\langle \left(\boldsymbol{\eta}^* \cdot \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}, t) \right) \left(\boldsymbol{\eta} \cdot \hat{\mathbf{j}}^\dagger(\mathbf{k}) \right) \right\rangle_s, \quad (3)$$

где $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k})$ — фурье-компонента оператора ядерного тока резонансного перехода из основного (g) в возбужденное (e) состояние ядра,

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}, t) = \hat{G}^{(g)\dagger}(t) \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \hat{G}^{(e)}(t), \quad (4)$$

$$\hat{G}^{(g,e)}(t) = \exp \left[-i \hat{H}^{(g,e)}(t) t \right] \quad (5)$$

— операторы эволюции для зависящих от времени гамильтонианов $\hat{H}^{(g)}(t)$ и $\hat{H}^{(e)}(t)$ сверхтонкого взаимодействия, угловые скобки означают усреднение по стохастическим состояниям системы, а суммирование ведется по различным поляризациям неполяризованного гамма-излучения.

Значения матричных элементов оператора ядерного тока определяются типом излучения, и для $M1$ -переходов они задаются следующими выражениями [35]:

$$\hat{\mathbf{j}}_{M1}^\dagger(\mathbf{k}) = \frac{1}{k} \mathbf{k} \times \hat{\mathbf{J}}^\dagger, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \left(\hat{\mathbf{J}}^\dagger \right)_{m_e m_g} &= (-1)^{I_e - m_e} \sqrt{\frac{3(2I_e + 1)c^3 \Gamma_1}{4\omega}} \times \\ &\times \sum_q (-1)^q \begin{pmatrix} I_e & 1 & I_g \\ -m_e & \mu & m_g \end{pmatrix} \mathbf{e}_{-q}, \quad (7) \end{aligned}$$

I_g и I_e — ядерные спины, m_g и m_e — их проекции на ось квантования, Γ_1 — упругая часть ширины возбужденного уровня, $\mu = m_e - m_g$, $\mathbf{e}_0 = \mathbf{e}_z$, $\mathbf{e}_{\pm 1} = \mp(\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y)/\sqrt{2}$, \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y , \mathbf{e}_z — орты системы координат, в которой проводится квантование ядерного спина, а также введено стандартное обозначение $3j$ -символов.

Для преобразования выражений (3)–(5) вводят в рассмотрение лиувиллевский оператор $\hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}}(t)$, который действует на обычный оператор $\hat{A}(t)$ согласно правилу [36]

$$\hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}}(t) \hat{A}(t) = \left[\hat{H}(t), \hat{A}(t) \right] \quad (8)$$

и в нашем случае определяется в пространстве $(2I_g + 1)(2I_e + 1)$ переменных,

$$\left(\hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}} \right)_{m_e m_g m'_e m'_g} = H_{m_e m'_e}^{(e)} \delta_{m_g m'_g} - H_{m_g m'_g}^{(g)} \delta_{m_e m'_e}. \quad (9)$$

С помощью этого супероператора и стохастического усреднения в соответствии с процедурой Андерсона [20] выражение (3) сводится к виду [37–39]

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \text{Re} \sum_{\boldsymbol{\eta}} \int_0^\infty dt \exp(i\tilde{\omega}t) \times \\ &\times \text{Sp} \left(\boldsymbol{\eta}^* \cdot \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}, t) \right) \hat{\mathbf{G}}(t) \left(\boldsymbol{\eta} \cdot \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \right), \quad (10) \end{aligned}$$

где

$$\hat{\mathbf{G}}(t) = \langle W(t) | \hat{\mathbf{G}}(t) | 1_s \rangle \quad (11)$$

— супероператор эволюции во времени, усредненный по стохастическим состояниям, $|1_s\rangle$ — единичный столбец, а $\langle W(t) |$ — вектор заселенности стохастических состояний,

$$\hat{\mathbf{G}}(t) = \hat{T} \exp \left\{ \int_0^t dt' \left[-i \hat{\mathbf{L}}(t') - \hat{\mathbf{P}}(t') \right] \right\}. \quad (12)$$

Здесь \hat{T} — оператор хронологического упорядочения, $\hat{\mathbf{L}}(t)$ — супероператор сверхтонкого взаимодействия, диагональный по стохастическим переменным $|a\rangle$,

$$\langle a | \hat{\mathbf{L}}(t) | a' \rangle = \hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}}^{(a)}(t) \delta_{aa'}, \quad (13)$$

причем каждый супероператор $\hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}}^{(a)}(t)$ действует в пространстве только ядерных переменных и соответствует различным состояниям ядерной системы в флуктуирующем окружении, супероператор $\hat{\mathbf{P}}(t)$ описывает релаксационные процессы и диагонален по ядерным переменным,

$$\hat{\mathbf{P}}(t) = \hat{P}(t) \otimes \hat{\mathbf{I}}_n, \quad P_{aa'}(t) = p_{aa'}(t),$$

$$P_{aa}(t) = - \sum_{a' \neq a} p_{aa'}(t),$$

$\hat{\mathbf{I}}_n$ — единичный супероператор в пространстве ядерных переменных, $p_{aa'}(t)$ — вероятность перехода из состояния $|a\rangle$ в состояние $|a'\rangle$ в единицу времени.

Выражение (10) существенно упрощается для поликристаллических веществ или жидкостей, когда молекулярные оси хаотически распределены в пространстве. Действительно, электромагнитные операторы $\boldsymbol{\eta}^* \cdot \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k})$ и $\boldsymbol{\eta} \cdot \hat{\mathbf{j}}^\dagger(\mathbf{k})$ можно представить в виде вектора и столбца в лиувиллевском пространстве путем соответствующего упорядочения по всем парам индексов (m_g, m_e) . Тогда выражение (10) можно записать в другой форме:

$$\sigma(\omega) = \text{Re} \int_0^\infty dt \exp(i\tilde{\omega}t) \text{Sp} \left(\hat{\mathbf{D}} \hat{\mathbf{G}}(t) \right), \quad (14)$$

где введен супероператор с элементами

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{m'_e m'_g m_e m_g} &= \\ &= \sum_{\boldsymbol{\eta}} \left(\boldsymbol{\eta} \cdot \hat{\mathbf{j}}^\dagger(\mathbf{k}, t) \right)_{m_e m_g} \left(\boldsymbol{\eta}^* \cdot \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \right)_{m'_e m'_g}. \quad (15) \end{aligned}$$

В этом случае усреднение элементов супероператора $\hat{\mathbf{D}}$ по хаотически распределенным молекулярным осям в лабораторной системе координат сводится к усреднению по хаотически распределенным

поляризациям $\boldsymbol{\eta}$ в молекулярной системе, что для M1-переходов дает

$$\hat{\mathbf{D}} = \frac{2}{3} \sum_{\eta=x,y,z} |J_{\eta}^{\dagger}\rangle\langle J_{\eta}|, \quad (16)$$

где элементы супервектора $\langle J_{\eta}|$ задаются выражением (7). Для конкретных расчетов спектра поглощения (см. разд. 4) вместо выражений (14) и (16) удобнее использовать эквивалентное представление с суммой по трем ортогональным поляризациям:

$$\sigma(\omega) = \text{Re} \sum_{\eta=x,y,z} \int_0^{\infty} dt \exp(i\tilde{\omega}t) \langle J_{\eta} | \hat{\mathbf{G}}(t) | J_{\eta}^{\dagger} \rangle. \quad (17)$$

Таким образом, если зависимости сверхтонкого взаимодействия и релаксационного процесса от времени определены, т. е. в явном виде заданы матричные элементы супероператора $\hat{\mathbf{L}}_H^{(a)}(t)$, вектор $\langle W(t) |$ и коэффициенты $p_{aa'}(t)$, то спектр поглощения можно рассчитать по формулам (11), (12) и (17). Как правило, в конкретных моделях эти общие формулы сводятся к более простому виду (см. разд. 3 и 4), в частности, в модели сильных столкновений для аксиально-симметричного квадрупольного взаимодействия они сводятся к выражению (1).

2.2. Кривые ВУКСИ

Исходное выражение для функции возмущенных угловых корреляций в случае двойного ядерного каскада обычно представляют в довольно общей форме [19, 26]:

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \text{Sp} [\hat{\rho}(\mathbf{k}_2) \hat{\rho}(\mathbf{k}_1, t)], \quad (18)$$

где

$$\hat{\rho}(\mathbf{k}_1, t) = \hat{\mathbf{G}}(t) \hat{\rho}(\mathbf{k}_1, 0),$$

в методе ВУКСИ $\hat{\rho}(\mathbf{k}_1, 0)$ и $\hat{\rho}(\mathbf{k}_2)$ — матрицы плотности ядерной системы сразу после ее возбуждения импульсом синхротронного излучения в направлении \mathbf{k}_1 и сразу после испускания (регистрации) гамма-квантов в направлении \mathbf{k}_2 в момент времени t , $\hat{\mathbf{G}}(t)$ — теперь супероператор эволюции промежуточного ядерного состояния со спином I_e . В полной аналогии с результатами предыдущего раздела этот супероператор определяется выражениями (11) и (12), но супероператоры $\hat{\mathbf{L}}_H^{(a)}(t)$ теперь задаются не выражением (9), а коммутатором гамильтонианов возбужденного состояния ядра,

$$\begin{aligned} & \left(\hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}} \right)_{m_e m_e'' m_e' m_e'''} = \\ & = H_{m_e m_e''}^{(e)} \delta_{m_e'' m_e'''} - H_{m_e'' m_e'''}^{(e)} \delta_{m_e m_e'}, \end{aligned} \quad (19)$$

который действует в пространстве $(2I_e + 1)^2$ ядерных переменных.

Стандартной формой представления (18) является разложение матриц плотности по неприводимым сферическим тензорам, так называемым статистическим тензорам [40, 41], так что функция возмущенных угловых корреляций обычно записывается в наиболее общей форме [42]:

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \sum_{\substack{k, k' \\ \mu, \mu'}} \frac{A_{k1} A_{k'2}}{(2k+1)(2k'+1)} \times \\ \times Y_{k\mu}^*(\mathbf{k}_1) Y_{k'\mu'}^*(\mathbf{k}_2) G_{kk'}^{\mu\mu'}(t), \quad (20)$$

где A_{ki} — электромагнитные коэффициенты для i -го перехода, $Y_{k\mu}(\mathbf{k}_i)$ — сферические гармоники, а $G_{kk'}^{\mu\mu'}(t)$ — коэффициенты разложения оператора эволюции по сферическим тензорам. Такой подход оказывается чрезвычайно эффективным для усреднения по хаотической ориентации молекулярных осей, когда все операторы, описывающие взаимодействия в системе, принадлежат группе вращения [24–26].

В случае произвольно меняющихся во времени сверхтонких взаимодействий более эффективным с точки зрения конкретных расчетов (см. разд. 4) может оказаться альтернативный подход к усреднению исходного выражения (18) по хаотической ориентации молекулярных осей по аналогии с процедурой, описанной выше для месбауэровских спектров. С помощью тех же обозначений выражение (18) можно представить в виде

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \\ = \sum_{\boldsymbol{\eta}_1, \boldsymbol{\eta}_2} \text{Sp} \left(\hat{V}^{\dagger}(\boldsymbol{\eta}_1, \mathbf{k}_1) \hat{\mathbf{G}}(t) \hat{V}(\boldsymbol{\eta}_2, \mathbf{k}_2) \right), \quad (21)$$

где

$$V_{m_e m_e'}^{\dagger}(\boldsymbol{\eta}, \mathbf{k}) = \sum_{m_g} \left(\boldsymbol{\eta} \cdot \hat{\mathbf{j}}^{\dagger}(\mathbf{k}) \right)_{m_e m_g} \left(\boldsymbol{\eta}^* \cdot \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \right)_{m_g m_e'},$$

что в соответствии с выражениями (14) и (15) можно переписать в виде

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \text{Sp} \left(\hat{\mathbf{D}} \hat{\mathbf{G}}(t) \right), \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned} & \mathbf{D}_{m_e m_e'' m_e' m_e'''} = \\ & = \sum_{\boldsymbol{\eta}_1, \boldsymbol{\eta}_2} V_{m_e m_e''}^{\dagger}(\boldsymbol{\eta}_1, \mathbf{k}_1) V_{m_e' m_e'''}(\boldsymbol{\eta}_2, \mathbf{k}_2). \end{aligned} \quad (23)$$

Усреднение по поляризациям в (23) надо проводить с учетом конкретной схемы эксперимента.

Здесь мы рассмотрим схему, реализованную на станции ESRF ID18, где поляризация падающего синхротронного излучения лежит в плоскости синхротронного кольца, а неполяризованный детектор расположен под образцом, т. е. $\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2 = 0$ и $\boldsymbol{\eta}_1 \cdot \mathbf{k}_2 = 0$. Отметим, что эта схема оптимальна с точки зрения амплитуды квантовых биений на кривой ВУКСИ [18]. В этом случае усреднение тензора четвертого ранга в выражении (23) для M1-переходов сводится к интегрированию по хаотической ориентации $\boldsymbol{\eta}_1$ и связанному распределению $\boldsymbol{\eta}_2$. В результате для выбранной схемы эксперимента получаем

$$\hat{\mathbf{D}} = \frac{4}{15} \left(|V^{(0)}\rangle\langle V^{(0)\dagger}| - \frac{1}{2} \sum_{\eta', \eta=x,y,z} |V^{(\eta\eta')}\rangle\langle V^{(\eta'\eta)\dagger}| \right), \quad (24)$$

где

$$|V^{(0)}\rangle = \sum_{\eta=x,y,z} |V^{(\eta\eta)}\rangle, \quad (25)$$

$$V_{m_e m'_e}^{(\eta\eta')\dagger} = \frac{1}{2} \sum_{m_g} \left[\left(\hat{J}_{\eta}^{\dagger} \right)_{m_e m_g} \left(\hat{J}_{\eta'} \right)_{m_g m'_e} + \left(\hat{J}_{\eta'}^{\dagger} \right)_{m_e m_g} \left(\hat{J}_{\eta} \right)_{m_g m'_e} \right],$$

а матричные элементы операторов в правой части последнего выражения снова определяются соотношением (7). Отметим, что супероператор $|V^{(0)}\rangle$ фактически является нормированным единичным оператором:

$$V_{m_e m'_e}^{(0)} = \frac{3\sigma_0}{4(2I_e + 1)} \delta_{m_e m'_e}.$$

По аналогии с выражением (17) для спектра поглощения при выполнении конкретных расчетов кривых ВУКСИ удобнее использовать эквивалентное формуле (22) представление в компактной матричной форме:

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \sum_i \langle V^{(i)\dagger} | \hat{\mathbf{G}}(t) | V^{(i)} \rangle, \quad (26)$$

где супервекторы $\langle V^{(i)\dagger} |$ задаются выражениями (24) и (25).

Результирующая интенсивность сигнала ВУКСИ для «точечных» образца и детектора будет также определяться экспоненциальным распадом промежуточного состояния ядра с естественным временем жизни:

$$I(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) \propto \exp(-\Gamma_0 t) P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t). \quad (27)$$

При анализе экспериментальных кривых ВУКСИ необходимо учитывать конечные размеры образца и детектора, т. е. проводить усреднение выражения (26) по различным направлениям \mathbf{k}_2 , что, однако, не затрагивает физического ядра этого выражения — супероператора $\hat{\mathbf{G}}(t)$, — а сводится к геометрическому усреднению по поляризациям тензора четвертого ранга в выражении (23) и к соответствующей перенормировке супервекторов $\langle V^{(i)\dagger} |$.

Таким образом, с помощью выражений (24)–(27) можно провести конкретные расчеты кривых ВУКСИ для произвольно зависящих от времени сверхтонких взаимодействий с учетом релаксационных процессов.

3. МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ И КРИВЫЕ ВУКСИ В СЛУЧАЕ ВРАЩЕНИЯ ГЛАВНОЙ ОСИ ТЕНЗОРА ГЭП

Рассмотрим случай свободного вращения молекулы, например, вокруг одной из главных осей ее тензора инерции. В общем случае главная ось z' тензора ГЭП на ядре составляет некоторый угол θ с осью вращения (рис. 2). Тогда при вращении молекулы ось ГЭП вращается вокруг оси z с некоторой частотой Ω , т. е. с постоянной во времени скоростью изменения азимутального угла ϕ :

$$\phi(t) = \Omega t + \Delta, \quad (28)$$

где введена также случайная по всем молекулам фаза вращения Δ .

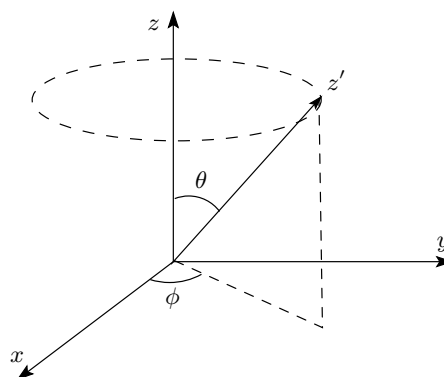


Рис. 2. Схема модели с вращающейся главной осью тензора ГЭП

Выберем ось z в качестве оси квантования, тогда гамильтониан аксиально-симметричного квадрупольного взаимодействия,

$$\hat{H}(t) = q \left[\hat{I}_{z'(t)}^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right], \quad (29)$$

можно записать в молекулярной системе координат в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}(t) = q \left\{ \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] + \frac{\sin^2 \theta}{4} \left(\hat{I}_+^2 e^{-2i\phi(t)} + \hat{I}_-^2 e^{2i\phi(t)} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\sin \theta \cos \theta}{2} \left[\left(\hat{I}_z \hat{I}_+ + \hat{I}_+ \hat{I}_z \right) e^{-i\phi(t)} + \left(\hat{I}_z \hat{I}_- + \hat{I}_- \hat{I}_z \right) e^{i\phi(t)} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Для $M1$ -переходов $I_e = 3/2 \rightarrow I_g = 1/2$ основное состояние ядра для квадрупольного взаимодействия оказывается вырожденным, и поэтому гамильтониан (29) можно представить в матричном виде только для возбужденного состояния ядра в базисе проекций спина ядра $I_e = 3/2$ на ось z :

$$\hat{H}^{(e)}(t) = \frac{q}{4} \begin{pmatrix} 1 + 3 \cos 2\theta & 2\sqrt{3} \sin 2\theta e^{i\phi} & \sqrt{3} (1 - \cos 2\theta) e^{2i\phi} & 0 \\ 2\sqrt{3} \sin 2\theta e^{-i\phi} & -(1 + 3 \cos 2\theta) & 0 & \sqrt{3} (1 - \cos 2\theta) e^{2i\phi} \\ \sqrt{3} (1 - \cos 2\theta) e^{-2i\phi} & 0 & -(1 + 3 \cos 2\theta) & -2\sqrt{3} \sin 2\theta e^{i\phi} \\ 0 & \sqrt{3} (1 - \cos 2\theta) e^{-2i\phi} & -2\sqrt{3} \sin 2\theta e^{-i\phi} & 1 + 3 \cos 2\theta \end{pmatrix}, \quad (30)$$

где $\phi \equiv \phi(t)$.

Для расчета спектров поглощения в этой детерминированной модели можно использовать формулу (17) без усреднения по стохастическим состояниям, но с учетом усреднения по фазе вращения Δ . При этом супероператор $\hat{\mathbf{G}}(t)$ с учетом вырождения основного состояния ядра принимает вид обычного оператора:

$$\hat{G}(t) = \hat{T} \exp \left\{ \int_0^t dt' \left[-i \hat{H}^{(e)}(t') \right] \right\}. \quad (31)$$

С целью дальнейшего упрощения общей формулы (17) можно воспользоваться результатами работ [29–31], где была развита теория мессбауэровских спектров для случая вращающегося магнитного сверхтонкого поля $\mathbf{H}_{hf}(t)$ на ядре. В полной аналогии с этими результатами путем перехода в систему координат, вращающуюся вокруг оси z с частотой Ω , с помощью унитарных элементарных операторов поворота вокруг оси z ,

$$\hat{U}(t) = \exp \left[-i (\Omega t + \Delta) \hat{I}_z \right], \quad (32)$$

в операторе эволюции (31) можно провести интегрирование по времени:

$$\hat{G}(t) = \hat{U}^\dagger(0) \exp \left(-i \hat{H}^{(e)} t \right) \hat{U}(t), \quad (33)$$

где

$$\hat{H}^{(e)} = \hat{H}^{(e)}(\phi = 0) - \Omega \hat{I}_z^{(e)} \quad (34)$$

— не зависящий от времени гамильтониан во вращающейся системе координат.

Затем, следуя процедуре, описанной в работе [32], нетрудно получить аналитическое выражение для спектра поглощения в рассматриваемой модели:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = -\frac{\sigma_0 \Gamma_0}{2(2I_e + 1)} \times \\ \times \text{Im} \sum_{m_e, \tilde{m}_e} \frac{|\langle m_e | \tilde{m}_e \rangle|^2}{\omega - \tilde{\lambda}_{\tilde{m}_e} - \Omega m_e + i\Gamma_0/2}, \quad (35) \end{aligned}$$

где $\tilde{\lambda}_{\tilde{m}_e}$ — собственные значения гамильтониана (34), \tilde{m}_e — проекции спина ядра на ось квантования \tilde{z} , для которой оператор (34) является диагональным, а m_e — проекции спина ядра на ось z . Как видно из выражения (35), спектр поглощения в этом случае представлен суперпозицией лоренцевых линий естественной ширины, но, в отличие от статического квадрупольного дублета, он состоит из 16 линий, интенсивности которых определяются взаимной ориентацией осей z и \tilde{z} .

Для расчета кривых ВУКСИ в случае вращающейся оси ГЭП можно также использовать общую формулу (26) без усреднения по стохастическим состояниям, но с усреднением по фазе Δ . И в этом случае общий формализм существенно упрощается путем перехода во вращающуюся систему координат с помощью унитарных преобразований (32). Следуя детальному теоретическому описанию ЯМР в угловом распределении излучения, испускаемого ориентированными ядрами [43], с учетом усреднения по поляризациям, описанного в п. 2.2, можно получить аналитическое выражение для функции ВУКСИ в нашей модели:

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \sum_{\substack{i, m_e, m'_e \\ \tilde{m}_e, \tilde{m}'_e}} V_{\tilde{m}'_e \tilde{m}_e}^{(i)\dagger} V_{m_e m'_e}^{(i)} \langle m_e | \tilde{m}_e \rangle \langle \tilde{m}'_e | m'_e \rangle \times \exp \left\{ -i \left[\tilde{\lambda}_{\tilde{m}_e} - \tilde{\lambda}_{\tilde{m}'_e} + \Omega(m_e - m'_e) \right] t \right\}, \quad (36)$$

где использованы обозначения к формулам (26) и (35).

На основе выражений (35) и (36) можно провести конкретные расчеты спектров поглощения и кривых ВУКСИ в зависимости от параметров модели — константы квадрупольного взаимодействия q , частоты Ω и угла вращения θ . На рис. 3 и 4 представлены типичные мессбауэровские спектры и кривые ВУКСИ для двух ориентаций оси ГЭП в зависимости от частоты Ω . В статическом спектре наблюдается квадрупольный дублет, представленный суперпозицией двух лоренцевых линий с расщеплением Ω_q :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{2} [L(\omega - q) + L(\omega + q)], \quad (37)$$

где
$$L(\omega) = \frac{\Gamma_0^2/4}{\omega^2 + \Gamma_0^2/4}. \quad (38)$$

В то же время на статической кривой ВУКСИ наблюдаются соответствующие квантовые биения с частотой Ω_q , которые описываются простым выражением:

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = C_0 [1 - C_1 \cos(\Omega_q t)], \quad (39)$$

где $C_0 = 9\sigma_0^2/20$ и $C_1 = 4/9$ для выбранной экспериментальной схемы.

С увеличением частоты вращения наблюдается специфическая трансформация спектров поглощения и кривых ВУКСИ, при этом весьма нетривиальная картина расщепления линий и модуляции квантовых биений очевидно определяется собственными значениями $\tilde{\lambda}_{\tilde{m}_e}$ гамильтониана (34) и вращательными сателлитами в соответствии с выражениями (35) и (36). Отметим, что формальная структура

гамильтониана (34) является типичной для описания комбинированного сверхтонкого магнитного и квадрупольного взаимодействия, хорошо известного в мессбауэровской спектроскопии. В нашем случае роль сверхтонкого магнитного поля \mathbf{H}_{hf} играет вектор частоты вращения Ω , направленный по оси z . В соответствии с этим при низких частотах вращения ($\Omega \ll q$) квадрупольный член в гамильтониане (34) дает основной вклад в спектр поглощения, при этом сверхтонкая структура спектра оказывается сильно размытой вращательными сателлитами в полной аналогии с возмущением квадрупольного взаимодействия слабым сверхтонким полем. Вместе с тем при вращении в плоскости ($\theta = 90^\circ$) все же наблюдаются отчетливые расщепление линий статического дублета в спектрах и соответствующая низкочастотная модуляция квантовых биений на кривых ВУКСИ, тогда как при вращении под магическим углом $\theta = 54.7^\circ$ структура расщеплений визуально неразличима в спектре, а структура биений на кривых ВУКСИ носит неупорядоченный характер.

В пределе высоких частот вращения ($\Omega \gg q$) в спектрах опять наблюдается дублет линий, но с эффективно меньшей величиной расщепления, при этом нетрудно увидеть, что эффективная константа квадрупольного взаимодействия \bar{q} асимптотически стремится к вполне естественному пределу, который определяется пренебрежимо малым вкладом быстроосциллирующих недиагональных членов исходного гамильтониана (30):

$$\bar{q} = \alpha(\theta)q, \quad (40)$$

где
$$\alpha(\theta) = \frac{1 + 3 \cos 2\theta}{4}.$$

Для вращения в плоскости ($\theta = 90^\circ$) имеем $\bar{q} = -q/2$, а в случае вращения под магическим углом $\theta = 54.7^\circ - \bar{q} = 0$. В соответствии с этим кривые ВУКСИ демонстрируют основные биения с эффективно меньшей частотой $\Omega_{\bar{q}} = 2\bar{q}$. Вместе с тем формы спектров и кривых ВУКСИ в этом предельном случае будут определяться выражениями (37) и (39), в которых q надо заменить на \bar{q} .

С уменьшением частоты вращения Ω от высокочастотного предела в спектрах начинает проявляться отчетливое расщепление каждой из линий эффективного дублета, а на кривых ВУКСИ — низкочастотная модуляция статических биений. И наконец, в промежуточном диапазоне частот вращения ($\Omega \approx q$) наблюдается довольно сложная трансформация мессбауэровских спектров и кривых ВУКСИ. Как видно из выражений (35) и (36), такая форма расчетных кривых определяется уже не толь-

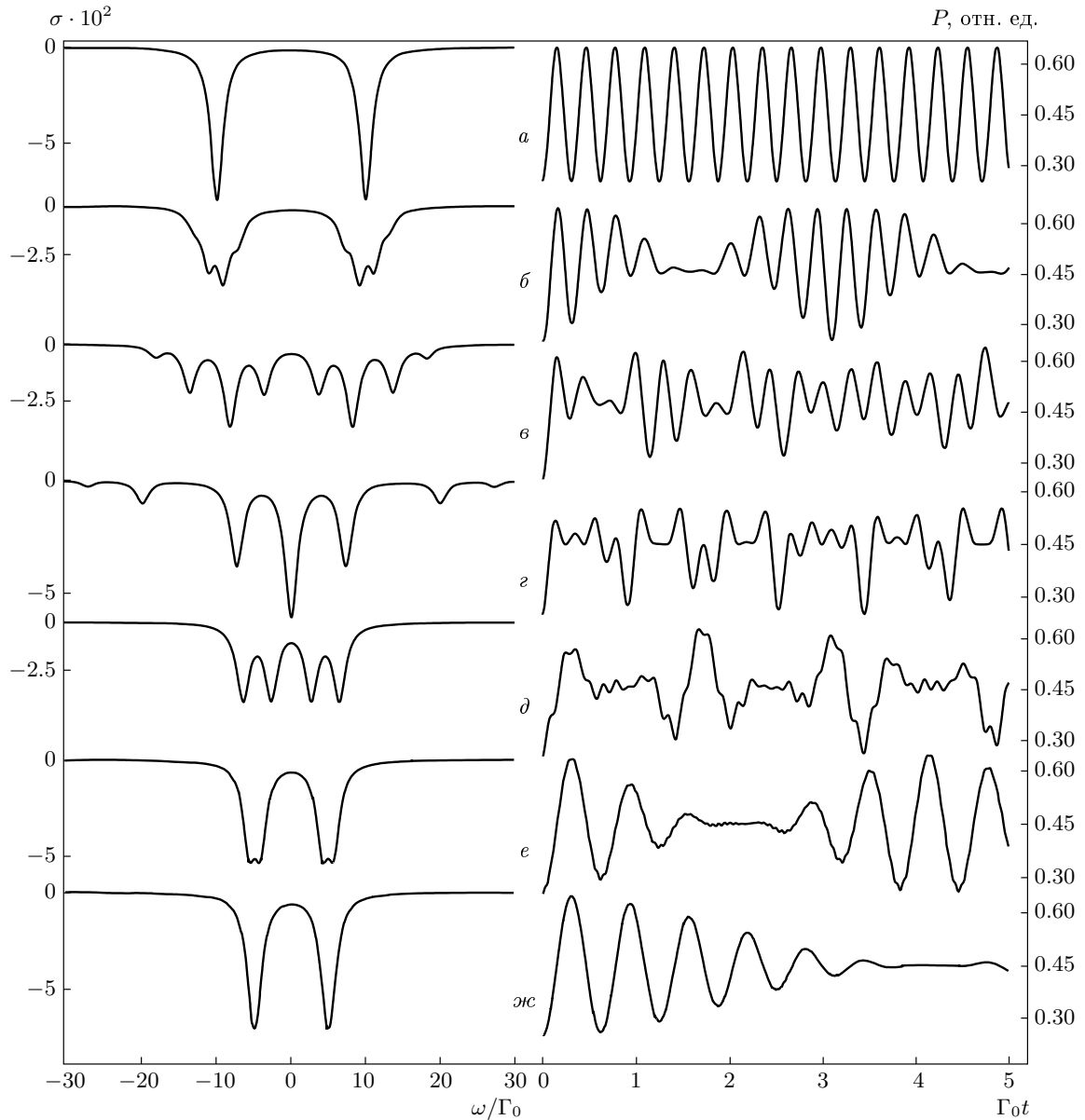


Рис. 3. Мессбауэровские спектры (слева) и кривые ВУКСИ (справа) в случае вращения оси ГЭП под углом $\theta = 90^\circ$ с частотой $\Omega/q = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10$ (а-гс). Здесь и ниже сигнал ВУКСИ нормирован на естественный распад $\exp(-\Gamma_0 t)$

ко основными компонентами, но и всеми сателлитами, интенсивности которых определяются взаимной ориентацией осей z и \tilde{z} .

3.1. Предел быстрого вращения

Для того чтобы прояснить физическую природу такой качественной трансформации мессбауэровских спектров при вращении главной оси ГЭП, сначала проанализируем простейший случай вращения

в плоскости ($\theta = 90^\circ$). Как видно из выражения (30), в этом случае эффективный, не зависящий от времени гамильтониан (34) сводится к блочной диагональной матрице с двумя идентичными блоками 2×2 , собственные значения которой легко находятся:

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_{\bar{m}_e} &= -\frac{\Omega}{2} \pm \sqrt{q^2 + q\Omega + \Omega^2}, \\ \tilde{\lambda}_{\bar{m}_e} &= \frac{\Omega}{2} \pm \sqrt{q^2 - q\Omega + \Omega^2}, \end{aligned} \tag{41}$$

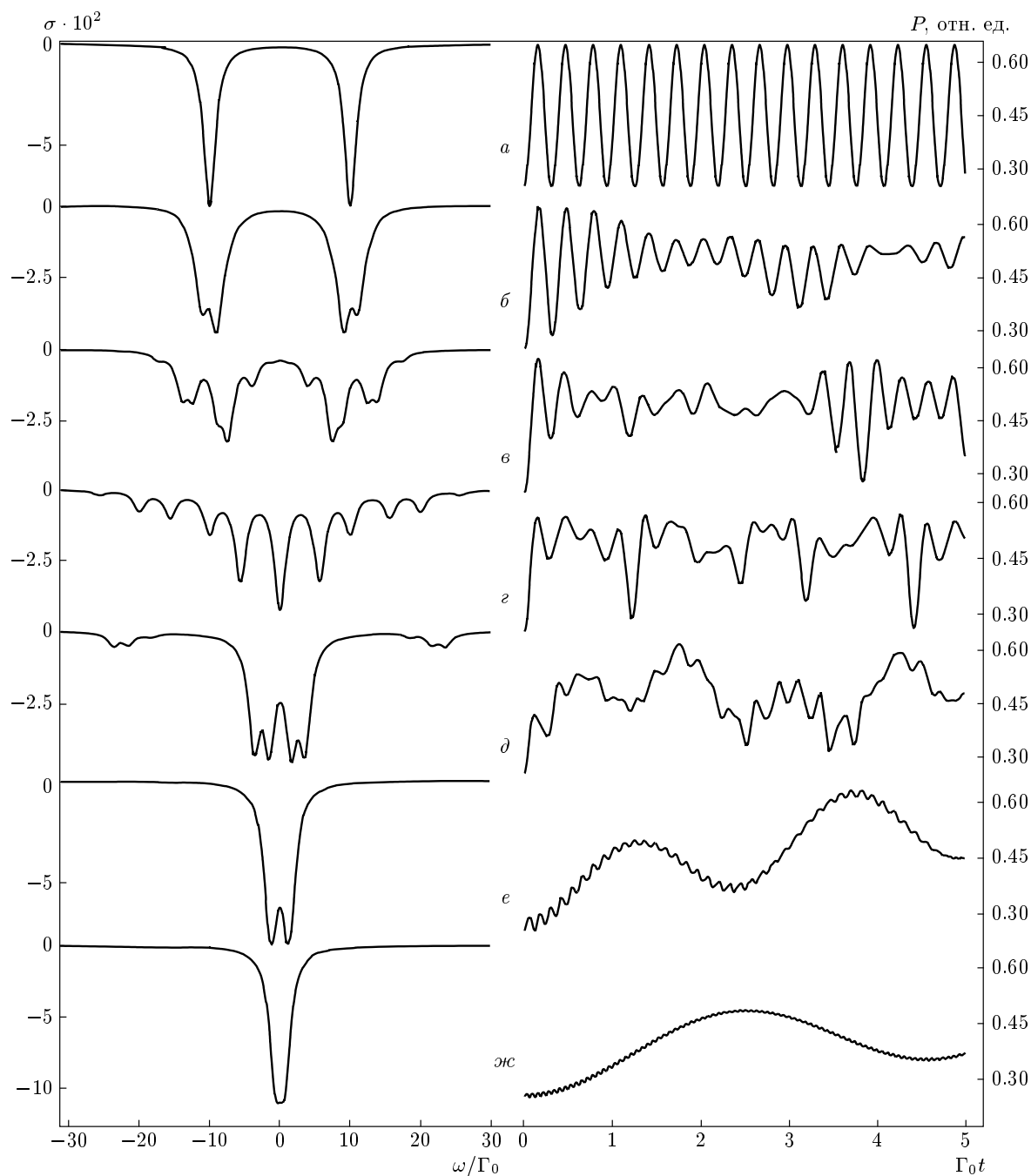


Рис. 4. То же, что на рис. 3, в случае вращения оси ГЭП под углом 54.7°

а с их помощью нетрудно найти соответствующие собственные векторы $|\tilde{m}_e\rangle$.

Теперь рассмотрим предельный случай быстрого ($\Omega \gg q$) вращения. Из выражения (34) следует, что в этом случае ось \tilde{z} лишь немного отклоняется от оси z . Поэтому спектр поглощения состоит из четырех основных линий с индексами $\tilde{m}_e = m_e$ и из сла-

боинтенсивных сателлитов, которыми можно пренебречь в первом приближении. Тогда выражение (35) упрощается, так что спектр поглощения представляет собой суперпозицию четырех лоренцевых линий, положения которых в спектре определяются эффективной константой квадрупольного взаимодействия \bar{q} и величиной вращательного расщепления δ :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{4} [L(\omega - \bar{q} - \delta) + L(\omega - \bar{q} + \delta) + L(\omega + \bar{q} - \delta) + L(\omega + \bar{q} + \delta)]. \quad (42)$$

Из выражения (41) с точностью до членов, квадратичных по q/Ω , нетрудно получить следующие оценки:

$$\bar{q} = \frac{q}{2}, \quad \delta = \frac{3q^2}{8\Omega}. \quad (43)$$

В соответствии с этим выражение (36) для кривой ВУКСИ в этом предельном случае сводится к следующей приближенной форме:

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = C_0 [1 - C_1 \cos(\Omega \bar{q} t) \cos^2(\delta t)]. \quad (44)$$

Отчетливо видно, что простые формулы (42)–(44) довольно хорошо описывают форму спектров и кривых ВУКСИ, показанных на рис. 3е и 3жс. Отметим, что даже очень малые величины вращательного расщепления δ отчетливо видны на кривой ВУКСИ, тогда как в мессбауэровском спектре они «накрываются» естественной шириной линии.

В случае, когда ось ГЭП вращается под произвольным углом θ к оси вращения, нельзя провести такой простой анализ, основанный на выражениях (41). Вместо этого необходимо искать собственные значения не зависящего от времени гамильтониана (34), решая дисперсионное уравнение четвертой степени

$$\tilde{\lambda}^4 - 2 \left(q^2 + \frac{5}{4} \Omega^2 \right) \tilde{\lambda}^2 - 4\alpha(\theta) q \Omega^2 \tilde{\lambda} + q^4 - \frac{1 + 4\alpha(\theta)}{2} q^2 \Omega^2 + \frac{9}{16} \Omega^4 = 0, \quad (45)$$

где $\alpha(\theta)$ определяется выражением (40). В принципе можно выписать общее аналитическое решение этого уравнения, но оно довольно громоздкое, и гораздо интереснее снова рассмотреть предельный случай быстрого ($\Omega \gg q$) вращения. Спектр поглощения в этом пределе опять представляет собой суперпозицию четырех лоренцевых линий, но, в отличие от выражения (42), расщепление основных линий дублета с эффективной константой \bar{q} становится асимметричным,

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{4} [L(\omega - \bar{q} - \delta_1) + L(\omega - \bar{q} + \delta_1) + L(\omega + \bar{q} - \delta_2) + L(\omega + \bar{q} + \delta_2)], \quad (46)$$

с разными δ_1 и δ_2 для произвольных θ . Решение уравнения (45) с точностью до членов, квадратич-

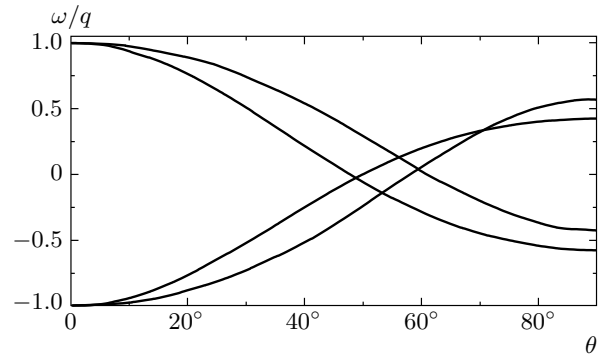


Рис. 5. Зависимость положения основных линий в спектре поглощения от угла θ в режиме быстрого вращения оси ГЭП ($\Omega/q = 5$)

ных по q/Ω , в пределе быстрого вращения позволяет получить

$$\bar{q} = \alpha(\theta)q, \quad \delta_1 = \frac{5 + 2\alpha(\theta) - 7\alpha^2(\theta)}{6} \frac{q^2}{\Omega}, \quad (47)$$

$$\delta_2 = \frac{1 + 2\alpha(\theta) - 3\alpha^2(\theta)}{6} \frac{q^2}{\Omega}.$$

Нетрудно заметить, что $\alpha(90^\circ) = -1/2$ для вращения в плоскости и формулы (47) сводятся к формулам (43) с $\delta_1 = \delta_2 = \delta$, а спектр поглощения (47) — к выражению (42). Для вращения под магическим углом $\alpha(54.7^\circ) = 0$ и $\bar{q} = 0$, но спектр поглощения все равно определяется выражением (46) и состоит из четырех линий с положениями в спектре $\pm\delta_1$ и $\pm\delta_2$. Отметим также, что $\alpha(0) = 1$ для «вращения» под нулевым углом и выражения (47) дают вполне естественный результат $\bar{q} = q$ и $\delta_1 = \delta_2 = 0$, т. е. все вращательные эффекты исчезают и реализуется статический спектр (37).

Зависимость положения основных линий в спектре поглощения от угла θ в пределе быстрого вращения оси ГЭП показана на рис. 5. Видно, что помимо характерных параметров спектров для указанных выше значений θ можно выделить еще пять точек на этой зависимости, для которых спектр будет состоять не из четырех, а из трех линий. Из них четыре значения θ находятся в окрестности магического угла и определяются очевидными соотношениями

$$2\bar{q} = \pm(\delta_1 \pm \delta_2), \quad (48a)$$

а пятое — условием

$$\delta_2 = 0, \quad (48b)$$

которое выполняется для угла $\theta = 70.5^\circ$, когда $\alpha(70.5^\circ) = -1/3$.

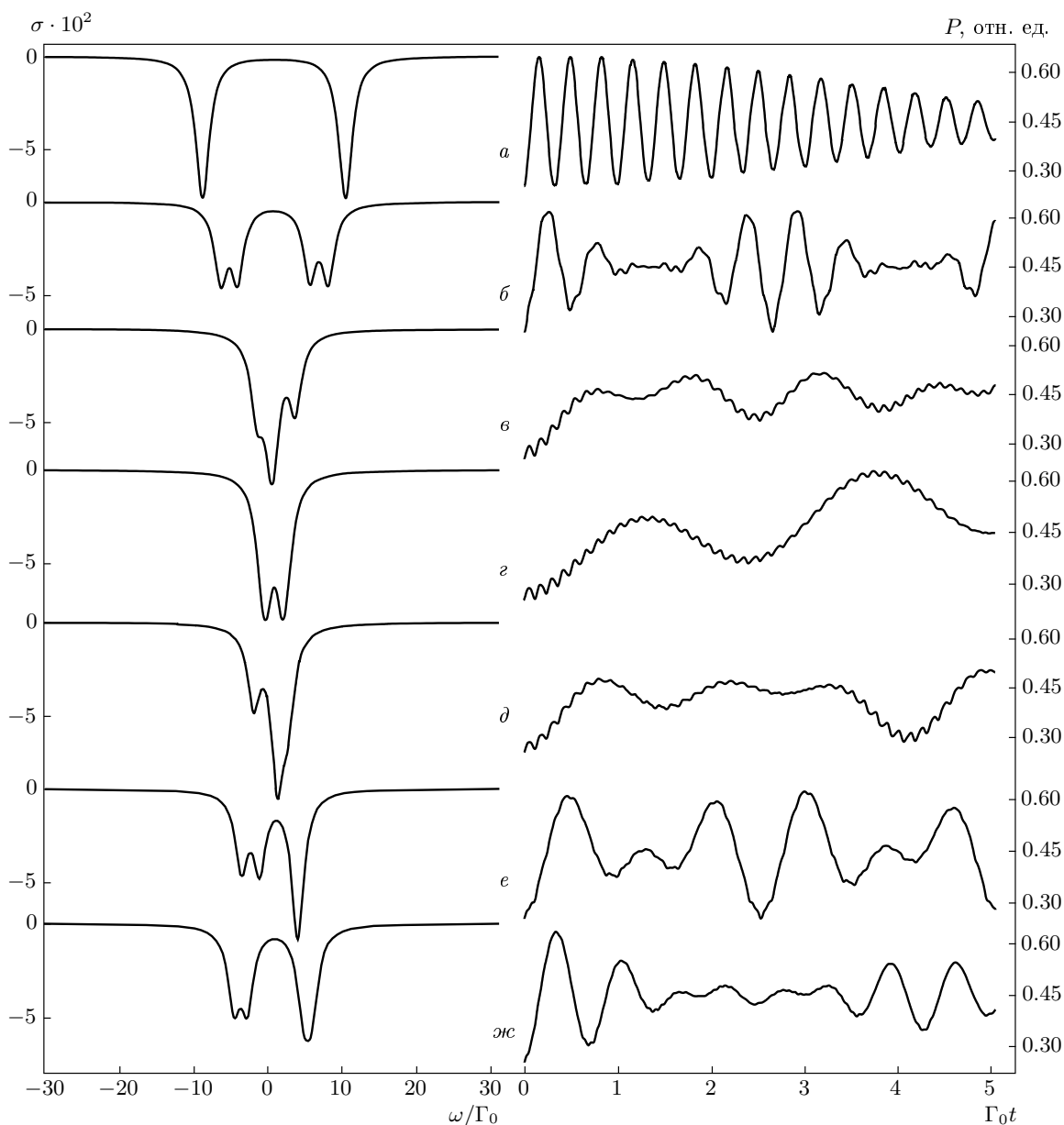


Рис. 6. Мессбауэровские спектры (слева) и кривые ВУКСИ (справа) в случае быстрого ($\Omega/q = 5$) вращения оси ГЭП под углами $\theta = 10^\circ, 30^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ$ (а-жс)

Нетрудно показать, что соответствующие кривые ВУКСИ в пределе быстрого вращения под произвольным углом θ могут быть описаны приближенным выражением

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = C_0 [1 - C_1 \cos(\Omega_{\bar{q}} t) \cos(\delta_1 t) \cos(\delta_2 t)]. \quad (49)$$

Для вращения в плоскости ($\theta = 90^\circ$) это выражение

сводится к (44), а для «вращения» под нулевым углом — к статической кривой (39). На рис. 6 показана зависимость формы спектров поглощения и кривых ВУКСИ от угла θ , которая и демонстрирует указанные выше особенности формирования квадрупольной сверхтонкой структуры при быстром вращении оси ГЭП. Непосредственное сравнение показывает, что простые формулы (46)–(49) довольно хорошо описывают форму кривых, показанных на рис. 4е, 4жс и 6.

3.2. Предел медленного вращения

В этой задаче существует еще один предельный случай — медленное вращение ($\Omega \ll q$) оси ГЭП. По аналогии с пределом быстрого вращения нетрудно найти решение уравнения (45) с точностью до членов, линейных по Ω/q . В этом случае

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_{\bar{m}_e} &= q \pm \frac{\sqrt{3(1+2\alpha(\theta))}}{2} \Omega, \\ \tilde{\lambda}_{\bar{m}_e} &= -q \pm \frac{\sqrt{3-2\alpha(\theta)}}{2} \Omega. \end{aligned} \quad (50)$$

Однако теперь ось \tilde{z} для произвольных θ составляет некоторый конечный угол с осью z , что следует из выражения (34). Вследствие этого все вращательные сателлиты и соответствующие фурье-компоненты дают существенный вклад в спектр поглощения (35) и кривую ВУКСИ (36), которые в общем случае становятся сильно размытыми.

Тем не менее можно найти еще одно несложное решение для спектра поглощения и функции ВУКСИ в случае медленного ($\Omega \ll q$) вращения оси ГЭП в плоскости ($\theta = 90^\circ$). Как было отмечено в предыдущем пункте, в этом случае гамильтониан (34) во вращающейся системе координат сводится к блочной диагональной матрице, что позволяет упростить общие выражения (35) и (36). В результате несложных алгебраических преобразований находим, что спектр поглощения в этом пределе состоит из восьми линий, сгруппированных по четыре в окрестности двух линий исходного статического дублета (37):

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= -\frac{\sigma_0}{2} \times \\ &\times \sum_{m_e} A_{m_e} [L(\omega - q - m_e \Omega) + L(\omega - q + m_e \Omega)], \end{aligned} \quad (51)$$

где интенсивности сателлитов с точностью до членов, линейных по Ω/q , определяются следующим выражением:

$$A_{m_e} = \frac{3}{16|m_e|} \left(1 - m_e \frac{\Omega}{q} \right).$$

Соответствующий анализ исходного выражения (36) позволяет также получить приближенное выражение для функции ВУКСИ в этом предельном случае ($\Omega \ll q$, $\theta = 90^\circ$):

$$\begin{aligned} P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) &= \\ &= C_0 \left\{ 1 - C_1 \left[\cos(\Omega_q t) \frac{15 \cos^2(\Omega t/2) + \cos^2(3\Omega t/2)}{16} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{3}{8} \sin^2(\Omega t) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (52)$$

Простые формулы (51) и (52) хорошо описывают формы мессбауэровского спектра и кривой ВУКСИ, показанные на рис. 3б.

4. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И КРИВЫЕ ВУКСИ В МОДЕЛИ ЛИБРАЦИЙ

Нормальные жидкости или стекла можно рассматривать как ансамбль мелких частиц (молекул), которые находятся в состоянии постоянного и интенсивного движения, в результате которого они сталкиваются с соседними частицами. В среднем столкновения приводят к обращению траекторий движения частиц, так что эффективно они «болтаются» в «клетке», образованной соседними частицами, с неким характерным временем τ_l . Такой процесс получил название либраций. Время от времени частицы могут меняться местами и начинают колебаться в новых клетках. Такая структурная релаксация или диффузное движение характеризуются своим средним временем τ_r . Обычно предполагается, что эти два типа движений имеют сравнимые характерные времена и частицы находятся в процессе непрерывной диффузии.

Однако при достаточно низких температурах следует ожидать, что $\tau_r \gg \tau_l$ и по крайней мере в течение короткого промежутка времени каждая частица испытывает почти гармонические колебания вокруг главной оси анизотропного тензора инерции молекулы. Такая модель гармонических либраций широко используется при анализе спектров ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), причем уже давно установлено, что именно либрации главным образом определяют температурную зависимость частот ЯКР [44]. Недавно такая же модель была успешно использована для описания спектров неупругого рассеяния нейтронов в сверхохлажденной воде [7]. Отметим, что в действительности временной масштаб гармонических либраций задается угловой частотой свободного вращения молекул, определяемой главными значениями тензора инерции и характерным временем столкновений, так что в общем случае амплитуда гармонических либраций может быть произвольной.

Исходя из этих соображений, рассмотрим модель либраций в жидкостях в виде гармонических осцилляций вокруг молекулярной оси и выведем уравнения для описания мессбауэровских спектров и кривых ВУКСИ при наличии квадрупольного сверхтонкого взаимодействия. Будем снова предполагать, что главная ось z' тензора ГЭП составляет угол θ с

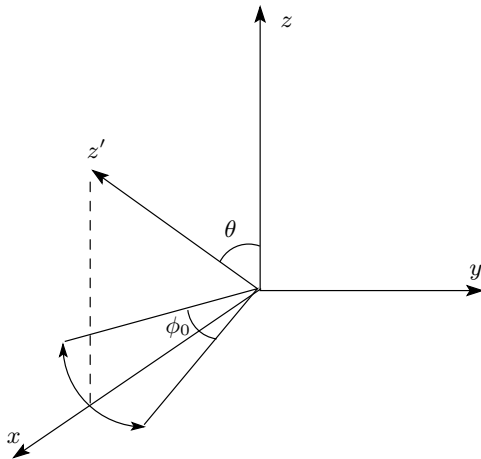


Рис. 7. Схема модели молекулярных либраций с осциллирующей главной осью тензора ГЭП

легкой осью z либраций (рис. 7). В таком случае гармонические либрации молекулы приводят к периодической переориентации оси ГЭП с гармоническим изменением азимутального угла ϕ ,

$$\phi(t) = \phi_0 \sin(\Omega t + \Delta), \quad (53)$$

где ϕ_0 , Ω и Δ — амплитуда, частота и фаза либраций. Выберем опять в качестве оси квантования ось z , тогда зависящий от времени гамильтониан будет определяться уравнениями (29) и (30), где $\phi(t)$ теперь задается выражением (53).

Для того чтобы рассчитать спектры поглощения в этой детерминированной модели, можно снова использовать общую формулу (17) без усреднения по стохастическим состояниям, но с учетом усреднения по фазе вращения Δ . Однако, в отличие от результатов предыдущего раздела, для рассматриваемой модели нет такого простого аналитического решения, как (35). Тем не менее путь упрощения общей формулы (17) для случая магнитного сверхтонкого поля на ядре, $\mathbf{H}_{hf}(t)$, периодически меняющегося во времени вдоль произвольной детерминированной траектории, был найден в работе [38]. Соответствующий вывод конечного выражения для случая квадрупольного взаимодействия был сделан в работе [33], согласно результатам которой спектр поглощения в этом случае можно записать в более простом виде:

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{T_l} \operatorname{Re} \sum_{\eta} \int_0^{T_l} dt' \langle J_{\eta} | \hat{G}^{-1}(t') \times \int_{t'}^{t'+T_l} dt \frac{\exp[i\tilde{\omega}(t-t')]}{\hat{I} - \exp(i\tilde{\omega}T_l)\hat{G}(T_l)} \hat{G}(t) | J_{\eta}^{\dagger} \rangle, \quad (54)$$

где интегрирование проводится в конечных пределах, $T_l = 2\pi/\Omega$ — период либраций, \hat{I} — единичная матрица, а оператор эволюции $\hat{G}(t)$ для возбужденного состояния ядра определен выражением (31). С помощью формулы (54) можно рассчитать мессбауэровский спектр для произвольных значений модельных параметров q , θ , ϕ_0 и Ω , а детали оптимизации соответствующей процедуры расчета по формулам (31) и (54) можно найти в работе [39].

Для расчета кривых ВУКСИ в модели либраций можно также использовать общую формулу (26) без усреднения по стохастическим состояниям. С учетом усреднения по фазе вращения Δ эту формулу можно переписать в следующем виде:

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \frac{1}{T_l} \times \int_0^{T_l} dt' \sum_i \langle V^{(i)\dagger} | \hat{G}^{-1}(t') \hat{G}(t'+t) | V^{(i)} \rangle, \quad (55)$$

где супероператор эволюции

$$\hat{G}(t) = \hat{T} \exp \left\{ \int_0^t dt' \left[-i\hat{L}_{\hat{H}}(t') \right] \right\} \quad (56)$$

определяется коммутатором (19). Отметим, что использование периодичности гамильтониана (30) и свойства оператора хронологического упорядочения

$$\hat{G}(t + kT_l) = \hat{G}^k(T_l)\hat{G}(t), \quad (57)$$

где k — целое число, позволяет не проводить лишних расчетов супероператора $\hat{G}(t)$ для $t > T_l$. Более того, в этом случае можно реализовать весьма эффективную итерационную процедуру для усреднения по случайной фазе вращения Δ . Действительно, разделив период либраций на n интервалов, в которых вычисляется $\hat{G}(t)$ (процедура расчета дана в работе [39]), можно найти усредненную по случайной фазе функцию ВУКСИ на основе следующего компактного выражения:

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, kT_l/n) = \frac{1}{n} \sum_i \sum_{j=1}^n \langle \tilde{V}_{0j}^{(i)\dagger} | \tilde{V}_{kj}^{(i)} \rangle. \quad (58)$$

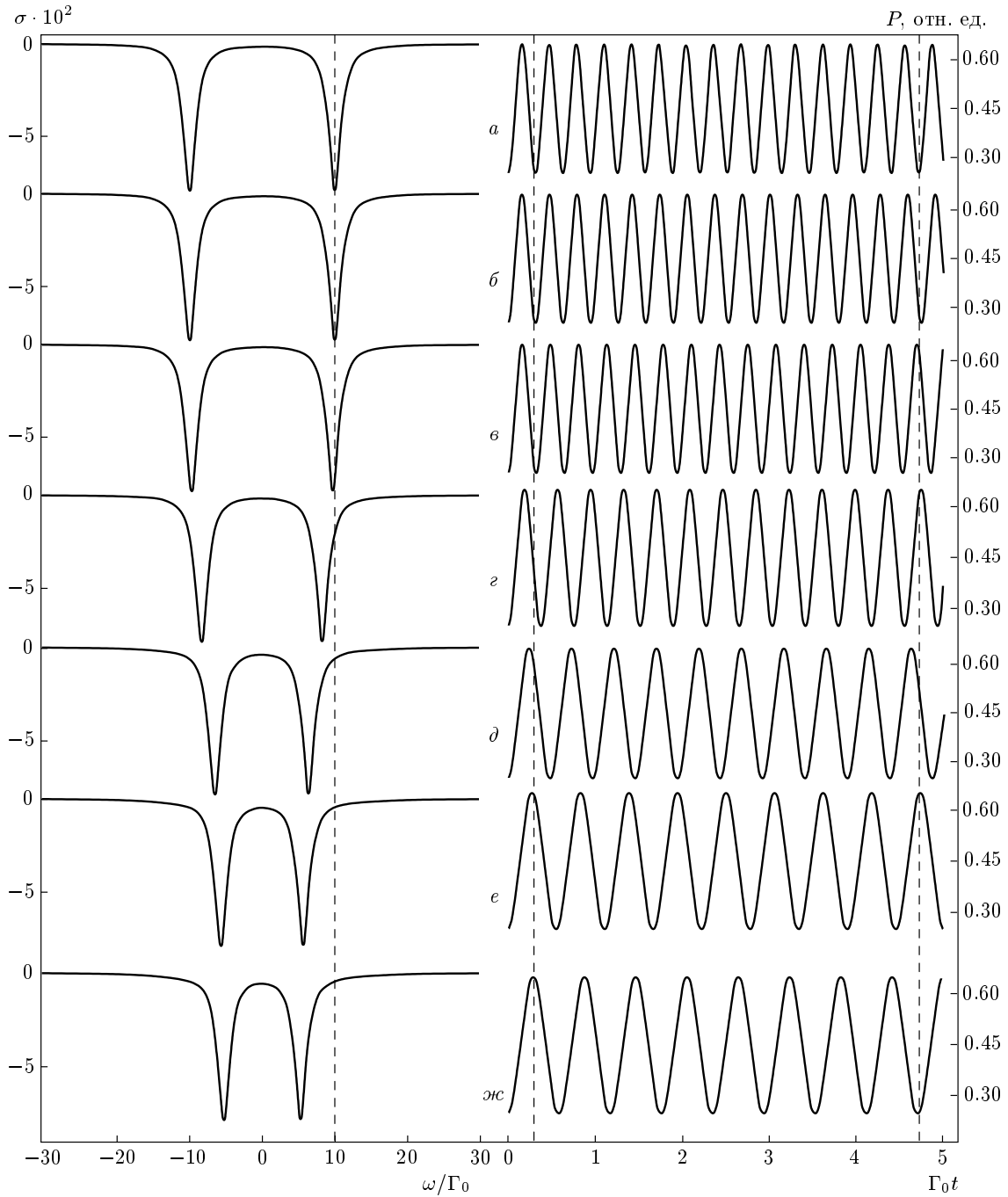


Рис. 8. Мессбауэровские спектры (слева) и кривые ВУКСИ (справа) в пределе быстрых ($\Omega \gg q$) осцилляций оси ГЭП в плоскости ($\theta = 90^\circ$) с амплитудой $\phi_0 = 0, 0.1, 0.2, 0.5, \pi/4, \pi/2, \pi$ (а-жс). Здесь и ниже штриховые линии указывают на статические характеристики

При этом сначала проводится расчет супервекторов в пределах периода либраций:

$$|\tilde{V}_{0j}^{(i)}\rangle = |\tilde{V}_{1j}^{(i)}\rangle = \hat{G}(t_j)|V^{(i)}\rangle, \quad j = 1, \dots, n, \quad (59a)$$

где $t_j = (j - 0.5)T_l/n$, и рассчитывается функция

(58) в момент времени $t = T_l/n$. На втором этапе выполняются перестановка элементов супервекторов $|\tilde{V}_{1j}^{(i)}\rangle$ и последовательное умножение одного из них на супероператор $\hat{G}(T_l)$, в результате чего получаются следующие выражения:

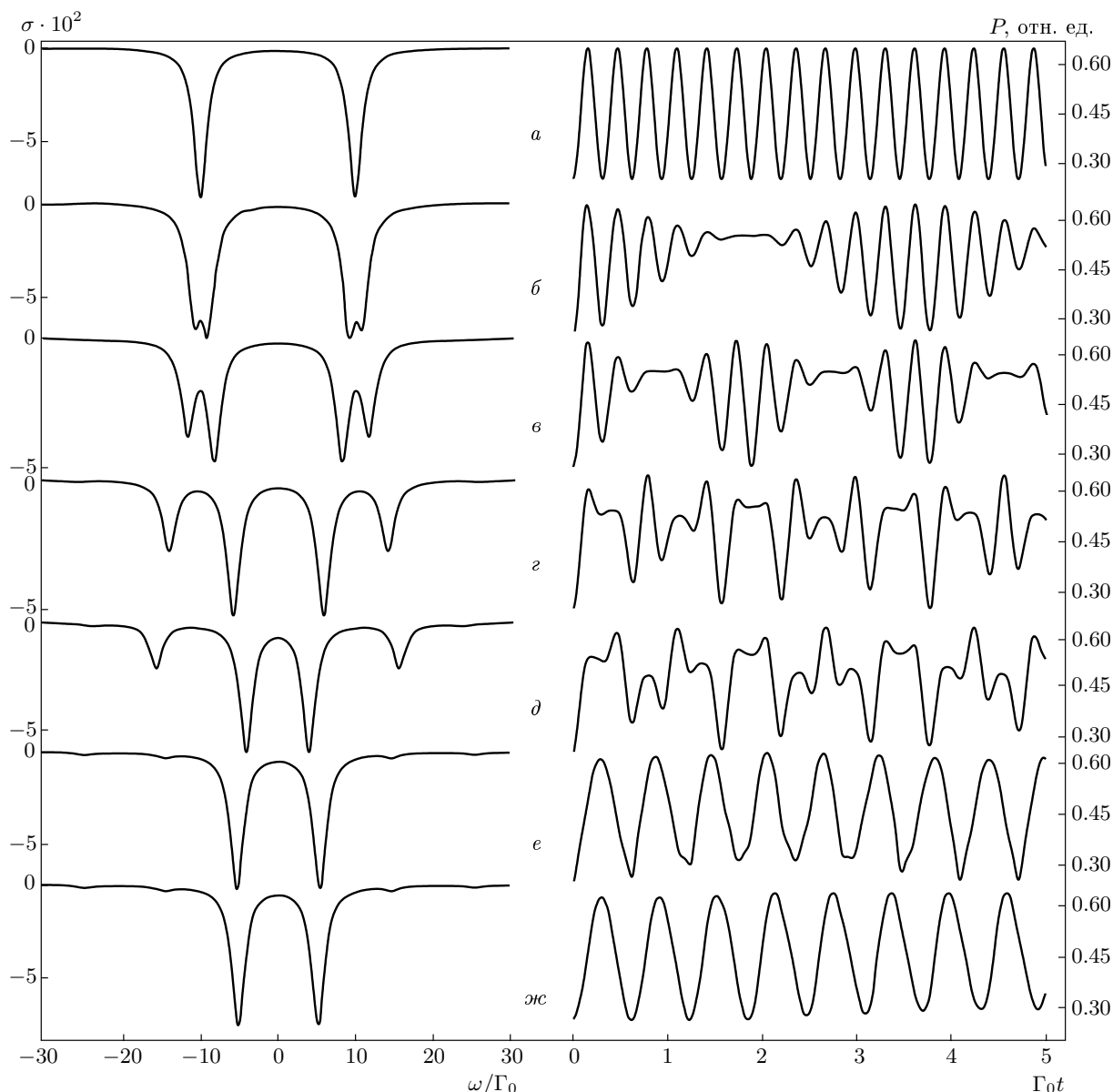


Рис. 9. То же, что на рис. 8, в случае осцилляций оси ГЭП в плоскости ($\theta = 90^\circ$) с частотой $\Omega = \Omega_q = 20\Gamma_0$

$$|\tilde{V}_{2n}^{(i)}\rangle = \hat{\mathbf{G}}(T_l) |\tilde{V}_{11}^{(i)}\rangle, \quad |\tilde{V}_{2j}^{(i)}\rangle = |\tilde{V}_{1,j+1}^{(i)}\rangle, \quad (59б)$$

$$j = 1, \dots, n - 1.$$

Далее рассчитывается функция (58) в момент времени $t = 2T_l/n$. На следующих этапах эта процедура продолжается,

$$|\tilde{V}_{kn}^{(i)}\rangle = \hat{\mathbf{G}}(T_l) |\tilde{V}_{k-1,1}^{(i)}\rangle, \quad |\tilde{V}_{kj}^{(i)}\rangle = |\tilde{V}_{k-1,j+1}^{(i)}\rangle, \quad (59в)$$

$$j = 1, \dots, n - 1,$$

вплоть до вычисления функции (58) в конечный момент времени $t = kT_l/n$, который определяет интервал расчетной кривой ВУКСИ.

Описанная рекуррентная процедура помогает не только минимизировать время компьютерных расчетов, но и значительно сократить требуемый объем памяти, поскольку для сохранения расчетов нужны только два массива супервекторов и одна матрица $\hat{\mathbf{G}}(T_l)$. Отметим, что в случае сверхтонких взаимодействий, явным образом зависящих от времени, как раз эта процедура является более эф-

фективной по сравнению со стандартным подходом, основанным на формуле (20). С помощью выражений (58) и (59) можно рассчитать кривую ВУКСИ для произвольных значений модельных параметров q, θ, ϕ_0 и Ω . Наиболее типичные мессбауэровские спектры и кривые ВУКСИ для либраций в плоскости ($\theta = 90^\circ$) показаны на рис. 8 и 9.

4.1. Осцилляции оси ГЭП в плоскости

На рис. 8 изображена эволюция формы спектров поглощения и кривых ВУКСИ в пределе быстрых либраций ($\Omega \gg q$) с изменением их амплитуды ϕ_0 . В отсутствие либраций наблюдаются статический дублет (37) с расщеплением Ω_q и квантовые биения (39) с частотой Ω_q . С ростом ϕ_0 наблюдается эффективное усреднение константы квадрупольного взаимодействия \bar{q} , т. е. уменьшение величин расщепления линий дублета и частоты биений до $\Omega_{\bar{q}}$. В пределе быстрых либраций величину константы \bar{q} нетрудно оценить, если рассмотреть осцилляции в плоскости и перейти в систему координат с осью квантования, лежащей в плоскости осцилляций (рис. 10). Тогда с

помощью ортогонального преобразования исходных базисных состояний можно перейти к новому базису:

$$|i\rangle = \hat{A}|m_e\rangle, \quad (60)$$

где элементы матрицы преобразования \hat{A} определяются соотношениями

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{3}{2} \right\rangle + i \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \right), \\ |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2} \right\rangle - i \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right), \\ |3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{3}{2} \right\rangle - i \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \right), \\ |4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2} \right\rangle + i \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right). \end{aligned}$$

В новом базисе исходный гамильтониан (30) принимает вид блочной матрицы:

$$\hat{H}^{(e)}(t) = \begin{pmatrix} \hat{H}'(t) & 0 \\ 0 & \hat{H}'^*(t) \end{pmatrix}, \quad (61)$$

где

$$\hat{H}'(t) = \frac{q}{4} \begin{pmatrix} 1 + 3 \cos 2\phi(t) & \sqrt{3} [2 \sin 2\phi(t) + i(1 - \cos 2\phi(t))] \\ \sqrt{3} [2 \sin 2\phi(t) - i(1 - \cos 2\phi(t))] & -(1 + 3 \cos 2\phi(t)) \end{pmatrix}. \quad (62)$$

В предельном случае малых либраций ($\phi_0 \ll 1$) этот гамильтониан сводится к следующей приближенной форме с точностью до членов, квадратичных по ϕ_0 :

$$\hat{H}'(t) = q \begin{pmatrix} 1 - \frac{3}{2}\phi_0^2 \sin^2(\Omega t + \Delta) & \sqrt{3}\phi_0 \sin(\Omega t + \Delta) \\ \sqrt{3}\phi_0 \sin(\Omega t + \Delta) & - \left[1 - \frac{3}{2}\phi_0^2 \sin^2(\Omega t + \Delta) \right] \end{pmatrix}. \quad (63)$$

В пределе быстрых либраций ($\Omega \gg q$) вклад недиагональных матричных элементов эффективного гамильтониана (63) пренебрежимо мал, а усреднение его диагональных элементов приводит к эффективному уменьшению константы квадрупольного взаимодействия:

$$\bar{q} = q \left(1 - \frac{3}{4}\phi_0^2 \right). \quad (64)$$

Здесь уместно отметить, что, как следует из формулы (40), в пределе быстрого ($\Omega \gg q$) вращения оси ГЭП под малым углом ($\theta \ll 1$) к оси вращения эффективная константа определяется следующим приближенным выражением:

$$\bar{q} = q \left(1 - \frac{3}{2}\theta^2 \right). \quad (65)$$

Отметим также, что в пределе быстрых ($\Omega \gg q$) либраций с большой амплитудой ($\phi_0 \gg 1$) эффективная константа \bar{q} асимптотически стремится к предельному значению (40), характерному для быстрого вращения оси ГЭП (см. рис. 8*ж*). Этот факт качественно понятен, поскольку для предельно больших амплитуд осцилляций за период либраций ось ГЭП успевает совершить много полных оборотов вокруг оси либраций, так что можно пренебречь изменением угловой скорости в пределах каждого периода, а для предельно быстрых либраций основной вклад в эффективное усреднение исходного гамильтониана (30) будут давать циклы вращения с большой частотой. Например, для осцилляций с большой амплитудой в плоскости ($\theta = 90^\circ$) снова получаем $\bar{q} = q/2$.

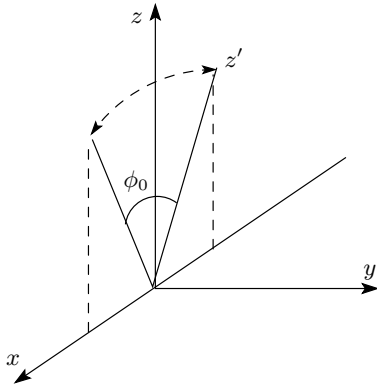


Рис. 10. Схема модели осцилляций главной оси тензора ГЭП в плоскости

4.2. Ядерный квадрупольный резонанс

Эволюция формы мессбауэровских спектров и кривых ВУКСИ в модели либраций демонстрирует еще один качественный эффект, который имеет место, когда частота осцилляций близка к величине квадрупольного расщепления,

$$\Omega \approx \Omega_q. \tag{66}$$

Как видно на рис. 9, при выполнении условия (66) в спектрах наблюдается резонансное расщепление каждой из линий дублета, а на кривых ВУКСИ — соответствующая низкочастотная модуляция статических биений. При этом величина резонансного расщепления δ увеличивается с ростом амплитуды ϕ_0 либраций. Резонансный характер этого эффекта продемонстрирован на рис. 11, где симметричное резонансное расщепление каждой из линий квадрупольного дублета практически исчезает при небольшой отстройке частоты Ω либраций от точного резонанса, а соответствующая низкочастотная модуляция на кривых ВУКСИ резко уменьшается по амплитуде.

Для того чтобы выяснить физическую природу этого резонансного эффекта, рассмотрим снова предельный случай малых ($\phi_0 \ll 1$) осцилляций в плоскости ($\theta = 90^\circ$), которые описываются эффективным гамильтонианом (63). Нетрудно заметить, что этот гамильтониан формально описывает случай ЯМР с эффективным ядерным спином $I' = 1/2$ в сильном постоянном магнитном поле \mathbf{h}_0 вдоль оси z и слабом осциллирующем поле $\mathbf{h}_1(t)$, линейно поляризованном вдоль оси x . Следуя стандартной процедуре, принятой в ЯМР, можно полагать, что осциллирующее поле $\mathbf{h}_1(t)$ представляет собой суперпозицию правой и левой циркулярно поляризован-

ных компонент $\mathbf{h}_1(t)$, причем только одна из них может индуцировать резонанс (см., например, [43]). Тогда с точностью до членов, квадратичных по ϕ_0 , эффективный гамильтониан (63) в базисе проекций спина I' на ось z можно переписать в виде

$$\hat{H}'(t) = h_0 \hat{I}'_z + h_1 \left[\hat{I}'_x \cos(\Omega t + \Delta) + \hat{I}'_y \sin(\Omega t + \Delta) \right], \tag{67}$$

где напряженности эффективных магнитных полей определяются параметрами модели либраций:

$$h_0 = 2 \left(1 - \frac{9}{16} \phi_0^2 \right) q, \quad h_1 = \sqrt{3} \phi_0 q. \tag{68}$$

Ясно, что гамильтониан (67) фактически описывает зеемановское взаимодействие эффективного спина I' с эффективным полем $\mathbf{h}_0 + \mathbf{h}_1(t)$, вращающимся под малым углом к оси z с частотой Ω . Как уже было упомянуто в разд. 3, теория мессбауэровских спектров именно для этого случая была развита в работах [29–31]. В полной аналогии с результатами этих работ и разд. 2 с помощью унитарных преобразований (32) можно выписать не зависящий от времени эффективный гамильтониан во вращающейся системе координат:

$$\hat{H}' = (h_0 - \Omega) \hat{I}'_z + h_1 \hat{I}'_x. \tag{69}$$

Теперь, следуя процедуре, описанной в работах [29–31], нетрудно найти аналитическое решение для спектра поглощения в виде

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_0 \Gamma_0}{4} \times \text{Im} \sum_{m', \tilde{m}'} \frac{| \langle m' | \tilde{m}' \rangle |^2}{\omega - \tilde{h} \tilde{m}' - \Omega m' + i \Gamma_0 / 2}, \tag{70}$$

где m' — проекции эффективного спина I' на ось z , \tilde{m}' — проекции I' на ось \tilde{z}' , лежащую в плоскости xz и составляющую угол $\tilde{\theta}'$ с осью z , причем

$$\text{tg} \tilde{\theta}' = \frac{h_1}{h_0 - \Omega}, \tag{71}$$

и, наконец, эффективное магнитное поле во вращающейся системе координат, направленное вдоль оси \tilde{z}' , определяется выражением

$$\tilde{h} = \sqrt{(h_0 - \Omega)^2 + h_1^2}. \tag{72}$$

Напомним, что выражение (70) справедливо только в предельном случае малых ($\phi_0 \ll 1$) либраций в

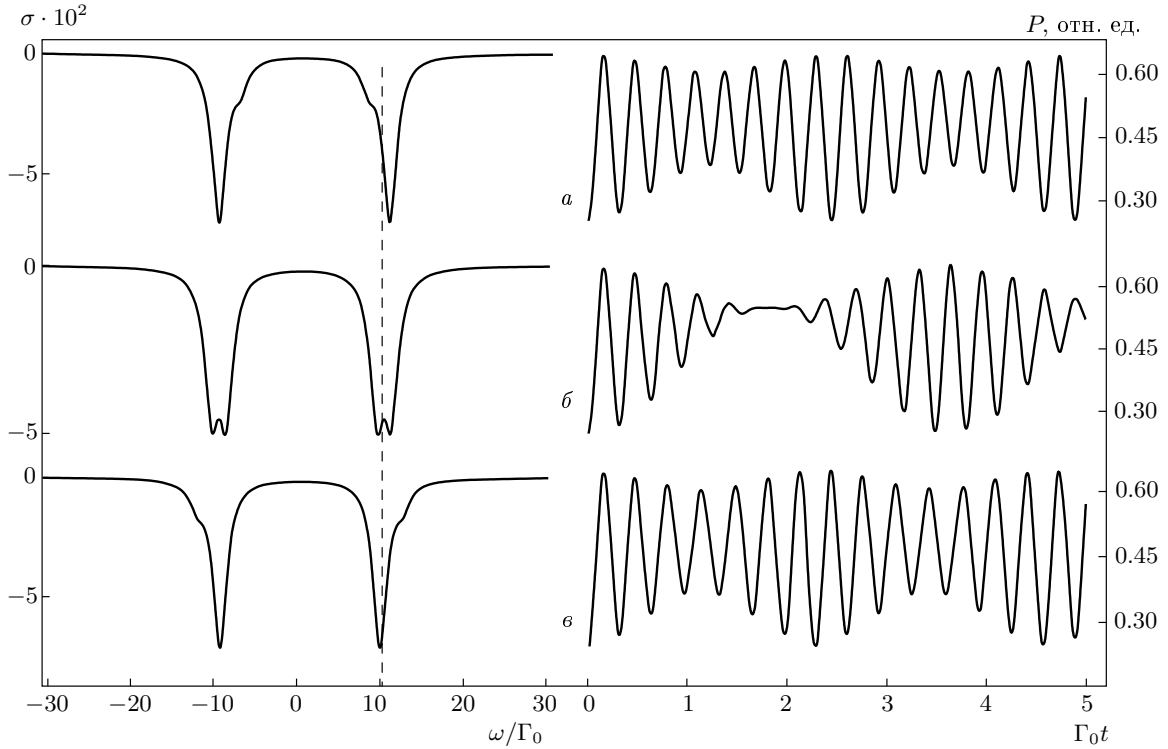


Рис. 11. Мессбауэровские спектры (слева) и кривые ВУКСИ (справа) в случае малых ($\phi_0 = 0.1$) осцилляций оси ГЭП в плоскости ($\theta = 90^\circ$) в окрестности ядерного квадрупольного резонанса: $\Omega/\Omega_q = 0.9, 0.995, 1.1$ (а–в)

плоскости ($\theta = 90^\circ$) и в окрестности точного резонанса, заданного условием

$$\Omega = h_0 = \Omega_{\bar{q}} = 2\bar{q}, \quad (73)$$

где

$$\bar{q} = \left(1 - \frac{9}{16}\phi_0^2\right) q. \quad (74a)$$

Как видно из решения (70), спектр поглощения в этом случае представляет собой суперпозицию четырех лоренцевых линий, интенсивность которых определяется взаимной ориентацией осей z и \tilde{z} . Несложный анализ выражений (70)–(72) показывает, что в условиях точного резонанса (73) спектр поглощения снова описывается формулой (42) с эффективной константой (74a) и величиной резонансного расщепления

$$\delta = \sqrt{3}\phi_0 q. \quad (74б)$$

В соответствии с выражением (72), когда частота либраций слегка отстроена от резонансного условия (73), симметричное резонансное расщепление каждой линии квадрупольного дублета практически исчезает, что отчетливо демонстрирует рис. 11.

Описанный выше резонансный эффект естественно находит свое проявление на кривых ВУКСИ при выполнении условия (66). По аналогии с выводом точного выражения (36) для функции ВУКСИ в случае вращающейся оси ГЭП, для эффективного зеемановского взаимодействия (63) в предельном случае малых ($\phi_0 \ll 1$) осцилляций оси ГЭП в плоскости ($\theta = 90^\circ$) можно также выписать аналитическое решение в окрестности точного резонанса (73),

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \sum_{\substack{i, m, m' \\ \tilde{m}, \tilde{m}'}} \hat{V}_{\tilde{m}' \tilde{m}}^{(i)\dagger} \hat{V}_{mm'}^{(i)} \langle m | \tilde{m} \rangle \langle \tilde{m}' | m' \rangle \times \exp \left[-i \left(\tilde{h} (\tilde{m} - \tilde{m}') + \Omega (m - m') \right) t \right], \quad (75)$$

где использованы обозначения, данные к формуле (70), и введены перенормированные электромагнитные операторы $\hat{V}'^{(i)}$ в новом базисе (60):

$$\hat{V}'^{(i)} \otimes \hat{I}_p = \hat{A} \hat{V}^{(i)} \hat{A}^{-1}, \quad (76)$$

\hat{I}_p — единичная матрица в пространстве блоков (61).

В соответствии с выражением (75) кривые ВУКСИ в случае либраций на частоте Ω , близкой к резонансной частоте (73), демонстрируют

низкочастотную модуляцию статических биений (см. рис. 11). Однако, в отличие от симметричного резонансного расщепления каждой линии дублета в спектре поглощения в точном резонансе, низкочастотная модуляция на кривых ВУКСИ носит резко асимметричный характер. Наличие этой асимметрии легко понять, если принять во внимание, что в окрестности точного резонанса (73) ось \tilde{z}' слабо отклоняется от оси x , что следует из соотношения (71), так что в точном резонансе

$$|\tilde{m}'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} |m'\rangle, \quad (77)$$

что с учетом преобразования (60) приводит к смешиванию запрещенных переходов между начальными базисными состояниями исходного гамильтониана (30) с одинаковыми по величине, но противоположными по знаку проекциями ядерного спина (нулевые значения $V_{|m_e|, -|m_e|}^{(i)}$) с разрешенными переходами. Отметим, что похожая ситуация с преобразованием (77) реализуется и в случае медленного вращения оси ГЭП в плоскости (см. п. 3.2). Не вдаваясь в детали несложных, но кропотливых алгебраических преобразований для нахождения интенсивностей шестнадцати фурье-компонент в формуле (75), выпишем конечное аналитическое выражение для функции ВУКСИ в пределе малых ($\phi_0 \ll 1$) осцилляций в плоскости ($\theta = 90^\circ$) в точном резонансе (73):

$$P(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = C_0 \left\{ 1 - C_1 \left[\cos(\Omega \bar{q} t) \cos^2(\delta t) - \frac{1}{2} \sin^2(\delta t) \right] \right\}, \quad (78)$$

где эффективные константы \bar{q} и δ снова определяются выражениями (74).

Несомненный интерес вызывает также вопрос о проявлении описанных выше резонансных эффектов в предельном случае малых ($\phi_0 \ll 1$) осцилляций главной оси ГЭП под произвольным углом θ . Как видно на рис. 7, такие либрации в первом приближении также являются осцилляциями в плоскости, но ось ГЭП в этом случае осциллирует в плоскости yz' с эффективно меньшей амплитудой:

$$\phi'(t, \theta) = \phi'_0(\theta) \sin(\Omega t + \Delta), \quad (79)$$

где $\phi'(t, \theta)$ — азимутальный угол в плоскости yz' и

$$\phi'_0(\theta) = \phi_0 \sin \theta. \quad (80)$$

Тогда можно снова перейти в систему координат с осью квантования, лежащей в плоскости либраций

(см. рис. 10), и переписать уравнения (63)–(78), в которых ϕ_0 надо заменить на $\phi'_0(\theta)$ для малых ($\phi_0 \ll 1$) осцилляций оси ГЭП под произвольным углом θ . Например, в пределе быстрых ($\Omega \gg q$) либраций эффективная константа квадрупольного взаимодействия принимает вид

$$\bar{q} = q \left(1 - \frac{3}{4} \phi_0^2 \sin^2 \theta \right). \quad (81)$$

Что же касается резонансных эффектов, то спектр поглощения и кривая ВУКСИ в этом случае будут снова описываться формулами (70) и (75) в окрестности резонанса (73), где теперь

$$\bar{q} = q \left(1 - \frac{9}{16} \phi_0^2 \sin^2 \theta \right) \quad (82a)$$

для произвольных θ . И, соответственно, спектр поглощения и кривая ВУКСИ в условиях точного резонанса (73) снова описываются выражениями (42) и (78) с эффективной константой квадрупольного взаимодействия (82a) и величиной резонансного расщепления

$$\delta = \sqrt{3} \phi_0 q \sin \theta. \quad (82b)$$

На рис. 12 показаны резонансные формы мессбауэровских спектров и кривых ВУКСИ в случае малых ($\phi_0 = 0.2$) осцилляций оси ГЭП под различными углами к оси либраций, причем эти спектры рассчитаны по общим формулам (54) и (58). На рисунке отчетливо видно, что характеристики резонансного расщепления в спектрах и низкочастотной модуляции на кривых ВУКСИ для разных θ хорошо описываются простыми выражениями (82).

Отметим, что похожие резонансные эффекты в случае магнитного сверхтонкого взаимодействия хорошо известны и ранее наблюдались в мессбауэровской спектроскопии мягких магнитных материалов при воздействии на них РЧ-полем [38, 45].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, учет детерминированного макроскопического поведения молекулярного углового момента в «жидкостях» приводит к специфической трансформации мессбауэровских спектров поглощения и кривых ВУКСИ, которая отражает качественно различную природу вращательных движений в материалах такого рода. Эти особенности формирования сверхтонкой квадрупольной структуры оказываются существенно более разнообразными по

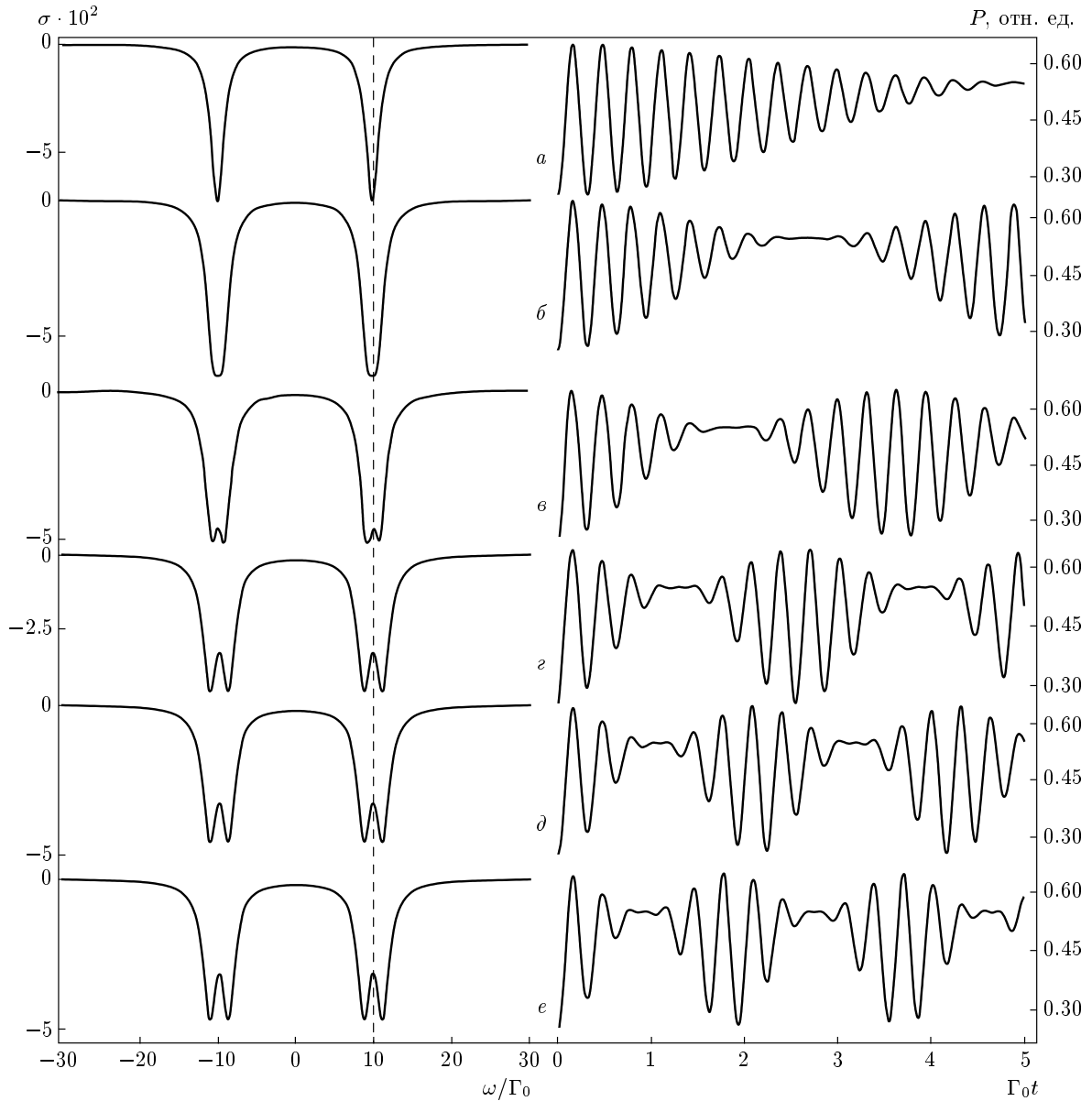


Рис. 12. Мессбауэровские спектры (слева) и кривые ВУКСИ (справа) в случае малых ($\phi_0 = 0.2$) осцилляций оси ГЭП под углом $\theta = 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ в условиях точного резонанса (73) и с константами (82) при $\Omega/\Omega_q = 0.9995, 0.9975, 0.9945, 0.9885, 0.9830, 0.9775$ (a-e)

их проявлению в спектрах поглощения по сравнению с предсказаниями стандартных моделей сильных столкновений и непрерывной диффузии. При этом все качественные эффекты в рассмотренных моделях вращения и либраций описаны в терминах эффективных констант квадрупольного взаимодействия и вращательного расщепления, и соответствующие простые аналитические выражения в предельных случаях обеих моделей могут быть эффективно использованы при анализе экспериментальных дан-

ных.

Необходимо подчеркнуть, что все представленные выше специфические формы квадрупольной сверхтонкой структуры могут отчетливо наблюдаться в эксперименте только в том случае, когда стохастические релаксационные процессы являются более медленными по сравнению с детерминированными вращательными движениями, т. е. когда скорость релаксации меньше характерных частот вращательных движений. Однако, даже если эти особенности

формирования сверхтонкой структуры будут размываться вследствие суперпозиции парциальных компонент, соответствующих различным временным траекториям молекулярного углового момента, или из-за релаксационных эффектов, их нужно принимать во внимание при анализе экспериментальных данных. В частности, даже единственный опубликованный к этому времени анализ экспериментальных кривых ВУКСИ в рамках модели сильных столкновений не обошелся без введения некоторого эффективного уменьшения константы квадрупольного взаимодействия с температурой (см. рис. 9 в работе [18]).

Что касается возможности наблюдения предсказанных эффектов в четкой форме, то для этого необходимо реализовать ситуацию, когда ось ГЭП будет вращаться или осциллировать с заданной частотой и под заданным углом за счет внешнего возбуждения. Тогда, выбирая соответствующие характеристики внешнего возбуждения, можно в принципе реализовать условия, необходимые для наблюдения нетривиальных форм эволюции, показанных на рис. 3, 4, 6, 9, 11 и 12. Например, в случае магнитного сверхтонкого взаимодействия такого рода возбуждением является РЧ-поле с реальными амплитудами, достаточными для того, чтобы, например, заставить магнитный момент малых частиц в наноструктурированных сплавах вращаться или колебаться [37–39, 46]. В конце концов, существует стандартный метод ЯКР, который нашел широчайшее применение в практике вплоть до обнаружения взрывчатых и наркотических веществ в аэропортах. В этом методе резонанс наблюдается также при наложении слабого внешнего РЧ-поля, частота которого настроена на величину квадрупольного расщепления (66) [47], так что аналогичная реализация ЯКР возможна также в мессбауэровской спектроскопии и ВУКСИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № N05-02-16297) и Европейского центра синхротронных исследований (контракт ESRF № 074-2005), где проводилась значительная часть работы. Автор чрезвычайно признателен сотрудникам ESRF А. И. Чумакову, И. Сергееву и Р. Рюфферу (R. Rüffer) за плодотворные обсуждения, которые и стимулировали выполнение настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Fujara and W. Petry, *Europhys. Lett.* **4**, 921 (1987).

2. W. Petry, E. Bartch, F. Fujara et al., *Z. Phys. B* **83**, 175 (1991).
3. U. Buchenau and R. Zorn, *Europhys. Lett.* **18**, 523 (1992).
4. S. A. Dzuba, *Phys. Lett.* **213A**, 77 (1996).
5. S. Kämmer, W. Kob, and R. Shilling, *Phys. Rev. B* **56**, 5450 (1997).
6. S. V. Panchenko, Yu. V. Toporov, S. A. Dzuba et al., *J. Chem. Phys.* **110**, 8150 (1999).
7. L. Liu, A. Faraone, and S.-H. Chen, *Phys. Rev. E* **65**, 041506 (2004).
8. P. P. Craig and N. Sutin, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 460 (1963).
9. A. Abras and J. G. Mullen, *Phys. Rev. A* **6**, 2343 (1972).
10. S. L. Ruby, J. C. Love, P. A. Flinn, and B. J. Zabransky, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 320 (1975).
11. D. C. Champeney, E. S. M. Higgy, and R. G. Ross, *J. Phys. C* **8**, 507 (1975).
12. A. Vasquez and P. A. Flinn, *J. Chem. Phys.* **72**, 1958 (1980).
13. G. U. Nienhaus, H. Frauenfelder, and F. Parak, *Phys. Rev. B* **43**, 3345 (1991).
14. I. Chang, H. Hartmann, Yu. Krupyanskii et al., *Chem. Phys.* **212**, 221 (1996).
15. A. Gahl, M. Hillberg, F. J. Litterst et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 961 (1998).
16. I. Sergueev, U. van Bürck, A. I. Chumakov et al., *Ann. Rep. TUM Physik-Dep. E13* (2001), p. 39.
17. S. Dattagupta, *Rad. Phys. Chem.* **70**, 511 (2004).
18. I. Sergueev, U. van Bürck, A. I. Chumakov et al., *Phys. Rev. B* **73**, 024203 (2006).
19. С. Коэн, в сб. *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах*, под ред. Е. А. Турова, Мир, Москва (1970), с. 327.
20. P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 316 (1954).
21. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 935 (1954).
22. S. Dattagupta and M. Blume, *Phys. Rev. B* **10**, 4540 (1974).
23. S. Dattagupta, *Phys. Rev. B* **12**, 47 (1975).
24. S. Dattagupta and M. Blume, *Phys. Rev. B* **14**, 480 (1976).

25. H. Winkler, *Z. Phys. A* **276**, 225 (1976).
26. S. Dattagupta, *Hyperfine Interact.* **11**, 77 (1981).
27. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Наука, Москва (1988).
28. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
29. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 489 (2003).
30. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, *ДАН* **390**, 750 (2003).
31. A. M. Afanas'ev and M. A. Chuev, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4827 (2003).
32. М. А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 573 (2005).
33. М. А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 741 (2005).
34. А. М. Афанасьев, В. Д. Горобченко, *ЖЭТФ* **66**, 1406 (1974).
35. Yu. Kagan and A. M. Afanas'ev, *Z. Naturforsch.* **28**, 1352 (1973).
36. R. Zwanzig, *Physica* **30**, 1109 (1964).
37. A. M. Afanas'ev, M. A. Chuev, and J. Hesse, *Phys. Rev. B* **56**, 5489 (1997).
38. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Ю. Гессе, *ЖЭТФ* **113**, 1799 (1998).
39. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Ю. Гессе, *ЖЭТФ* **116**, 1001 (1999).
40. G. Racah, *Phys. Rev.* **84**, 910 (1951).
41. U. Fano, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 74 (1957).
42. H. Frauenfelder and R. M. Stefen, in *Alfa-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*, Vol. 2, ed. by K. Siebahn, North-Holland, Amsterdam (1965).
43. E. Matthias, B. Olsen, D. A. Shirley et al., *Phys. Rev. A* **4**, 1626 (1971).
44. H. Bayer, *Z. Phys.* **130**, 227 (1951).
45. F. G. Vagizov, R. A. Манаров, Е. К. Sadykov, and L. L. Zakirov, *Hyperfine Interact.* **116**, 91 (1998).
46. J. Hesse, T. Graf, M. Korsecwicz et al., *Hyperfine Interact.* **113**, 499 (1998).
47. В. С. Гречушкин, *Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах*, Наука, Москва (1973).