

Anhang

I Kurze Besprechung der Hyperfeinwechselwirkungen

Der klassische Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie W_{ne} einer Kernladungsdichte $\rho_n(\vec{R})$ und einer Kernstromdichte $\vec{j}_n(\vec{R})$ in einem skalaren elektrischen Potential $\Phi_e(\vec{R})$ und einem magnetischen Vektorpotential $\vec{A}_e(\vec{R})$, hervorgerufen durch die Elektronenhülle (e) ist [Stö91]:

$$W_{ne} = \int \Phi_e(\vec{R}) \rho_n(\vec{R}) d^3 R - \frac{1}{c} \int \vec{j}_n(\vec{R}) \vec{A}_e(\vec{R}) d^3 R \quad \{19\}$$

Setzt man die dichteabhängigen Ausdrücke für die Potentiale ein, so erhält man:

$$W_{ne} = \frac{\int \rho_e(\vec{r}) \rho_n(\vec{R}) d^3 r d^3 R}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{c^2} \frac{\int \vec{j}_n(\vec{R}) \vec{j}_e(\vec{r}) d^3 r d^3 R}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad \{20\}$$

wobei $\rho_e(\vec{r})$ die Elektronenladungsdichte und $\vec{j}_e(\vec{r})$ die Elektronenstromdichte ist.

In diesem und dem folgenden Abschnitt zur Ableitung der Winkelkorrelationsfunktion werden irreduzible Tensoren benötigt. Ihre Eigenschaften werden hier kurz zusammengefaßt. Der Tensor \hat{T} heißt irreduzibel, wenn bei einer Drehung $R(\alpha, \beta, \gamma)$ im Raum gilt:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) T_{lm} = \sum_{m'} D_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma) T_{lm'} \quad \{21\}$$

wobei \hat{D} der Drehoperator ist. Die Indizierung l, m lehnt sich an die der Eigenfunktionen $|lm\rangle$ des Drehimpulsoperators \hat{L} an, für die die gleiche Relation bei Drehungen gilt. Irreduzible Darstellungen können von allen Operatoren erzeugt werden, beispielsweise vom Drehimpuls:

$$L_{00} = \text{const}, \quad L_{10} = L_z, \quad L_{1\pm 1} = \frac{\mp 1}{\sqrt{2}} L_{\pm}, \quad L_{20} = 3L_z^2 - \vec{L}^2, \quad L_{2\pm 1} = \frac{\sqrt{6}}{2} (L_{\pm} L_z + L_z L_{\pm}), \quad L_{2\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{2} L_{\pm}^2, \quad \dots$$

Ein weiteres Beispiel ist der Radiusvektor $\vec{r} = (x, y, z)$:

$$r_{00} = \text{const}, \quad r_{10} = z, \quad r_{1\pm 1} = \frac{\mp 1}{\sqrt{2}} (x \pm iy), \quad r_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2z^2 - x^2 - y^2), \quad r_{2\pm 1} = \mp z(x \pm iy), \quad r_{2\pm 2} = \frac{1}{2} (x \pm iy)^2, \quad \dots$$

Der Radiusvektor kann auch durch Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ ausgedrückt werden:

$$r_{00} = Y_{00}, \quad r_{1m} = 2 \sqrt{\frac{\pi}{3}} r Y_{1m}(\theta, \phi), \quad r_{2m} = 4 \sqrt{\frac{\pi}{30}} r^2 Y_{2m}(\theta, \phi), \quad \dots \quad \{22\}$$

Ebenso wie der Ortsvektor $\vec{r} = (x, y, z)$ kann der Gradientoperator $\vec{\nabla} = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ in einen irreduziblen

Tensor umgewandelt werden. Es gilt $\nabla_{00} = \frac{-1}{\sqrt{3}} \Delta$ und die höheren Terme erhält man analog zu {22}. Im folgenden werden die elektrostatische (linke Seite von {20}) und die magnetostatische Wechselwirkung (rechte Seite von {20}) getrennt besprochen.

I.1 Die elektrische Quadrupolwechselwirkung

Die Wechselwirkungsenergie zwischen der Kernladungsdichte $\rho_n(\vec{R})$ und dem von der Elektronenladungsdichte $\rho_e(\vec{r})$ erzeugten elektrostatischen Feld ist

$$W_{ne}^{el} = \frac{\int \rho_e(\vec{r}) \rho_n(\vec{R})}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad \text{---} \quad \text{\{23\}}$$

Zur Herleitung von Kernquadrupolmoment und **EFG** wird das elektrostatische Potential Φ_e oft in einer Taylorreihe entwickelt und in die Formel für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie eingesetzt, deren Summanden (Taylorsche Multipole) dann in irreduzible Tensoren umgewandelt werden ([Stö91], [ScW97]).

$$\Phi_e(\vec{R}) = \Phi_e(0) + \sum_i X_i \frac{\partial \Phi_e}{\partial X_i} \Big|_{\vec{R}=0} + \frac{1}{2} \sum_{ij} X_i X_j \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial X_i \partial X_j} \Big|_{\vec{R}=0} + \dots$$

Die kartesischen Komponenten ($X_i = X, Y$ oder Z) der Dipol-, Quadrupol-Tensoren u.s.w. werden

entsprechend definiert: $\Phi_{X_i} = \frac{\partial \Phi_e}{\partial X_i}$, $\Phi_{X_i X_j} = \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial X_i \partial X_j}$. Die Komponenten des **EFG** sind als

$V_{X_i X_i} = \Phi_{X_i X_i} - (1/3)(\Delta \Phi) \delta_{X_i X_i}$ definiert, da der hintere Teil dieser Gleichung keinen Beitrag zur Wechselwirkungsenergie leistet. Diese Gleichung findet man auf Seite 14.

Eine direktere Herleitung besteht in der Entwicklung der Wechselwirkungsenergie **\{23\}** nach

Kugelflächenfunktionen, wobei man die Beziehung $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{R^l}{r^{l+1}} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi)$ nutzt:

$$W_{ne}^{el} = \sum_{l=0}^{\infty} 4 \frac{\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \frac{R^l}{r^{l+1}} \rho_e(\vec{r}) Y_{lm}^*(\theta, \phi) \rho_n(\vec{R}) Y_{lm}(\theta, \phi) = \sum_l 4 \frac{\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Q_{lm} \Phi_{lm}^* \quad \text{---} \quad \text{\{24\}}$$

wobei $Q_{lm} = \int R^l \rho_n(\vec{R}) Y_{lm} d^3 R$ **\{25\}** und $\Phi_{lm}^* = \int \frac{\rho_e(\vec{r})}{r^{l+1}} Y_{lm}^* d^3 r$ **\{26\}** gilt. Der Term 0-ter Ordnung

$\Phi_{00} \sim \Delta \Phi$ bewirkt eine konstante Verschiebung und wird hier vernachlässigt. Er spielt aber bei der Mößbauerspektroskopie eine Rolle (Isomerieverschiebung). Der Term erster Ordnung verschwindet aus Gründen der Parität [Stö91].

Von Gleichung **\{24\}** bleibt als nichtverschwindender Term niedrigster Ordnung der Quadrupolterm mit $l=2$:

$$W_Q^{el} = \frac{4\pi}{5} \sum_m^2 Q_{2m} \Phi_{2m}^* \quad \text{---} \quad \text{\{27\}}$$

wobei z.B. $\Phi_{20} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \int \frac{n_e(\vec{r})}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) dr d\theta d\phi$ gilt (vgl. **\{8\}**, Seite 15).

Für quantenmechanische Systeme geht man zur Operatorschreibweise über. Statt der Energie verwendet man den Hamiltonian:

$$\hat{H}_Q = \sum_m \hat{Q}_m \hat{\Phi}_m^* \quad | \quad \text{-----} \quad \{28\}$$

dessen Erwartungswert gegeben ist durch $(W^{el})_{Im} = \langle Im | \hat{H}_Q | Im \rangle$, wobei $|Im\rangle$ die Wellenfunktion des Zustandes ist, in dem sich der Kern befindet ($I = \text{Spinquantenzahl}$, $m = \text{Magnetquantenzahl}$). Durch eine geeignete Hauptachsentransformation erreicht man, daß folgendes gilt: $\Phi_{2\pm 1} = 0$, $\Phi_{2\pm 2} = \sqrt{I/6} \eta \Phi_{20}$. Der Proportionalitätsfaktor η ist der Asymmetrieparameter.

Das Kernquadrupolmoment Q definiert man wie folgt:

$$Q := \langle II | \sum_{\alpha} (3Z_{\alpha}^2 - R_{\alpha}^2) | II \rangle = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \langle II | \sum_{\alpha} R_{\alpha}^2 Y_{20}(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha}) | II \rangle \quad | \quad \text{-----} \quad \{29\}$$

wobei R_{α} die Position des α -ten Protons im Nukleus ist, und erhält die Komponenten des Kernquadrupoltensors Q_{2m} . Die Transformationsformeln für Φ_m werden ebenfalls angegeben:

$$\begin{aligned} Q_{20} = Q_0 &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} (3I_z^2 - \vec{I}^2) & \Phi_2 &= \frac{1}{2} \Phi_{zz} \\ Q_{2\pm 1} = Q_{\pm 1} &= \frac{\mp eQ}{2I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{2} (I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm}) & \Phi_{\pm 1} &= \frac{\mp I}{2\sqrt{6}} (\Phi_{zx} \pm i \Phi_{zy}) \\ Q_{2\pm 2} = Q_{\pm 2} &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{2} (I_{\pm}^2) & \Phi_{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (\Phi_{xx} - \Phi_{yy} \pm 2i \Phi_{xy}) \end{aligned}$$

Nach Einsetzen dieser Ausdrücke in die obige Gleichung {28} für \hat{H}_Q ergibt sich:

$$\hat{H}_Q = \sum_m \hat{Q}_m \hat{\Phi}_m^* = \frac{eQ \Phi_{20}}{2I(2I-1)} [3I_z^2 - \vec{I}^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2)] \quad | \quad \text{-----} \quad \{30\}$$

Für axialsymmetrische Wechselwirkungen ist $\Phi_{2\pm 2} = 0$ und damit $\eta = 0$. Man erhält dann

$$(W^{el})_{Im} = \langle Im | \hat{H}_Q | Im \rangle = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQ \Phi_{zz} \quad | \quad \text{-----} \quad \{31\}$$

Verwendet man statt Φ_{zz} die Komponenten des EFG V_{zz} so erhält man Gleichung {9}, Seite 15.

I.2 Die magnetische Dipolwechselwirkung

Die magnetostatische Energie zwischen Stromdichte im Kern $\vec{j}_n(\vec{R})$ und dem durch die Stromdichte der Elektronenhülle $\vec{j}_e(\vec{r})$ erzeugten magnetischem Vektorfeld ist:

$$W_{ne}^{magn} = \frac{-I}{c^2} \int \frac{\vec{j}_n(\vec{R}) \cdot \vec{j}_e(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|} d^3 r d^3 R \quad \{32\}$$

Man geht analog zur Entwicklung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie vor. Der nichtverschwindende Term kleinster Ordnung ist der Dipolterm mit $l=1$. Man erhält in der Operatorschreibweise der Quantenmechanik:

$$\hat{H}_D = - \sum_m^1 \hat{\mu}_{1m} \hat{B}_{1m}^* \quad \{33\}$$

Die irreduziblen Komponenten des magnetischen Dipolmomentoperators $\hat{\mu}$ und des äußeren Magnetfeldes \hat{B} sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{10} &= \mu_0 = \mu_N g_I I_z & B_0 &= B_z \\ \hat{\mu}_{1\pm 1} &= \hat{\mu}_{\pm 1} = \frac{\mp \mu_N g_I}{\sqrt{2}} I_{\pm} & B_{\pm 1} &= \frac{\mp I}{\sqrt{2}} (B_x \pm i B_y) \\ \text{oder } \vec{\mu} &= \mu_N g_I \vec{I} \end{aligned}$$

Hierbei ist $g_I = \frac{1}{I} \langle II | L_z + 2 S_z | II \rangle$ der Landè'sche Kern-g-Faktor und $\mu_N = \frac{e \hbar}{2 m_p} = 5.05 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$ das Bohrsche Kernmagneton ($m_p = \text{Protonenmasse}$). Man verwendet oft auch das kerngyromagnetische Verhältnis $\gamma_I = \frac{\mu_N g_I}{\hbar}$.

Legt man die Quantisierungsachse in Richtung des B -Feldes, so erhält man:

$$\hat{H}_D = - \mu_N g_I B_z I_z = - \hbar \gamma_I B_z I_z \quad \{34\}$$

Somit ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie:

$$(W^{magn})_{I m} = \langle I m | - \mu_z B_z | I m \rangle = - \gamma_I B_z \langle I m | I_z | I m \rangle = - \gamma_I B_z \hbar m = - g \mu_N m B_z \quad \{35\}$$

Verwendet man das magnetische Hyperfeinfeld B_z^{hf} an Stelle von B_z , so ist dies Gleichung {13}, Seite 16.