

Мессбауэровские спектры квадрупольной сверхтонкой структуры в случае вращения главной оси тензора градиента электрического поля

М. А. Чуев

Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 августа 2005 г.

Установлено, что вращение главной оси тензора градиента электрического поля вокруг некоторой оси кардинальным образом меняет форму мессбауэровских спектров квадрупольной сверхтонкой структуры, что может отражать качественно различную физическую природу вращательной динамики в “жидкостях”. В частности, в спектрах поглощения ядер ^{57}Fe вместо стандартного квадрупольного дублета могут наблюдаться триплет, квартет и октет линий. Для ряда предельных случаев получены простые аналитические выражения, описывающие спектры в терминах эффективной константы квадрупольного взаимодействия и константы вращательного расщепления основных линий. Обнаруженные особенности формирования спектров квадрупольной сверхтонкой структуры необходимо учитывать при анализе экспериментальных мессбауэровских спектров в “жидкостях”.

PACS: 33.45.+x, 61.43.-j, 76.80.+y, 78.30.Cp

Анализ большинства экспериментальных мессбауэровских спектров поглощения проводится на основе статической сверхтонкой структуры (СТС), когда положения и интенсивности спектральных линий описываются магнитным сверхтонким взаимодействием (СТВ) в статическом сверхтонком магнитном поле \mathbf{H}_{hf} на ядре и квадрупольным СТВ при наличии градиента электрического поля (ГЭП) на ядре. Так, для наиболее широко используемого в мессбауэровской спектроскопии изотопа ^{57}Fe поле \mathbf{H}_{hf} расщепляет уровни основного состояния ядра со спином $I_g = 1/2$ на два подуровня с разными проекциями спина m_g на направление \mathbf{H}_{hf} , а возбужденное состояние с энергией $E_0 = 14.4$ кэВ и спином $I_e = 3/2$ – на четыре подуровня с разными проекциями спина m_e , в полном соответствии с энергиями зеемановского взаимодействия магнитных моментов ядра с \mathbf{H}_{hf} :

$$\hat{H}^{(g,e)} = -g_{g,e}\mu_N \mathbf{H}_{hf} \hat{\mathbf{I}}^{(g,e)}, \quad (1)$$

где μ_N – ядерный магнетон, $g_{g,e}$ – ядерные g -факторы и $\hat{\mathbf{I}}^{(g,e)}$ – ядерные спины для основного и возбужденного состояний ядра, соответственно.

В случае квадрупольного СТВ квадрупольного момента ядра Q с ГЭП на ядре ^{57}Fe основное состояние ядра остается вырожденным, а возбужденное состояние ядра расщепляется на два подуровня, вырожденных по величине проекций спина $|m_e|$ в соответствии с гамильтонианом

$$\hat{H}^{(e)} = q \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) + \frac{\eta}{3} (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right], \quad (2)$$

где константа квадрупольного взаимодействия

$$q = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)}, \quad (3a)$$

параметр асимметрии

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3b)$$

и V_{ii} – главные значения тензора ГЭП ($|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$). В выражении (2) мы опустили индексы возбужденного состояния для ядерного спина.

Между расщепленными подуровнями ядра в возбужденном и основном состояниях могут происходить переходы, которые и наблюдаются в спектрах поглощения как некая совокупность линий, их положения и интенсивности полностью определяются гамильтонианами (1) и (2), а также мультипольностью перехода из основного состояния ядра – в возбужденное. В случае ядер ^{57}Fe реализуется магнитное дипольное излучение типа $M1$, и спектр магнитной СТС состоит из 6 линий, так называемый магнитный секстет, а спектр квадрупольной СТС – из двух, квадрупольный дублет. В соответствии с этим экспериментальные спектры обычно представляются в виде комбинации магнитных секстетов и квадрупольных дублетов, параметры которых и определяют физические характеристики исследуемого материала.

Если экспериментальные спектры не укладываются в данную схему анализа, то привлекаются более сложные модели для описания так называемых

релаксационных эффектов, когда величина и направление \mathbf{H}_{hf} и/или параметры тензора ГЭП меняются во времени случайным образом [1, 2]. При этом, как правило, в зависимости от скорости релаксации (температуры) происходит уширение линий спектра или схлопывание СТС в одиночную линию (либо в квадрупольный дублет в случае магнитной СТС). Отклонения от такого рода эволюции формы мессбауэровских спектров наблюдались лишь в особых случаях релаксационных процессов, например, в парамагнетиках, феррожидкостях, магнитных наночастицах [3].

Совсем недавно была развита теория мессбауэровских спектров магнитной СТС во вращающемся \mathbf{H}_{hf} , которая продемонстрировала на удивление нетривиальную зависимость формы спектров поглощения от модельных параметров, кардинально отличающихся от статических спектров СТС [4]. В частности, в этой работе было показано, что в результате вращения стандартный магнитный секстет линий для ядер ^{57}Fe может трансформироваться в эффективный магнитный “дублет” линий. Эта теория была развита с целью альтернативного описания мессбауэровских спектров систем магнитных наночастиц, в которых наряду с хаотическими изменениями имеет место также и вращение \mathbf{H}_{hf} за счет вращения магнитного момента частицы в поле магнитной анизотропии.

В связи с этим возникает вполне естественный интерес к решению абстрактной задачи расчета спектров поглощения при наличии квадрупольного СТВ с главной осью ГЭП, вращающейся вокруг некоторой оси. Такой интерес также тесно связан с вполне реальной физической проблемой вращательной динамики в жидкостях, стеклах, феррожидкостях и других “мягких” системах (“жидкостях”), которая интенсивно исследуется в течение многих лет различными методами, включая мессбауэровскую спектроскопию [5] и недавно разработанный метод возмущенных угловых корреляций синхротронного излучения (ВУКСИ) [6], родственной мессбауэровской спектроскопии по физике исследуемых явлений. Решению именно этой задачи и посвящена настоящая работа.

Сразу отметим, что в этой статье мы ограничимся рассмотрением только аксиально симметричного квадрупольного взаимодействия для $M1$ -переходов между возбужденным и основным ядерными состояниями со спинами $I_e = 3/2 \rightarrow I_g = 1/2$, хаотического распределения ориентаций молекулярных осей и неполяризованного источника гамма-излучения.

Итак, рассмотрим случай свободного вращения молекулы в “жидкости”, например, вокруг одной из

главных осей ее тензора инерции. В общем случае главная ось тензора ГЭП z' составляет некоторый угол θ с осью вращения (рис.1). Тогда при вращении

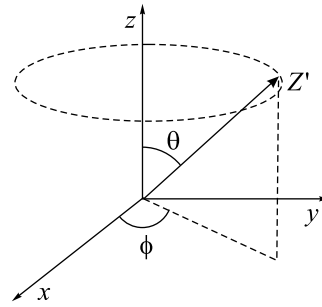


Рис.1. Схема модели с вращающейся главной осью тензора ГЭП

молекулы главная ось ГЭП вращается вокруг оси z с некоторой частотой Ω , то есть с постоянной во времени скоростью изменения азимутального угла ϕ :

$$\phi(t) = \Omega t. \quad (4)$$

Выберем ось z в качестве оси квантования, тогда гамильтониан (2) для аксиально симметричного ($\eta = 0$) квадрупольного СТВ можно записать в молекулярной системе координат в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(e)}(t) = q \left[\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \left(\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) + \right. \\ \left. + \frac{\sin^2 \theta}{4} (\hat{I}_+^2 e^{-2i\Omega t} + \hat{I}_-^2 e^{2i\Omega t}) + \right. \\ \left. + \frac{\sin \theta \cos \theta}{2} ((\hat{I}_z \hat{I}_+ + \hat{I}_+ \hat{I}_z) e^{-i\Omega t} + (\hat{I}_z \hat{I}_- + \hat{I}_- \hat{I}_z) e^{i\Omega t}) \right]. \quad (5) \end{aligned}$$

Для вывода формул, описывающих спектр поглощения в этой модели, можно воспользоваться результатами работ [7, 8], где была развита теория мессбауэровских спектров для случая $\mathbf{H}_{hf}(t)$, периодически меняющегося во времени вдоль произвольной траектории. При этом для сечения поглощения гамма-кванта ядром в случае, когда $\mathbf{H}_{hf}(t)$ периодически меняется вдоль произвольной детерминированной временной траектории, было получено следующее выражение [7]:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = \frac{2}{\Gamma_0 T_{hf}} \text{Re} \times \\ \times \int_0^{T_{hf}} dt_0 \int_{t_0}^{\infty} \text{Sp} \left\{ \hat{V}^+ \left[\hat{T} \exp \left\{ \int_{t_0}^t i[(\omega + i\Gamma_0/2)\hat{\mathbf{I}} - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}}(t')\right] dt' \right\} \right] \hat{V} \right\} dt, \quad (6) \end{aligned}$$

где ω – спектральная частота, Γ_0 – ширина уровня возбужденного состояния ядра, T_{hf} – период изменения \mathbf{H}_{hf} , \hat{V} – оператор взаимодействия гамма-кванта с ядром, \hat{T} – оператор хронологического упорядочения, \hat{I} – единичный оператор, а лиувиллевский супероператор $\hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}}(t)$ определяется зависящими от времени гамильтонианами $\hat{H}^{(g)}$ и $\hat{H}^{(e)}$ [9]:

$$(\hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}})_{m_e m_g m'_e m'_g} = \hat{H}_{m_e m'_e}^{(e)} \delta_{m_g m'_g} - \hat{H}_{m_g m'_g}^{(g)} \delta_{m_e m'_e}. \quad (7)$$

На основе формулы (6) и ее модификаций были проведены расчеты спектров поглощения наномангнитных сплавов при воздействии внешнего радиочастотного поля [7, 8].

Нетрудно увидеть, что выражения (6) и (7) можно использовать также для описания мессбауэровских спектров в случае произвольных СТВ, периодически меняющихся во времени вдоль произвольной детерминированной траектории. Так, в рассматриваемом случае квадрупольного СТВ (5) с учетом вырождения основного состояния ядра, хаотического распределения ориентаций молекулярных осей и неполяризованного источника гамма-излучения выражение (6) для спектра поглощения принимает более простой вид

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0 \Gamma_0}{2T_r(2I_e + 1)} \text{Re} \times \int_0^{T_r} dt_0 \int_{t_0}^{\infty} dt \text{Sp} \{ e^{i\tilde{\omega}(t-t_0)} \hat{G}^{(e)}(t_0, t) \}, \quad (8)$$

где σ_0 – сечение резонансного поглощения, $T_r = 2\pi/\Omega$ – период вращения, $\tilde{\omega} = \omega + i\Gamma_0/2$ и

$$\hat{G}^{(e)}(t_0, t) = \hat{T} \exp \left\{ -i \int_{t_0}^t dt' \hat{H}^{(e)}(t') \right\} \quad (9)$$

– обычный оператор эволюции.

Выражения (8) и (9) можно существенно упростить, если перейти в систему координат, вращающуюся вокруг оси z с частотой Ω . Такому переходу соответствуют унитарные преобразования с использованием элементарных операторов поворота вокруг оси z :

$$\hat{U}(t) = e^{-i\Omega \hat{I}_z t}, \quad (10)$$

с помощью которых в операторе эволюции (9) можно провести интегрирование по времени:

$$\hat{G}^{(e)}(t_0, t) = \hat{U}^+(t_0) e^{-i(t-t_0)\hat{H}^{(e)}} \hat{U}(t), \quad (11)$$

где $\hat{H}^{(e)}$ – не зависящий от времени гамильтониан квадрупольного взаимодействия в возбужденном состоянии ядра во вращающейся системе координат:

$$\hat{H}^{(e)} = \hat{H}^{(e)}(0) - \Omega \hat{I}_z. \quad (12)$$

Используя выражения (11), нетрудно показать, что формула (8) в данном случае сводится к довольно простому аналитическому выражению для сечения поглощения:

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_0 \Gamma_0}{2(2I_e + 1)} \text{Im} \sum_{m_e \tilde{m}_e} \frac{|\langle m_e | \tilde{m}_e \rangle|^2}{\omega - \tilde{\lambda}_{\tilde{m}_e} - \Omega m_e + i\Gamma_0/2}, \quad (13)$$

где $\tilde{\lambda}_{\tilde{m}_e}$ – собственные значения гамильтониана (12), \tilde{m}_e – проекции спина ядра на ось \tilde{z} , для которой оператор (12) является диагональным, а m_e – проекции спина ядра на ось z . Как видно из выражения (13), спектр поглощения в этом случае представлен суперпозицией лоренцевых линий естественной ширины, но, в отличие от статического квадрупольного дублета, в общем случае он состоит из 16 линий, интенсивности которых определяются взаимной ориентацией осей z и \tilde{z} .

С помощью формулы (13) можно провести конкретные расчеты спектров поглощения в зависимости от параметров модели q , Ω и θ . На рис.2 представлены типичные мессбауэровские спектры для разных ориентаций главной оси ГЭП ($\theta = 90^\circ$ и 54.7°) в зависимости от частоты вращения Ω . В статическом спектре наблюдается стандартный квадрупольный дублет, представленный суперпозицией двух лоренцевых линий естественной ширины:

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_0 \Gamma_0}{4} \text{Im} \left(\frac{1}{\omega - q + i\frac{\Gamma_0}{2}} + \frac{1}{\omega + q + i\frac{\Gamma_0}{2}} \right). \quad (14)$$

С увеличением частоты вращения наблюдается специфическая трансформация мессбауэровских спектров, при этом весьма нетривиальная картина расщеплений линий в спектре очевидно определяется собственными значениями гамильтониана (12) $\tilde{\lambda}_{\tilde{m}_e}$ и вращательными сателлитами в соответствии с выражением (13). Отметим, что формальная структура гамильтониана (12) является типичной для описания комбинированного магнитного и квадрупольного СТВ, хорошо известного в мессбауэровской спектроскопии. В нашем случае роль \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 (12) дает основной вклад в спектр поглощения,

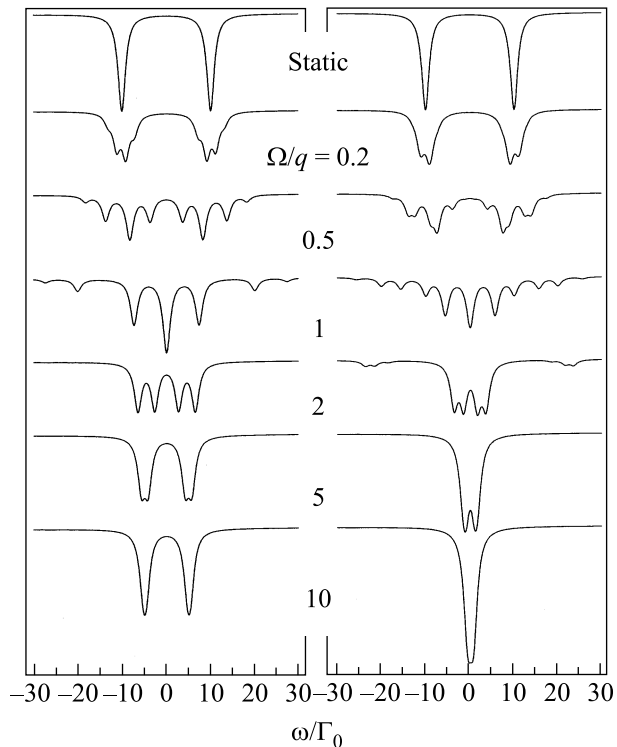


Рис.2. Мессбауэровские спектры поглощения в случае вращения главной оси тензора ГЭП под углом $\theta = 90^\circ$ (слева) и 54.7° (справа) для разных отношений Ω/q . Здесь и ниже $q = 10\Gamma_0$, спектры рассчитаны для $M1$ -переходов $I_e = 3/2 \rightarrow I_g = 1/2$, хаотического распределения ориентаций молекулярных осей и неполяризованного источника гамма-излучения

при этом СТС спектра оказывается сильно размытой вращательными сателлитами в полной аналогии с возмущением квадрупольного взаимодействия слабым \mathbf{H}_{hf} . Вместе с тем при вращении в плоскости ($\theta = 90^\circ$) все же наблюдается отчетливое расщепление линий статического дублета, тогда как при вращении под “магическим” углом $\theta = 54.7^\circ$ структура расщеплений визуально неразличима.

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 полным усреднением к нулю недиагональных элементов исходного гамильтониана (5):

$$\bar{q} = \alpha(\theta)q, \quad (15a)$$

где

$$\alpha(\theta) = (1 + 3 \cos 2\theta)/4. \quad (15b)$$

Отметим, что для вращения в плоскости ($\theta = 90^\circ$) $q = -q/2$, а для вращения под “магическим” углом $\theta = 54.7^\circ$ эффективная константа \bar{q} равна нулю. Вместе с тем форма мессбауэровского спектра в этом предельном случае будет определяться выражением (14), в котором 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. И, наконец, в промежуточном диапазоне частот вращения ($\Omega \approx q$) наблюдается довольно сложная трансформация мессбауэровских спектров. Как видно из выражений (12) и (13), такая форма спектров определяется уже не только основными компонентами, но и всеми сателлитами, интенсивности которых определяются взаимной ориентацией осей z и \bar{z} .

Для того чтобы прояснить физическую природу такой качественной трансформации мессбауэровских спектров при вращении главной оси ГЭП, проанализируем простейший случай вращения в плоскости ($\theta = 90^\circ$). Как видно из выражения (5), в этом случае эффективный, не зависящий от времени гамильтониан (12) сводится к блочной диагональной матрице с двумя идентичными блоками 2×2 , собственные значения которой легко находятся:

$$\bar{\lambda}_{\bar{m}_e} = \begin{cases} -\frac{\Omega}{2} \pm \sqrt{q^2 + q\Omega + \Omega^2} \\ \frac{\Omega}{2} \pm \sqrt{q^2 - q\Omega + \Omega^2} \end{cases}, \quad (16)$$

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

Теперь рассмотрим предельный случай быстрого ($\Omega \gg q$) вращения. Из выражения (12) следует, что в этом случае ось \bar{z} лишь немного отклоняется от оси z . Поэтому спектр поглощения состоит из четырех основных линий с индексами $\bar{m}_e = m_e$ и слабоинтенсивных сателлитов, которыми можно пренебречь в первом приближении. Тогда выражение (13) упрощается, так что спектр поглощения представляет собой суперпозицию четырех лоренцевых линий естественной ширины, положения которых в спектре определяются эффективной константой квадрупольного взаимодействия \bar{q} и величиной вращательного расщепления δ :

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_0\Gamma_0}{8} \text{Im} \left(\frac{1}{\omega - (\bar{q} - \delta) + i(\Gamma_0/2)} + \frac{1}{\omega - (\bar{q} + \delta) + i(\Gamma_0/2)} + \frac{1}{\omega + (\bar{q} - \delta) + i(\Gamma_0/2)} + \frac{1}{\omega + (\bar{q} + \delta) + i(\Gamma_0/2)} \right). \quad (17)$$

Из выражения (16) с точностью до членов, квадратичных по (q/Ω) , нетрудно получить следующие оценки:

$$\bar{q} = q/2, \quad (18a)$$

$$\delta = 3q^2/8\Omega. \quad (18b)$$

В случае, когда главная ось ГЭП вращается под произвольным углом θ к оси вращения, нельзя провести такой же простой анализ, основанный на выражении (16). Вместо этого необходимо искать собственные значения не зависящего от времени гамильтониана (12), решая дисперсионное уравнение четвертой степени:

$$\begin{aligned} \bar{\lambda}^4 - 2\left(q^2 + \frac{5}{4}\Omega^2\right)\bar{\lambda}^2 - 4\alpha(\theta)q\Omega^2\bar{\lambda} + \\ + q^4 - \frac{1+4\alpha(\theta)}{2}q^2\Omega^2 + \frac{9}{16}\Omega^4 = 0, \end{aligned} \quad (19)$$

где $\alpha(\theta)$ определяется выражением (15b). 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 естественной ширины, но, в отличие от выражения (17), расщепление основных линий дублета с эффективной константой \bar{q} становится асимметричным:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = -\frac{\sigma_0\Gamma_0}{8}\text{Im}\left(\frac{1}{\omega - (\bar{q} - \delta_1) + i(\Gamma_0/2)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\omega - (\bar{q} + \delta_1) + i(\Gamma_0/2)} + \frac{1}{\omega + (\bar{q} - \delta_2) + i(\Gamma_0/2)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\omega + (\bar{q} + \delta_2) + i(\Gamma_0/2)}\right) \end{aligned} \quad (20)$$

с различными величинами вращательного расщепления δ_1 и δ_2 для произвольных углов вращения θ . Из решения уравнения (19) с точностью до членов, квадратичных по (q/Ω) , в пределе быстрого вращения можно получить:

$$\bar{q} = \alpha(\theta)q, \quad (21a)$$

$$\delta_1 = \frac{5 + 2\alpha(\theta) - 7\alpha^2(\theta)}{6} \frac{q^2}{\Omega}, \quad (21b)$$

$$\delta_2 = \frac{1 + 2\alpha(\theta) - 3\alpha^2(\theta)}{2} \frac{q^2}{\Omega}. \quad (21c)$$

Нетрудно заметить, что для вращения в плоскости $\alpha(90^\circ) = -1/2$ и формулы (21) сводятся к формулам (18) с $\delta_1 = \delta_2 = \delta$, а спектр поглощения (20)

сводится к выражению (17). Для вращения под “магическим” углом $\alpha(54.7^\circ) = 0$ и $\bar{q} = 0$, но спектр поглощения все равно определяется выражением (20) и состоит из четырех линий, положения которых в спектре задаются величинами вращательных расщеплений $\pm\delta_1$ и $\pm\delta_2$. Отметим также, что для “вращения” под нулевым углом $\alpha(0) = 1$ и выражения (21) дают вполне естественный результат $\bar{q} = q$ и $\delta_1 = \delta_2 = 0$, то есть исчезновение всех вращательных эффектов и статический спектр (14).

Зависимость положения основных линий в спектре поглощения от угла θ в пределе быстрого вращения главной оси ГЭП показана на рис.3. Как видно на

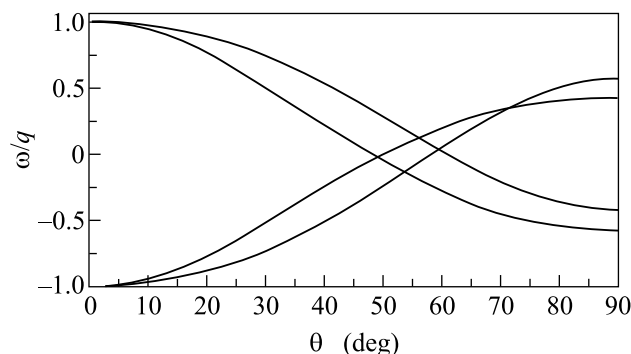


Рис.3. Зависимость положения основных линий в спектре поглощения от угла θ в режиме быстрого вращения главной оси ГЭП ($\Omega/q = 5$)

рисунке, помимо характерных параметров спектров для указанных выше значений угла θ , можно выделить еще пять точек на этой зависимости, для которых спектр будет состоять не из четырех, а из трех линий. При этом четыре значения угла θ , при которых в спектре наблюдается триплет линий, находятся в окрестности “магического” угла и определяются очевидными соотношениями

$$2\bar{q} = \pm(\delta_1 \pm \delta_2), \quad (22a)$$

а пятое – условием

$$\delta_2 = 0. \quad (22b)$$

Последнее условие выполняется для угла $\theta = 70.5^\circ$, когда $\alpha(70.5^\circ) = -1/3$. На рис.4 показана зависимость формы спектра поглощения от угла θ , которая и демонстрирует указанные выше особенности формирования квадрупольной СТС при быстром вращении главной оси ГЭП. Путем непосредственного сравнения нетрудно убедиться, что простые формулы (17), (18) и (20)–(22) довольно хорошо описывают форму спектров, показанных на рис.2 (нижние спектры) и 4.

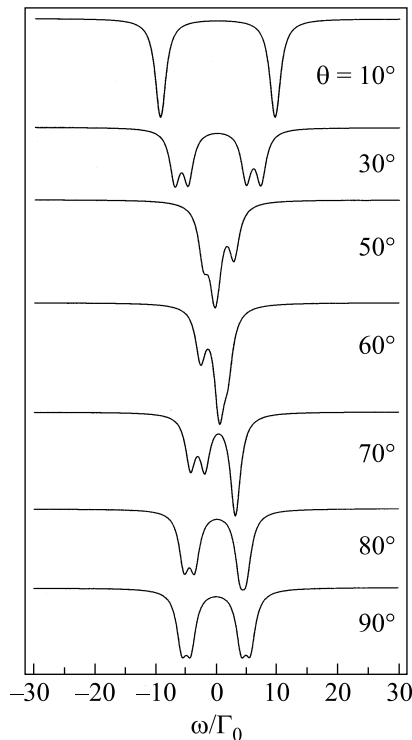


Рис.4. Мессбауэровские спектры поглощения в случае быстрого ($\Omega/q = 5$) вращения главной оси тензора ГЭП под разными углами θ

В этой задаче существует еще один предельный случай – медленное вращение ($\Omega \ll q$) главной оси ГЭП. По аналогии с пределом быстрого вращения нетрудно найти решение дисперсионного уравнения (21) с точностью до членов, линейных по (Ω/q) , и для медленного вращения:

$$\bar{\lambda} = \begin{cases} q \pm \frac{\sqrt{3(1+2\alpha(\theta))}}{2} \Omega \\ -q \pm \frac{\sqrt{3-2\alpha(\theta)}}{2} \Omega. \end{cases} \quad (23)$$

Однако, в отличие от предыдущего предельного случая, теперь ось квантования \hat{z} для оператора $\hat{H}^{(e)}$ при любых значениях угла θ составляет некоторый конечный угол с осью z , что следует из выражения (12). Вследствие этого, все вращательные сателлиты дают существенный вклад в спектр поглощения (13), который становится сильно размытым.

Тем не менее, можно найти по крайней мере еще одно несложное решение для спектра поглощения в случае медленного ($\Omega \ll q$) вращения главной оси ГЭП в плоскости ($\theta = 90^\circ$). Как было отмечено ранее, в этом случае не зависящий от времени гамильтониан (12) во вращающейся системе координат сводится

к блочной диагональной матрице с двумя идентичными блоками 2×2 , что позволяет упростить общее выражение (13) для спектра поглощения. В результате несложных алгебраических преобразований можно показать, что спектр поглощения в этом пределе состоит из восьми линий, сгруппированных по 4 в окрестности двух линий исходного статического дублета (14):

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_0 \Gamma_0}{4} \text{Im} \sum_{m_e} A_{m_e} \left(\frac{1}{\omega - (q + m_e \Omega) + i \frac{\Gamma_0}{2}} + \frac{1}{\omega + (q + m_e \Omega) + i \frac{\Gamma_0}{2}} \right), \quad (24)$$

где

$$A_{m_e} = \frac{3}{8|m_e|} \left(1 - m_e \frac{\Omega}{q} \right) \quad (25)$$

– интенсивности сателлитов с точностью до членов, линейных по (q/Ω) . Простые формулы (24) и (25) хорошо описывают форму мессбауэровского спектра, показанного на рис.2 при $\Omega/q = 0.2$, слева.

Таким образом, учет вращения главной оси тензора ГЭП приводит к специфической трансформации мессбауэровских спектров, в которой может проявляться качественно различная природа вращательных движений в “жидкостях”. Необходимо подчеркнуть, что все предсказанные выше особенности могут наблюдаться в спектрах только в том случае, когда стохастические процессы являются более медленными по сравнению с детерминированным вращательным движением, то есть когда скорость релаксации меньше характерной частоты вращения. Однако даже если предсказанные выше особенности формирования квадрупольной СТС не будут проявляться в экспериментальных спектрах в четкой форме вследствие суперпозиции парциальных компонент, соответствующих различным временным траекториям молекулярного углового момента, или из-за релаксационных эффектов, следы предсказанных специфических форм могут проявляться в спектрах и должны приниматься во внимание при анализе этих спектров.

Как показали предварительные исследования, представленные выше результаты можно эффективно использовать также в новом методе ВУКСИ, реализованном на станции ID18 ESRF в Гренобле и чрезвычайно перспективном с точки зрения существенного расширения диапазона веществ, в которых можно исследовать СТВ [6]. Результаты

этих исследований будут опубликованы немного позже.

Эта работа была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 05-02-16297 и Европейским центром синхротронных исследований (контракт ESRF # 074-2005). Я чрезвычайно признателен сотрудникам ESRF А. И. Чумакову, И. Сергееву и Р. Рюфферу за плодотворные обсуждения, которые, собственно, и дали первый толчок к выполнению настоящей работы.

1. Н. Н. Wickman, in *Mössbauer effect methodology*, Ed. I. J. Gruverman, v.2, Plenum Press, New York, 1966; M. Blume, *Phys. Rev.* **174**, 351 (1968); А. М. Афанасьев, В. Д. Горобченко, *ЖЭТФ* **66**, 1406 (1974).
2. S. Dattagupta and M. Blume, *Phys. Rev. B* **10**, 4540 (1974); S. Dattagupta, *Phys. Rev. B* **12**, 47 (1975); S. Dattagupta and M. Blume, *Phys. Rev. B* **14**, 480 (1976).
3. А. М. Афанасьев, С. С. Якимов, В. М. Черепанов и др., *ЖЭТФ* **89**, 182 (1985); А. М. Afanas'ev, P. V. Hendriksen, and S. Mørup, *Hyperfine Interact.* **88**, 35 (1994); А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 112 (2001); М. А. Chuev, О. Нуре, А. М. Afanas'ev et al., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 656 (2002).
4. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 489 (2003); А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, *Доклады АН* **390**, 750 (2003); А. М. Afanas'ev and M. A. Chuev, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4827 (2003).
5. P. P. Craig and N. Sutin, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 460 (1963); A. Abras and J. G. Mullen, *Phys. Rev. A* **6**, 2343 (1972); S. L. Ruby, J. C. Love, P. A. Flinn, and B. J. Zabransky, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 320 (1975); D. C. Champeney, E. S. M. Higgy, and R. G. Ross, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 507 (1975); A. Vasquez and P. A. Flinn, *J. Chem. Phys.* **72**, 1958 (1980); G. U. Nienhaus, H. Frauenfelder, and F. Parak, *Phys. Rev. B* **43**, 3345 (1991); I. Chang, H. Hartmann, Yu. Krupyanskii et al., *Chem. Physics* **212**, 221 (1996); A. Gahl, M. Hillberg, F. J. Litterst et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 961 (1998).
6. I. Sergueev, U. van Bürck, A. I. Chumakov et al., *Ann. Report TUM Physik-Dep. E* **13**, 39 (2001); S. Dattagupta, *Rad. Phys. Chem.* **70**, 511 (2004); I. Sergueev, U. van Bürck, A. I. Chumakov et al., *Phys. Rev. B* (2005) (to be published).
7. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Ю. Гесце, *ЖЭТФ* **113**, 1799 (1998).
8. А. М. Afanas'ev, M. A. Chuev, and J. Hesse, *Phys. Rev. B* **56**, 5489 (1997); А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Ю. Гесце, *ЖЭТФ* **116**, 1001 (1999).
9. R. Zwanzig, *Physica* **30**, 1109 (1964).