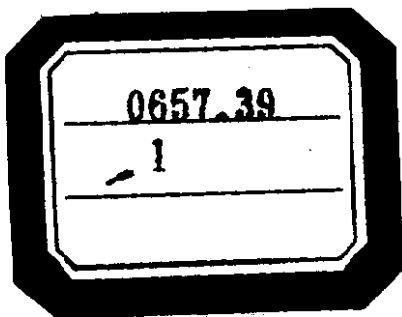


表面层穆斯堡尔研究

〔俄〕Г. И. 别洛泽尔斯基

原子能出版社



1704146

表面层穆斯堡尔研究

[俄]Г.Н. 别洛泽尔斯基 著

夏元复 许裕生 译
黄润生 李发伸

July 148/29



原子能出版社



B1317439

内 容 简 介

固体表面的研究是固体科学中最重要的课题之一。穆斯堡尔谱学在表面科学的基础研究和应用研究方面有着广泛的应用。本书是阐述这一研究领域的理论和实际应用的著名专著,对核固体物理学研究,以及对使用现代物理方法从事研究的广大科技工作者极有参考价值。

图字 01—95—721

图书在版编目(CIP)数据

表面层穆斯堡尔研究/(俄)别洛泽尔斯基(Белозерский, T. H.)著;夏元复等译.-北京:原子能出版社,1996.4

ISBN 7-5022-1438-0

I. 表… I. ①别… ②夏… III. 穆斯堡尔谱法-表面层-研究 IV. 0657.39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 21255 号

表面层穆斯堡尔研究

夏元复等译

· ©原子能出版社,1996

原子能出版社出版发行

责任编辑 张佩文

社址:北京市海淀区阜成路 43 号邮政编码:100037

北京昌平兴华印刷厂印刷 新华书店经销

开本 850×1168 mm1/32 印张 13.875 字数 360 千字

1996 年 5 月北京第 1 版 1996 年 5 月北京第 1 次印刷

印数:1—500

定价:16.80 元

前 言

固体表面的研究是固体科学中最重要的课题之一。该研究的一个要点在于发展能够在广泛的组成范围、宽广的气体压力范围、不同的温度,以及在实用条件下研究固体的方法。感兴趣的样品的表面可以为任意形状。重要的是,不同的科学技术领域对于表面怎样构成有着不同的观念。譬如,谈到被吸附原子和基体表面相互作用的物理学家所指的表面是真实的几何表面或者是深度小于1nm的表面层。而一位冶金学家感兴趣的表面通常是深度为几十或几百微米的固体层。这就是为什么在一些物理学百科全书中没有给出表面的定义的一个原因。

此处有必要说明:发射穆斯堡尔谱学能用于研究在 1cm^2 上注入 10^{12} 原子,即相应于在 1cm^2 面积上构成一个单原子层的原子数目的百分之一的情况。重要的是,这项技术可以研究深度达几十微米的表层的性质。虽然原子核物理已经发展了许多表面改性的新奇方法(例如注入技术)和有效的核研究方法,而近来穆斯堡尔谱学已经发展成为所研究固体材料深度差别达几个数量级,并能进行分层研究的几个方法之一。

穆斯堡尔谱学在表面科学的基础研究和应用研究方面都有着广泛应用的原因在于两个因素。首先在于穆斯堡尔谱学对核素的绝对选择性,也就是说每个实验中仅仅只记录元素的一种同位素。而且,在不同位置上的该元素的原子给出不同的响应幅度,这个幅度正比于位置的布居。其次在于穆斯堡尔谱学有高的灵敏度,这个灵敏度取决于获得可被测量到的响应所需的共振原子的最低数目。在 ^{57}Fe 透射穆斯堡尔谱学中,在 1cm^2 量级的面积上的1个单原子层可以给出响应。然而,如前所述,在发射穆斯堡尔谱学中可以达到更高的灵敏度。

由穆斯堡尔谱所得的超精细相互作用参数提供关于化学键特

征、关于表面磁性,以及关于从最外层起随深度不同的物性变化方面的有用信息。可以进行定量的相分析并且用这方法来研究在固体中的不同变化,这些变化来自宽广范围内的温度变化和压力变化的外加影响。有时会遇到一些问题,这些问题来自穆斯堡尔源的活性有限,以及来自辐射与物质的相互作用截面比较小。然而,除了所研究的材料必须是固体以外,其它问题均因没有任何实验条件限制而可以补偿。因此,穆斯堡尔谱学可以用于基础研究及应用科技的各个领域,包括对工艺过程的监测。在关于用穆斯堡尔谱学研究固体表面的理论问题和实际问题,及它的应用和发展方面,本书是展示这些题材的首批书籍之一。

这些应用包括在以下领域中作为超精细探针的表面研究:金属和合金的氧化和腐蚀、钝化和保护层;包括退火和淬火,机械处理和化学处理,离子注入和激光处理等金属物理问题;以及近表层结构。本书按作者的科学兴趣和实践经验来选择内容。由于篇幅限制,不可能涉及上述所有课题。应当提到还有其它领域,譬如穆斯堡尔谱学能够极好地用于细微颗粒的研究:超顺磁性,相分析,小于 10nm 的颗粒表面的磁结构;气相对小颗粒性质的影响,这些颗粒与基体材料的相互作用;以及这些研究在工业领域(例如催化)中的重要性。应当指出,对于固体—固体界面或固体—液体界面的原位表征,穆斯堡尔谱学是最好的方法之一。它适用于对各种覆层下以及不同工艺下的表面作原位研究,适用于研究表面磁性和气相对表层性质的影响,以及适用于研究在取向单晶的表面上外延生长的单原子层的结构和磁性。

我感谢所有为本书出版提出了有益建议的同事们,特别是俄国的 Р. Н. Кузьмин 教授,Б. С. Павлов 教授,Г. В. Смирнов 教授以及 А. Дозоров 博士,А. Рыжков 博士,В. Г. Семенов 博士;同时感谢梅因茨大学 Ph. Gütlich 教授和 W. Meisel 博士,北卡罗利纳大学穆斯堡尔效应数据中心 J. G. Stevens 教授,荷兰 H. De Waard 教授,英国伯明翰大学 F. Berry 博士。在此我还感谢 А. П. Таранов

对手稿的翻译和许多有益的建议。

我感谢我的妻子 Л. П. Белозерская, 感谢她在翻译、内容准备、手稿打字和重新打字方面给予的不懈的帮助。

中译本前言

我很高兴地得知《表面层穆斯堡尔研究》一书将出版中译本。感谢夏元复教授和中国其他穆斯堡尔谱学专家对我这本书的关注。这本书不仅是为穆斯堡尔谱学领域中的同行们写的,也是为在研究工作中使用现代物理方法的广大科学家和研究生们写的。

很多年来,我感兴趣于用超精细探针研究超细颗粒和金属表面。研究样品的表面可以有任意形状,样品的组成、气压和温度可以在相当宽的范围内变化。这种实验研究需要有在上述条件下研究固体的技术。经多种改型后的穆斯堡尔谱学方法可以研究载持在载体(例如多孔泡沸石、氧化铝或二氧化硅)上的细微颗粒的表面,以及研究覆于金属上的很薄表层。本书总结了我们在这领域各个方面的工作经验。

当然,我们所做的将穆斯堡尔谱学应用于表面的研究以及相应的实验方法并不能包括穆斯堡尔方法的全部。为此,在这本专著中我们试图涉及在此书完成时已经知道的、用于表面研究的所有穆斯堡尔谱学方法学进展。

本书不仅涉及我们做了很多工作的表面研究领域,也介绍穆斯堡尔效应应用的其它领域。首先是应用于催化研究、固体—固体表面和液体—固体表面,应用于团簇、单原子层,以及研究多孔材料内表面上的孤立原子。

这些选择基于作者本人在科学上的兴趣以及在这些领域中的实践经验。因篇幅有限,不能包括上述所有课题。在本书中被讨论的为数众多的科学结果及所用方法使得穆斯堡尔谱学广泛应用于基础研究和表面科学应用研究两方面。作为重要问题的一例,我仅举超细颗粒研究中令人感兴趣的一个问题:要形成一个单独物相,在一个颗粒中必须有多少原子或分子?以及如果要颗粒的性质与体相相同,又必须有多少原子和分子?

本书特别着重于下列问题：由穆斯堡尔谱所得的超精细相互作用参数怎样对表层化学键性质、表层磁性，以及自最外表层起表面性质随深度的变化提供有价值的信息。

作为教授，我愿推荐穆斯堡尔谱学方法作为物理系和化学系四、五年级学生的物理实验课和学生工作实践的内容。在高等教育中，穆斯堡尔方法的显著长处在于：它增进对物理学不同交叉领域（例如，核物理和固体物理、核物理和低温物理）的了解，甚至增进不同科学领域之间的了解，例如物理学和化学、物理学和地质学。穆斯堡尔谱学方法提高了人们将现代物理方法应用于工业需要的意识，从而使得学生们可以看到基础研究的成果怎样用于工业目的。

穆斯堡尔谱学在中国已经达到很高的水平。中国科学家应用穆斯堡尔谱学诸如在超细颗粒和表面研究、注入、磁性和磁性材料、超导性、各种工业应用，以及甚至在环境研究中都取得了成就。在这些领域中我们的中国同行的成功是闻名的。

我感谢促进中译本出版的所有中国同仁。深为赞赏由于他们的努力，穆斯堡尔谱学将在中国更多地用于表面研究，既用于基础研究，也付诸更多的实际应用。

Г. Н. 别洛泽尔斯基

译者的话

表面层的穆斯堡尔研究是当前穆斯堡尔谱学发展的一个重要方面,其中包含了许多理论问题和实际问题。而本书是展示这个题材的著名专著,内容深入丰富。

原书由原苏联原子能出版社于1990年出版,书名为《Мёссбауэровская Спектроскопия—Как Метод Исследования Поверхности》。

本书前言、第一、三章由夏元复译,第二章由许裕生译,第四章由李发伸译,第五章、变量和缩写由黄润生译。全书最后由夏元复集中整理。原子能出版社张佩文为本书的出版付出了大量劳动,我们深表感谢。

译者学识有限,译文错误难免,敬祈读者指正。

译者

1994年8月

目 录

前言

中译本前言

译者的话

第一章 方法的物理原理	(1)
1.1 穆斯堡尔谱学的一般特点	(1)
1.2 穆斯堡尔谱中的超精细相互作用和谐线位置	(5)
1.3 谱线的相对强度	(15)
1.4 实验	(22)
参考文献	(28)
第二章 基于电磁辐射探测的穆斯堡尔谱学	(30)
2.1 穿越物质的辐射	(30)
2.2 低能 γ 量子的散射	(45)
2.3 共振荧光和干涉效应	(51)
2.4 散射 γ 辐射的角度依赖关系	(67)
2.5 穆斯堡尔 γ 量子的散射作为表面研究的方法	(71)
2.6 探测特征 X 射线的散射实验	(91)
2.7 探测 X 射线的背散射穆斯堡尔谱学理论	(96)
2.8 探测 X 和 γ 辐射的背散射穆斯堡尔谱学及其实验情况 ...	(110)
参考文献	(117)
第三章 基于电子探测的穆斯堡尔谱学	(122)
3.1 穆斯堡尔散射后的电子与物质的相互作用	(123)
3.2 基于电子束指数衰减的内转换电子穆斯堡尔谱学理论	(135)
3.3 基于基本的电子相互作用的内转换电子穆斯堡尔谱学理论	(146)
3.4 深度选择内转换电子穆斯堡尔谱学	(160)
3.5 β 谱和深度选择内转换电子穆斯堡尔谱学的权重函数	(172)
3.6 由深度选择内转换电子穆斯堡尔谱学确定近表层结构	(190)

3.7	在内转换电子穆斯堡尔谱学中用正比计数管作为电子探测器	(203)
3.8	用正比计数管的深度选择	(212)
3.9	以穆斯堡尔谱学的表面全反射来分析薄层	(229)
3.10	内转换电子穆斯堡尔谱学中的其它探测方法	(238)
3.11	通道计数器和很低能量电子的探测	(243)
	参考文献	(250)
第四章	穆斯堡尔背散射谱	(262)
4.1	权重函数和再散射	(263)
4.2	散射 γ 辐射的强度估算	(268)
4.3	X 射线和电子的强度估算	(274)
4.4	谱线形状和强度比	(280)
4.5	穆斯堡尔谱的质量	(287)
4.6	穆斯堡尔谱的定量信息	(291)
4.7	逐层分析	(298)
	参考文献	(303)
第五章	表面层分析的实用情况	(307)
5.1	金属和合金的腐蚀研究	(307)
5.2	在金属物理中的应用	(335)
5.3	金属的离子注入和激光处理	(351)
5.4	表层自旋织构的研究	(369)
5.5	其它应用	(382)
	参考文献	(393)
	变量和缩写	(411)

第一章

方法的物理原理

穆斯堡尔效应涉及的是在固相中原子核的 γ 辐射的发射和散射^①。它利用的是这种可能性：被发射或吸收的 γ 量子的能量精确地等于核跃迁能量 E_0 ，体系状态保持不变。因此穆斯堡尔源的 γ 能谱 $J(E)$ 是谱线 $J_R(E)$ 和 $J_M(E)$ 的相加，其中 $J_R(E)$ 由于反冲效应而移位，并因多普勒效应而被加宽； $J_M(E)$ 的能量中心精确等于跃迁能量，半宽度接近自然宽度 Γ_{nat} 。当源和所研究的样品处于固态， $J_M(E)$ 部分谱线特别重要和起到最显著作用。很多介绍穆斯堡尔谱学的书籍进一步给出了详细的基本原理和方法^[1.1~1.6]。

本章的目的是使非穆斯堡尔谱学专业人员熟悉穆斯堡尔方法的基本概念。希望这些资料使读者足以了解穆斯堡尔谱学在表面层研究中的应用。

1.1 穆斯堡尔谱学的一般特点

无反冲 γ 量子的发射几率 f 和吸收几率 f' 以及 f 和 f' 与温度的依赖关系取决于 γ 量子能量，原子核质量，晶格振动和样品的其它性质。测定 f 可以研究原子振动或力常数。

为了从实验数据得到固体中原子化学键的信息，需要有一个明确的理论关系将实验 f (或 f')值与声子谱和晶体的力常数联系起来。遗憾的是这个看来比较简单的处理有一系列的问题，首先是

^① 这里仅考虑共振散射。如果假定散射过程各向同性，可以忽略“向前的”再散射几率。在这意义上，任何散射事件都造成经很好准直的入射束流 γ 量子消失。这个入射束流消失过程通常称为“吸收”。因此从物理上，虽然有时说吸收，但只需要说散射。

由于对实际感兴趣的固体的声子谱的数据不足。所以,最好地发展穆斯堡尔效应几率的更普遍的方法是使用时间—空间关联函数。

系统由本征能量 $\mathcal{E}_n$ 的状态 ψ_n 到能量 $\mathcal{E}_{n_0}$ 的状态 ψ_{n_0} , 其中一个原子从激态 e 跃迁到基态 g 共振发射一个波矢量 k 的 γ 量子的几率可以写作

$$W(E, \psi_n) = \sum_n \frac{|\langle g\psi_{n_0} | H | e\psi_n k \rangle|^2}{|E - E_0 - (\mathcal{E}_{n_0} - \mathcal{E}_n) + \frac{i\Gamma}{2}|^2} \quad (1.1)$$

其中 H 是描述 γ 射线和上述原子核相互作用的能量算符, E_0 和 Γ 分别是激态的能量和半高宽。

因为相比原子核相互作用, 固体中原子相互作用很弱, 原子间的相互作用只影响原子核或原子质量中心的运动, 并不影响原子核中核子的运动。于是算符 H 的矩阵元 M 可以表达为两个因子的乘积:

$$M = \langle \psi_{n_0} | \exp(ikr) | \psi_n \rangle \langle g | a | e \rangle \quad (1.2)$$

其中 r 为矢径, 表征原子核的位置。

对于晶格的任何改变, 原子核矩阵元 $\langle g | a | e \rangle$ 是公有项, 可以分离出来。这个矩阵元决定了发射的(或被吸收的)辐射与角度有关的性质以及谱线超精细组份的相对强度。式(1.2)中的第一项描述了由 γ 量子向晶格的动量转移以及声子谱的变化。此项决定了 f 和 f' 值以及它们与角度的依赖关系。对立方晶体, 可以假定原子间的力是谐性的, 从而有

$$f = \exp[-k^2 \overline{x^2}] \quad (1.3)$$

式中 $\overline{x^2}$ 是温度 T 时穆斯堡尔原子离开其平衡位置的均方位移。

最广泛使用的是德拜模型, 它被假定与晶格对称性以及单位晶胞中的原子数无关。于是, 由 f 测量值可以计算有效特征温度, 并与用诸如 X 射线分析或比热测定方法所得的材料特征温度相比较。

据德拜模型, 穆斯堡尔效应几率可以写成

$$f = \exp \left[-\frac{6E_R}{k\Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \int_0^{\Theta/T} \left[\frac{1}{(e^t - 1)} + \frac{1}{2} \right] t dt \right] \quad (1.4)$$

其中 $E_R = E_0^2/2Mc^2$ 是传递给质量 M 的孤立原子核的反冲能, c 是光速, Θ 是晶体的德拜温度, k 是波尔兹曼常数。对于很低和很高温度(相比 Θ), 表达式(1.4)可以写成:

$$f = \exp \left[-\frac{3E_R}{2k\Theta} \right] \quad (\text{对 } T \ll \Theta) \quad (1.5)$$

$$f = \exp \left[-\frac{6E_R T}{k\Theta^2} \right] \quad (\text{对 } T > \Theta) \quad (1.6)$$

它们能进一步简化特征温度的确定。

已经表明, 当一个晶胞中有几种原子, 德拜模型不适用, 此时除三种声频支, 还出现光频支。如果由更多的光频支决定晶格中穆斯堡尔原子的振动模式, 穆斯堡尔效应的几率更高。通常, 轻原子以光频支振动。在光频支中重原子的振动幅度取决于这些原子在晶格中的相互作用类型, 只有当重原子之间相互作用强时它们的振动幅度才值得注意。

将共振原子加入到各种化合物中, 将扩展能观测到穆斯堡尔效应的固体的种类, 甚至进一步发展穆斯堡尔方法的手段。遗憾的是相比于通常的穆斯堡尔效应, 这时理论处理更为复杂。在这种情况下混合物原子的振动情况是首要的。同时这些振动引起的平移对称性消失, 使理论处理变得更为复杂。

物相中穆斯堡尔同位素原子由其 f 和 f' 值表征。对于定量相分析这些都是所需的重要参量。实验上证明, 甚至在室温下, 有些同位素的 f 值可以超过 0.5, 这意味着发射的 γ 量子一半以上是无反冲的, 其能量等于核跃迁能量。在所研究的样品中这些量子具有共振相互作用。

遗憾的是现在并没有关于 f 值的满意的数据汇编, 虽然有大量数据包含在“Mössbauer Effect Data Index”年度文献汇编中, 它来自 1976 年前的有关文献, 以及包含在近年的“Mössbauer Effect Data and Reference Journal”月刊中。在使用以穆斯堡尔谱学进行

定量相分析的结果方面,应当特别注意在分析中所用 f 值数据的正确性。

至今没有考虑声子激发随原子核反冲动量相对于晶轴的方向的变化。对薄晶体,当观察到强各向异性时特别必需考虑这点。对一些无织构多晶样品,探测到的 f' 的各向异性因子被称为 Goldanskii-Karyagin 效应。由此可得固体的有用信息,如表层结构和织构。

穆斯堡尔谱学在各领域中的定性和定量分析基于便于观察超精细相互作用。由穆斯堡尔谱得到的信息可以与能研究超精细相互作用的其它方法相关联,这些方法如核磁共振(NMR),电子顺磁共振(EPR),电子和原子核双共振(ENDOR),受扰角关联(PAC),核取向(NO)以及中子散射。然而,穆斯堡尔谱学常常显示出在实验上较简便、更直观,是研究应用问题的一个有效方法。无论对固体的微观和宏观性质,穆斯堡尔核都是提供信息的理想侦察者。被这些核发射或散射的 γ 射线谱是超精细相互作用信息的来源。

此前,测量 γ 射线能量的不精确度 $\Delta E \gg \Gamma_{\text{nat}}$ 。然而,自从报道了 γ 射线经典共振散射的第一个研究工作,以及自从改进了晶体衍射谱仪,已可以大大增加能量分辨本领 $R \sim \Delta E/E$,虽然 R 仍较 Γ_{nat}/E 高几个量级。由这样的 γ 谱学不能充分地给出核能级的数据,类似于光谱学不能充分得到电子结构的数据。因为超精细相互作用能量和 Γ_{nat} 在同一量级,通过测定 γ 射线能量直接研究超精细相互作用是完全不可能的。

R. L. Mössbauer 的发现使得可以直接测定超精细相互作用。在本章中将概述穆斯堡尔谱学的一般概念,以叙述这个方法及其各种应用。在穆斯堡尔谱学中,能量分辨本领取决于自然线宽,对 ^{57}Fe , Γ_{nat} 等于 $4.8 \times 10^{-9} \text{eV}$ 。实验方法可以以误差小于 $0.1\Gamma_{\text{nat}}$ 的精度测量谱线位置的变化。

1.2 穆斯堡尔谱中的超精细相互作用和谱线位置

一个原子核的能量,以及任何电荷和电流系统的能量,由于与外加电磁场相互作用而将发生变化。用经典电动力学,这个能量的改变量 E' 可用多极矩级数描述如下:

$$E' = q\varphi_0 - \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 - \frac{1}{6} \sum_{i,k=1}^3 Q_{ik} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 - \dots, \quad (1.7)$$

其中 $\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{H}$ 分别是电场强度和磁场强度, φ 是静电势, $q = eZ$ 是核电荷, $\mathbf{p}$ 和 $\boldsymbol{\mu}$ 分别是电偶极矩和磁偶极矩矢量, Q_{ik} 是电四极矩张量。下标“0”表示是在原子核中心的量。可以忽略更高级次矩。当满足下列条件下,上式是正确的:(1)核子的速度比光速小得多;(2)在原子核范围内,外场的变化小,即可以忽略超精细反常;(3)外场没有明显改变原子核的电荷分布和电流分布。因为原子核没有电偶极矩,式(1.6)的第二项为零,在外加电磁场中原子核的能量取决于核因子($q, \boldsymbol{\mu}, Q_{ik}$)和电子因子 $\left(\varphi_0, \mathbf{H}_0, \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_k} \right)$ 的乘积。在固体物理和在应用领域中,假定核因子已知。

经典处理不足以得到核能级的位置,相应跃迁的相对强度,以及所发射的辐射的角度关系,从而需要量子力学处理方法。如式(1.7)所见,描述原子核和有效场相互作用的哈密顿函数 $\mathcal{H}$ 可以表示为以下两个哈密顿函数之和:描述原子核和电子相互作用的 $\mathcal{H}_Q$ 和描述原子核与磁场相互作用的 $\mathcal{H}_M$ 。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M \quad (1.8)$$

静电相互作用的哈密顿函数为

$$\mathcal{H}_Q = e \sum_{p=1}^Z \varphi(r_p) \quad (1.9)$$

其中 r_p 是第 p 个质子的矢径, $\varphi(r_p)$ 是第 p 个质子附近的电位,式中对所有质子求和, $p = 1, 2, \dots, Z$ 。坐标系这样选择:坐标原点位于原子核中心,坐标轴 x^i ($i = 1, 2, 3; x^1 \equiv x, x^2 \equiv y, x^3 \equiv z$) 的指向沿着作用于原子核的电场梯度(EFG)张量的主轴。因为在原子核内

的外加电磁场势不会显著变化,将式(1.9)按多极级次展开可以写出

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_Q = & \sum_{p=1}^Z \varphi_p(0) + e \sum_{p=1}^Z \sum_{i=1}^3 \left[\frac{\partial \varphi_p}{\partial x_p^i} \right]_0 x_p^i + \\ & \frac{1}{2} e \sum_{p=1}^Z \sum_{i,k=1}^3 \left[\frac{\partial^2 \varphi_p}{\partial x_p^i \partial x_p^k} \right]_0 x_p^i x_p^k + \dots\end{aligned}\quad (1.10)$$

其中 $\varphi_p(0)$ 是由第 p 个质子引起的在原子核中心处的电势。式(1.10)中第一项是对所有原子核能级产生相等的能量的移动,可以略去。第二项描述电偶极相互作用,等于零,因为对确定宇称的状态,原子核没有电偶极矩。

正是第三项决定了实验上观察到的原子核和外电场相互作用引起的核能级能量的变化。为了分析实验数据,常用的方法是,在式(1.10)右端同类项相加相消,结果得到

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_Q = & \frac{e}{6} \sum_{p=1}^Z \sum_{i,k=1}^3 r_p^2 \left[\frac{\partial^2 \varphi_p}{\partial x_p^i \partial x_p^k} \right]_0 \delta_{ik} + \\ & \frac{e}{6} \sum_{p=1}^Z \sum_{i,k=1}^3 (3x_p^i x_p^k - r_p^2 \delta_{ik}) \left[\frac{\partial^2 \varphi_p}{\partial x_p^i \partial x_p^k} \right]_0\end{aligned}$$

式中 $r_p^2 = \sum_{i=1}^3 (x_p^i)^2$ 。据以下事实:静电势 φ 满足泊松方程 $\nabla^2 \varphi = 4\pi\rho_e$, 以及 $\rho_e = -e|\psi(0)|^2$ 是在原子核处($r=0$ 处)的电荷密度,并引入核偶极矩张量 $Q_{ik} = \sum_{p=1}^Z (3x_p^i x_p^k - r_p^2 \delta_{ik})$ 以及电场梯度(EFG)张量 $\varphi_{ik} = (\partial^2 \varphi_p / \partial x_p^i \partial x_p^k)_0$, 可以将式(1.10)重写为

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_Q = & \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_Q \\ = & -\frac{2\pi}{3} e^2 \sum_{p=1}^Z r_p^2 |\psi(0)|^2 + \frac{e}{6} \sum_{i,k=1}^3 \varphi_{ik} Q_{ik}\end{aligned}\quad (1.11)$$

对于基态 g 和激发态 e , 这里考虑原子核是一个具有均方半径 $\overline{r^2} = \sum_{p=1}^Z \overline{r_p^2} / Z$ 的球。通常 $\overline{r_g^2} \neq \overline{r_e^2}$, 并且,核电荷在球内均匀分布。于是原子核与电场的相互作用可以表示为相应哈密顿函数 $\mathcal{H}_s$ 和 $\mathcal{H}_Q$ 。