

**Experimentální metody pro vývoj technologií
udržitelné energetiky
NFPL219**

J. Kohout, T. Kmječ

Literaaura

- 1. *P. Gütlich, E. Bill, A.X. Trautwein*: Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011
- 2. *T. Kmječ, J. Kohout, M. Dopita, M. Veverka and J. Kuriplach*, Mössbauer Spectroscopy of Triphylite (LiFePO_4) at Low Temperatures, *Condens. Matter* 2019, 4, 86
- 3. *Jiajun Wang and Xueliang Sun*, Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 5163, DOI: 10.1039/c1ee01263k
- 4. *A.S. Andersson et al.*, Lithium extraction / insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study, *Solid State Ionics* 130 (2000) 41–52
- 5. *Wuliang Gongyan, Lingmeng Li, Haisheng Fang.*, Dehydration of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for the Synthesis of LiFePO_4/C : Effect of Dehydration Temperature, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 2498 – 2508, doi: 10.20964/2018.03.72

Osnova

- **1. LiFePO₄ baterie (akumulátor)**

Konstrukce akumulátoru, nabíjení a vybíjení akumulátoru, katoda, anoda, separátor, elektrolyt, systém řízení baterie (BMS).

- **2. Atomová jádra**

Jaderné momenty - magnetický a elektrický. Jaderné přechody. Zákony zachování. Výběrová pravidla.

- **3. Podstata Mössbauerova jevu.**

Bezodrazová, rezonanční absorpce a emise gamma - záření. Excitace a deexcitace jádra.

- **4. Hyperjemné interakce a intenzita čar.**

Isomerní posuv. Kvadrupolové štěpení. Jaderné Zeemanovo štěpení.

- **5. Experimentální technika.**

Zdroje záření (zejména pro studium ⁵⁷Fe). Detektory. Rychlostní a amplitudové spektrum.

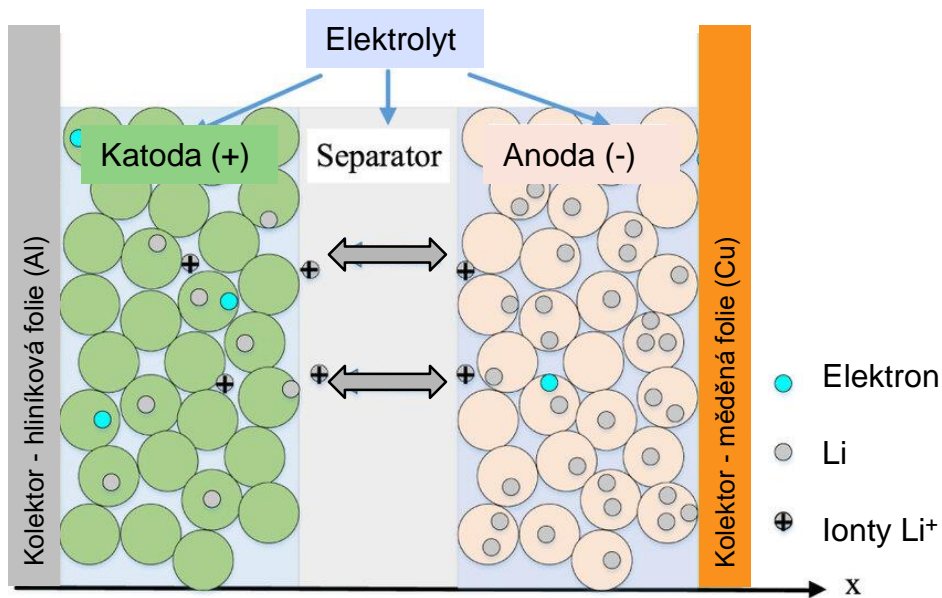
- **6. Zpracování spekter.**

Rozklad na složky, fitování, parametry spektra. Magneticky neuspořádané a uspořádané materiály.

LiFePO₄ baterie (akumulátor)

- Hrozby vyplývající z omezeného skladování ropy a globálního oteplování nás donutily hledat alternativní systémy skladování a přeměny energie. Kromě toho rychlé tempo a pokrok techniky přenosné elektroniky a elektrických vozidel vyžaduje výkonný systém skladování energie s vysokou hustotou energie, s vysokou bezpečností a také s nízkými náklady.
- Ve srovnání s jinými katodovými materiály přitahuje LiFePO₄ olivínového typu rozsáhlou pozornost pro svou vysokou teoretickou kapacitu, přijatelnost pro životní prostředí a nízkou cenu, zejména vynikající tepelnou stabilitu a bezpečnost. Hlavní nevýhodou je vnitřní špatná vodivost, která je v současné době překonána potažením krystalitů LiFePO₄ vodivým uhlíkem.

LiFePO₄ baterie (akumulátor)



Katoda Li_xFePO_4 : LiFePO_4 (trifilit), fosforečnan lithno-železnatý, FePO_4 (heterozit), fosforečnan železitý

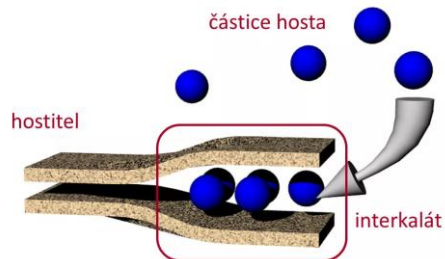
Anoda: typicky grafit Li_xC_6 , který má vysokou schopnost interkalovat ionty lithia

Elektrolyt: obecně se skládá ze solí lithia a organických nehořlavých rozpouštědel. Elektrolyt usnadňuje tok iontů lithia mezi dvěma elektrodami baterie

Polymerový separátor: odděluje kladné a záporné elektrody, mohou jím procházet kladně nabitě ionty lithia, ale nikoli elektrony

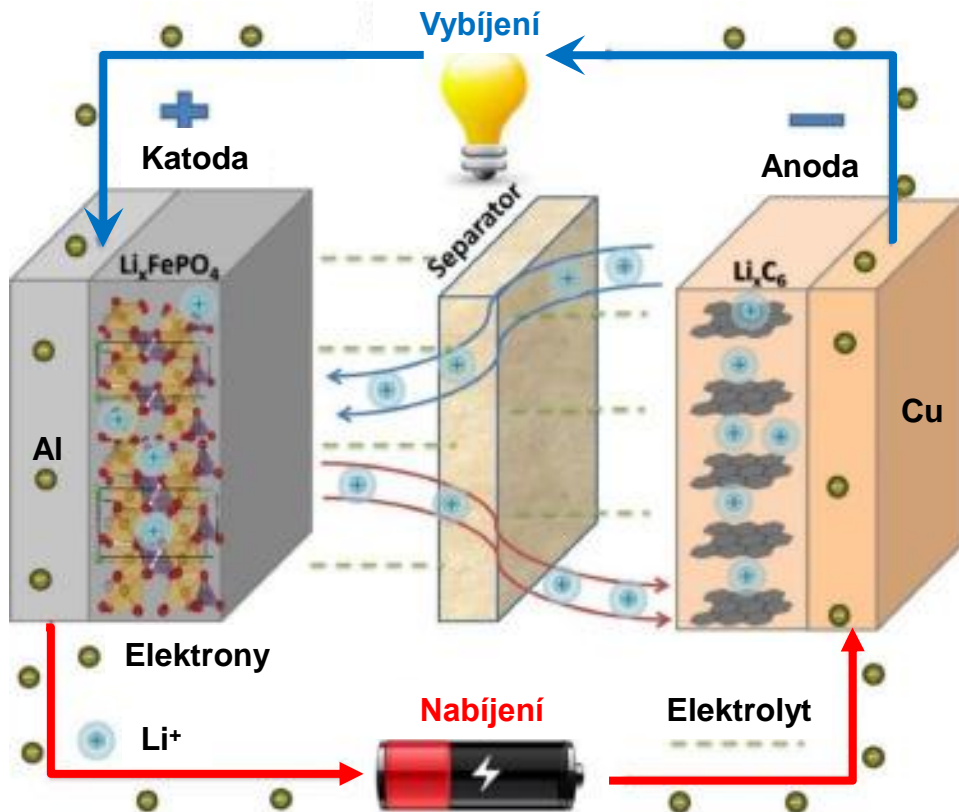
Výhody:

- vysoká tepelná stabilita LiFePO₄ baterií, nízké riziko požáru a exploze
- dlouhá životnost cyklu, tisíce cyklů nabití a vybití s minimálním snížením kapacity
- Ekologická přívětivost, neobsahují škodlivé těžké kovy, jako je např. olovo, kobalt a nikl (udržitelné skladování energie)



Interkalace: označuje proces, ve kterém je molekula nebo iont (host) umístěn do hostitelské mřížky.

LiFePO₄ baterie – nabíjení, vybíjení

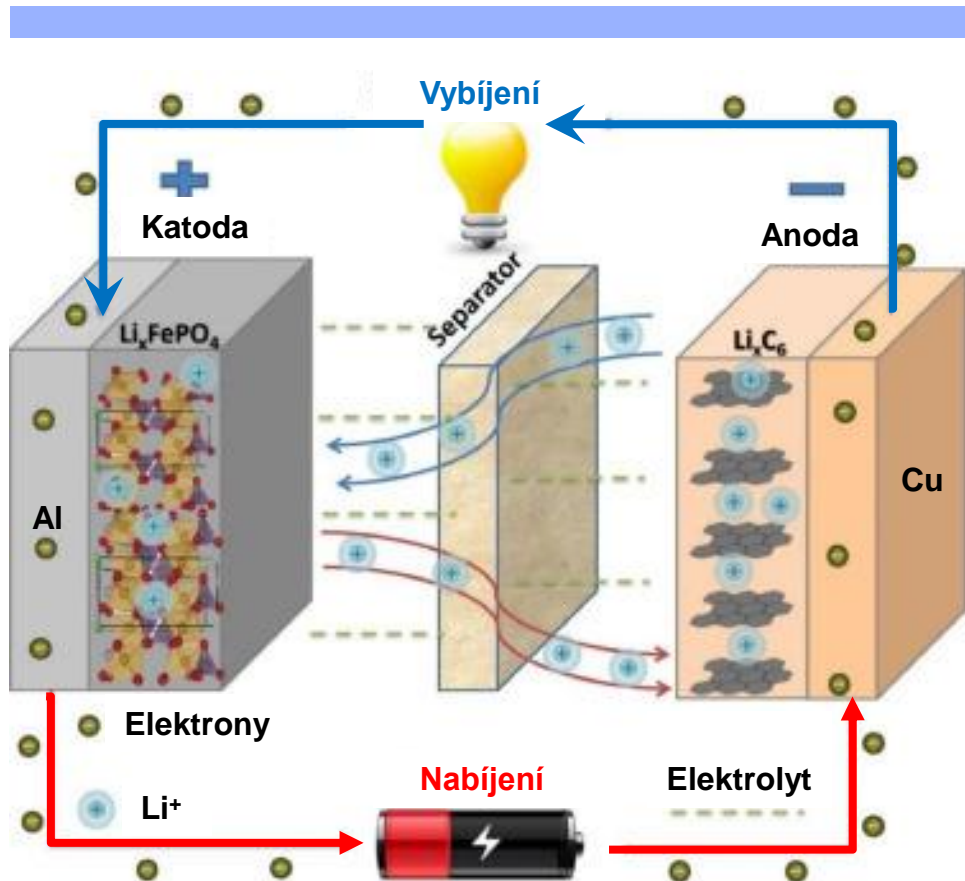


Když se baterie nabíjí, ionty lithia migrují z krystalitů fosforečnanu lithno-železnatého (Li_xFePO₄) na povrch, potom působením síly elektrického pole vstoupí do elektrolytu a projdou polymerovým separátorem. Poté migrují elektrolytem na povrch krystalitů grafitu a nakonec interkalují do grafitové mřížky.

Současně elektrony proudí z Li_xFePO₄ přes vodivou vrstvu (typicky uhlík) do hliníkového fóliového kolektoru kladné elektrody. Potom elektrony proudí z kladného pólu baterie vnějším obvodem přes nabíječku do měděného fóliového kolektoru záporné elektrody kde se dostávají na grafitovou anodu, takže náboj záporné elektrody dosáhne rovnováhy. Poté, co jsou ionty lithia deinterkalovány z fosforečnanu lithno-železnatého, přeměňuje se materiál katody na fosforečnan železitý FePO₄.



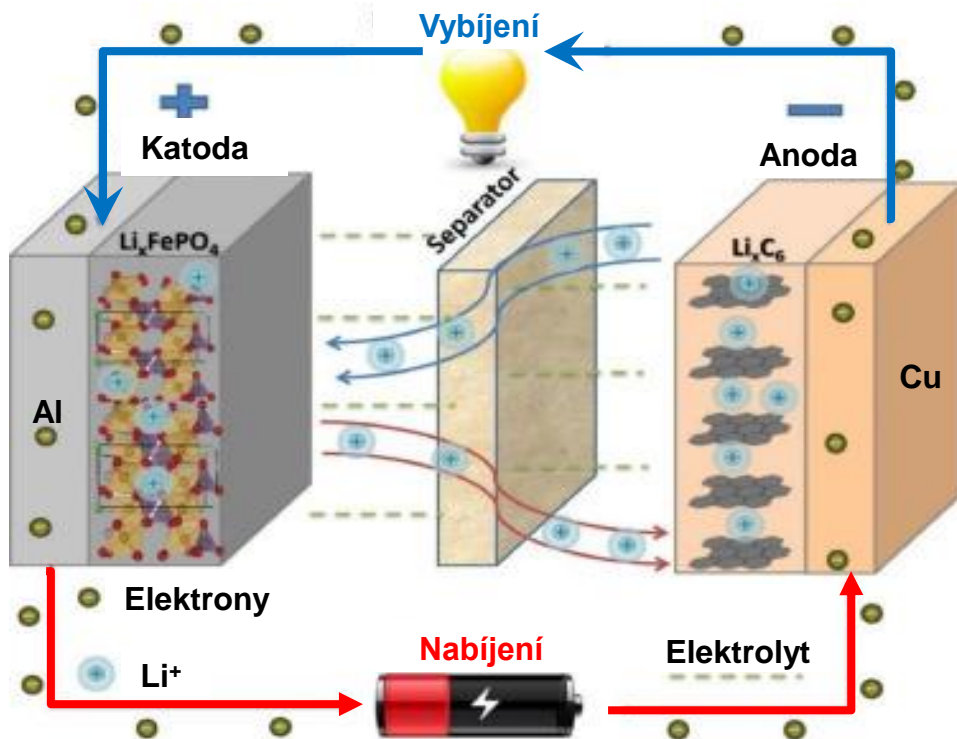
LiFePO₄ baterie – nabíjení, vybíjení



Když se baterie vybíjí, lithiové ionty jsou deinterkalovány z grafitových krystalitů, vstupují do elektrolytu a přes polymerový separátor migrují elektrolytem na povrch krystalitů fosforečnanu železitého (FePO₄). Současně elektrony proudí z uhlíkové anody do měděného fóliového kolektoru záporné elektrody. Potom elektrony dále proudí ze záporného pólu baterie vnějším obvodem přes zátěž do hliníkového fóliového kolektoru kladné elektrody a přes vodivou vrstvu C₆(uhlík) se dostávají na katodu z fosforečnanu železitého, kde vyrovnávají náboj na kladné elektrodě. Poté, co jsou ionty lithia interkalovány do krystalu fosforečnanu železitého (FePO₄), přeměňuje se fosforečnan železitý zpět na fosforečnan lithno-železnatý (Li_xFePO₄).



LiFePO₄ baterie – nabíjení, vybíjení



Jedno vybití z 100% na 0% - 1 cyklus.
Deset vybití z 100% na 90% - 1 cyklus.
Samovybití: ≤ 2 %/měsíc (25 °C)

K nabíjení je třeba využít nabíječky určené pro LiFePO₄ baterie, které zohledňují **specifický nabíjecí režim** (1. fáze konstantní proud, 2. fáze konstantní napětí).

Maximální napětí nabití = 3,65 V

Pracovní napětí = 3,0 ~ 3,2 V

Napětí vybité baterie = 2,8 V

Objemová hustota energie = 220 Wh/L

Gravimetrická hustota energie > 90 Wh/kg

Hloubka vybití DOD (Depth of Discharge):

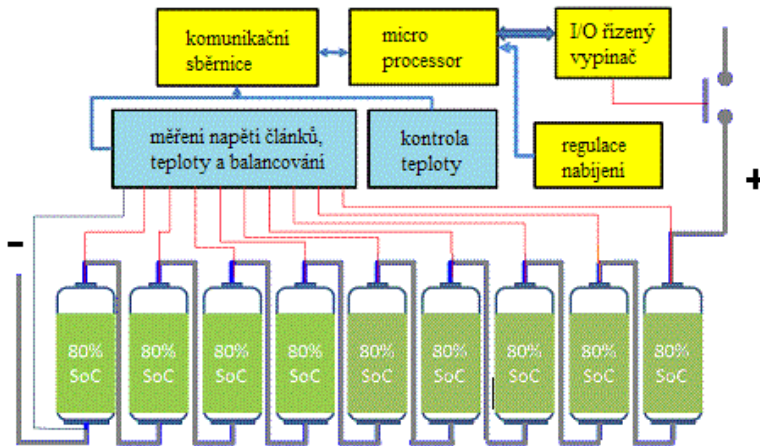
Hloubka vybití je poměr kapacity využité během vybíjení a hodnotou zaručené kapacity.

Definice cyklu C: Jeden cyklus představuje použití celkové kapacity baterie, bez ohledu na to, zda k němu došlo během jednoho vybití nebo několika částečných vybití.

Při 100% **DOD** je životnost (počet cyklů na 80% původní kapacity) = 2 000–7 000

Při 90% **DOD** je životnost > 10 000

LiFePO₄ baterie – BMS



System řízení baterie BMS (Battery Management Systems)

BMS zajišťuje rychlé nabíjení a ochranu před přehříváním, nadměrným vybitím nebo zkratem.

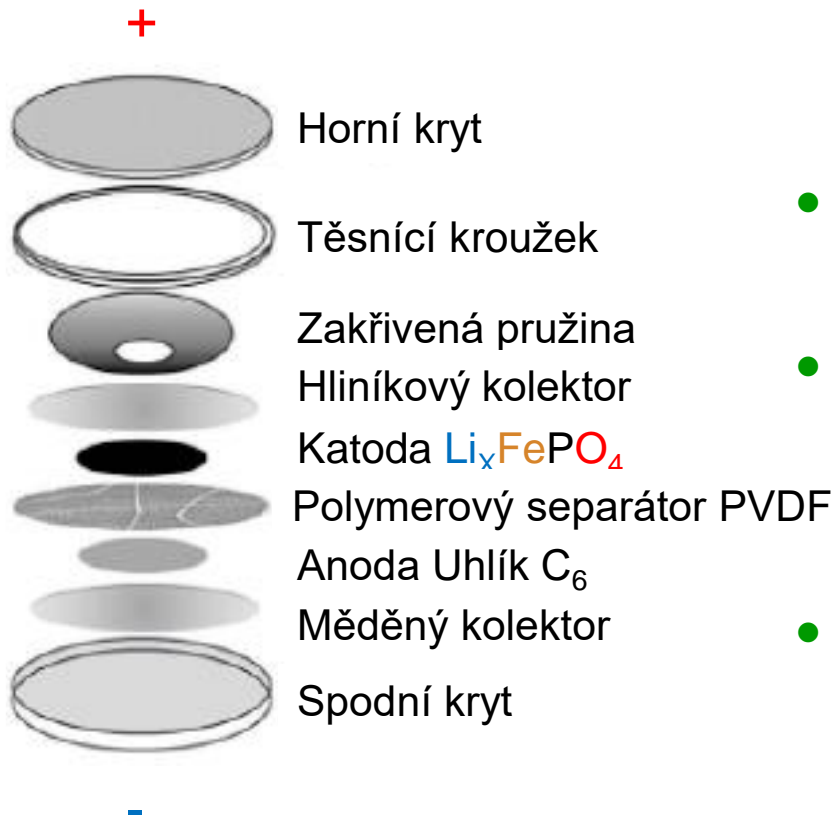
Drobná elektronika – BMS je subsystém některé aplikace, jeho úlohou je pouze ochrana baterie proti jinému než bezpečnému provozu. Měří se napětí baterie - ochrana proti hlubokému vybití baterie.

Velké baterie, bateriová úložiště - Konstrukční uspořádání BSM do samostatné řídicí jednotky, zejména u aplikací kladoucích vysoké požadavky na bezpečnost. BSM měří dodávaný (odebíraný) proud, reguluje nabíjení (vybití), kontroluje teploty, měří napětí jednotlivých baterií, a balancuje jejich nabití (jednotlivé baterie se udržují stejně nabitě)

Baterie LiFePO₄ Pylontech US5000 48V 4,8kWh



LiFePO₄ baterie – Struktura článku



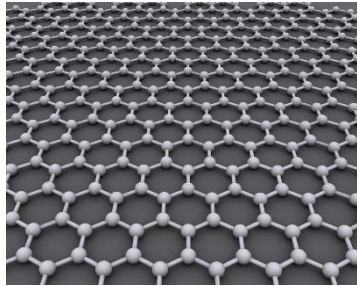
- Horní strana lithium-iontového článku (baterie) je tvořena krytem z nerezové oceli. Pod ní je těsnící kroužek se zakřivenou pružinou, která tlačí na distanční podložku s hliníkovým kolektorem.
- Následuje kladná elektroda složená z Li_xFePO₄ olivínové struktury, která je spojena s kladnou elektrodou baterie přes hliníkovou fólii.
- Následuje polymerový separátor, který odděluje kladné a záporné elektrody, mohou jím procházet ionty lithia, ale nikoli elektrony. Pod separátorem je anoda baterie složená z uhlíku (grafitu), která je se zápornou elektrodou baterie spojena měděnou fólií.
- Vnitřek baterie mezi hliníkovým a měděným kolektorem je naplněn elektrolytem. Spodní strana lithium-iontová baterie je opět tvořena krytem z nerezové oceli.
- Celá baterie je tedy hermeticky uzavřena kovovým pouzdrem.

LiFePO₄ baterie - Anoda

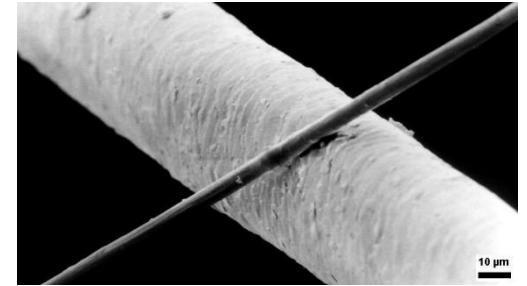
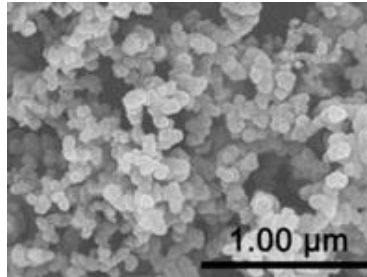
Grafit (tuha)



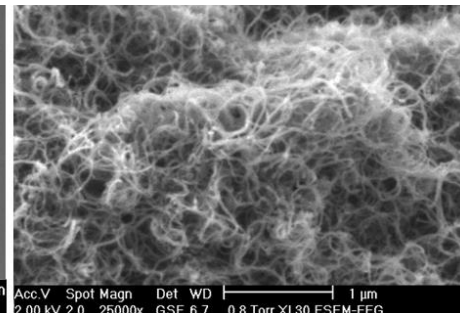
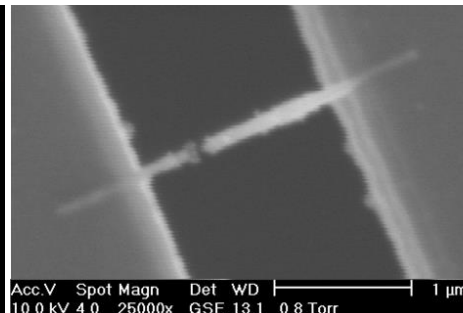
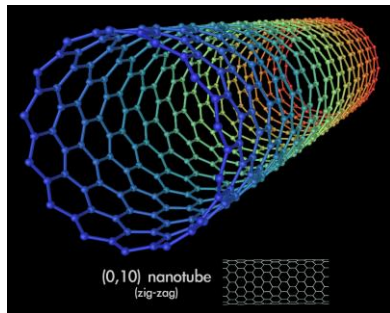
Grafén



Nanočástice (Ø 20-100 nm) Uhlíková vlákna (Ø 50-200 nm)



Uhlíkové nanotrubičky (Ø 0,6 - 2 nm jednotěnné, Ø 7-10 víceštěnné)

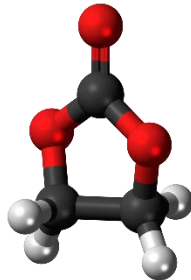
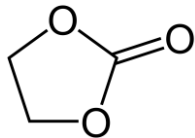


LiFePO₄ baterie - Elektrolyt

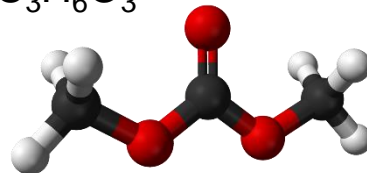
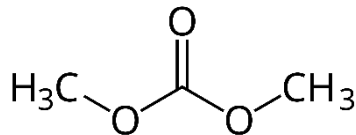
- **Elektrolyty** jsou roztoky nebo taveniny, které vedou elektrický proud. Vznikají obvykle rozpuštěním iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech. V elektrolytech nepřenášejí proud elektrony jako u kovů, ale ionty. Ionty jsou proti elektronům větší, jejich pohyblivost je menší, takže vodivost je u elektrolytů nižší než u kovů.
- Krystalické iontové sloučeniny – soli rovněž mohou vést elektrický proud, a to přenosem iontů například přes vakance (neobsazené uzly) jejich krystalové mřížky. Takové materiály (obvykle tuhé) se nazývají **tuhé elektrolyty**.

- **Elektrolyty používané pro LiFePO₄ :**

- EC- Ethylenkarbonát C₃H₄O₃



- DMC- Dimethylkarbonát C₃H₆O₃



EC-DMC 1-1 LiClO₄ 1Mol

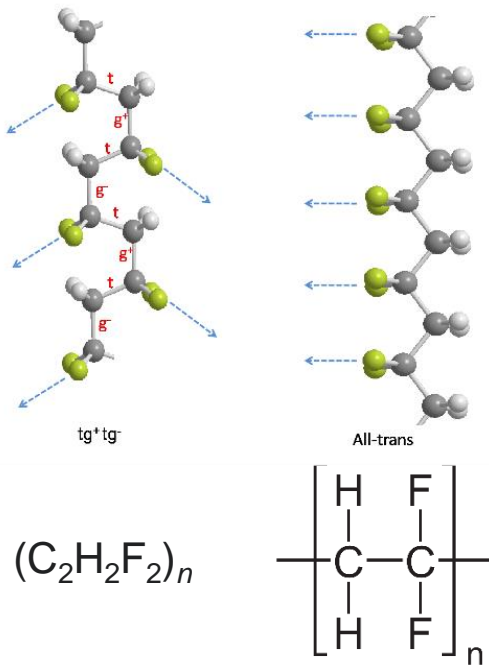
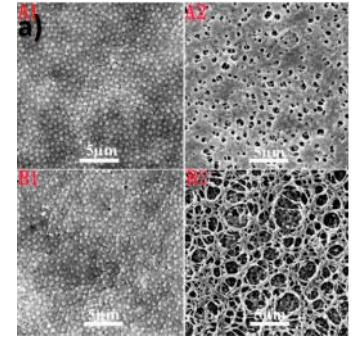
EC-DMC 2-1 LiBF₄ 1Mol

LiClO₄ - Chloristan lithný, elektrolytová sůl

LiBF₄ - Tetrafluoroborát lithný, elektrolytová sůl

Name	Cas	Short	Formula
Ethylene carbonate	96-49-1	EC	C ₃ H ₄ O ₃
Propylene carbonate	108-32-7	PC	C ₄ H ₆ O ₃
Dimethyl carbonate	616-38-6	DMC	C ₃ H ₆ O ₃
Diethyl carbonate	105-58-8	DEC	C ₅ H ₁₀ O ₃
Ethyl methyl carbonate	623-53-0	EMC	C ₄ H ₈ O ₃
Lithium Hexafluorophosphate	21324-40-3	F6LiP	F ₆ LiP
Phosphorus pentafluoride	7647-19-0	PF5	PF ₅
Hydrofluoric acid	7664-39-3	HF	HF

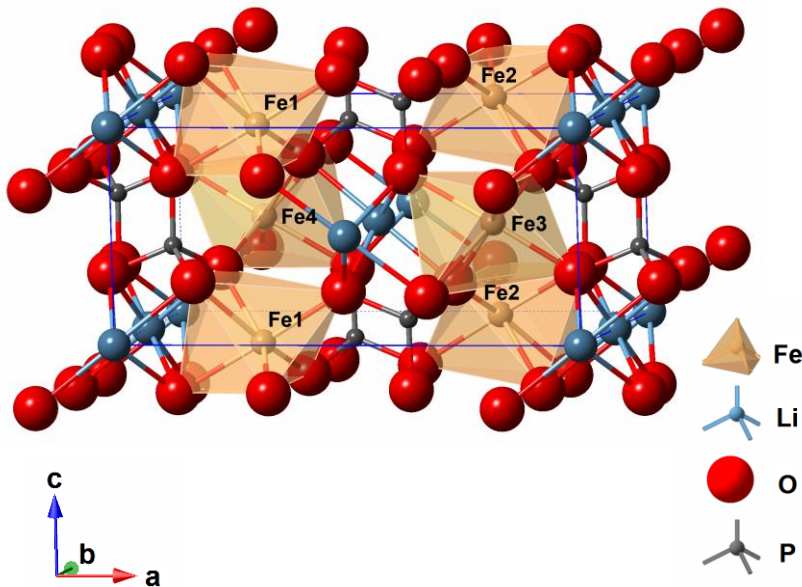
LiFePO₄ baterie – Separátor



- **Separáčnı́ membrána** je základnı́ součastı́ lithı́um-iontovyř baterı́, odděluje anodu a katodu a řı́dí počet a pohyblı́vost lithı́ových iontů.
- Mezi polymernı́ matrice nejčastěji pouřı́vané pro separátory baterı́ patřı́ **polyvinylidendifluorid (PVDF)** a jeho kopolymery, jako je poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) (PVDF-TrFE), nebo poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (PVDF-HFP) a poly(vinylidenfluorid-cochlorotrifluorethylen) (PVDF-CTFE), díky svyř vynikajıcım vlastnostem, jako je vysoká polarizace a mořnost kontroly poréznořti těchto materiálů
- Nejčastěji se dnes pouřı́vává PVDF, protože je chemicky netečnyř vřči vřem složkám pouřı́vaným pro LiFePO₄ baterie a nereaguje tedy s elektrolytem ani s lithı́em.

Polymer	Melting Temp./°C	Degree of Crystallinity/%	Young Modulus/MPa	Dielectric Constant
PVDF	~170	40–60	1500–3000	6–12
PVDF-TrFE	~120	20–30	1600–2200	18
PVDF-HFP	130–140	15–35	500–1000	11
PVDF-CTFE	~165	15–25	155–200	13

LiFePO₄ baterie - Katoda



- V krystalové struktuře LiFePO₄ s prostorovou grupou *Pnma* (No. 62) jsou atomy kyslíku uspořádány v hexagonálním těsném uspořádání. Li a Fe obsazují oktaedrické dutiny, zatímco P zaujímá tetraedrické dutiny. PO₄-tetraedry a FeO₆-oktaedry tvoří prostorovou kostru krystalu.

- *Mřížkové parametry:*

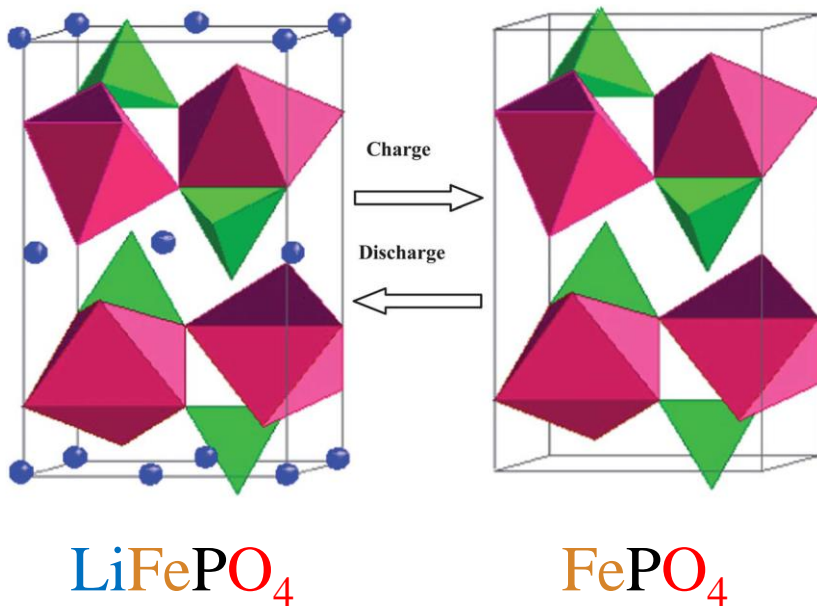
$a=10.3234(3) \text{ \AA}$, $b=6.0045(2) \text{ \AA}$ and $c=4.6915(1) \text{ \AA}$

- *Efektivní iontové poloměry:*

Li^{+(VI)}: 0.76 Å, Na^{+(VI)}: 1.02 Å, Fe^{3+(VI)}: 0.645 Å,
Fe^{2+(VI)}: 0.78 Å, P^{5+(IV)}: 0.17 Å, O^{2-(IV)}: 1.38 Å

- Oktaedry FeO₆ jsou vzájemně spojeny na bc rovině krystalu a oktaedrické struktury LiO₆ ve směru osy b jsou navzájem spojeny do řetízku. 1 oktaedr FeO₆ sdílí hrany se 2 oktaedry LiO₆ a 1 čtyřstěnem PO₄.
- Kvůli diskontinuitě oktaedrické sítě FeO₆ ve sdílení okrajů nelze vytvořit dobrou elektronovou vodivost, zároveň PO₄ tetraedr omezuje objemovou změnu mřížky, která zásadně ovlivňuje deinterkalaci a difúzi iontů Li⁺, což má za následek velmi neefektivní jak elektronovou vodivost, tak iontovou vodivost katodového materiálu LiFePO₄.

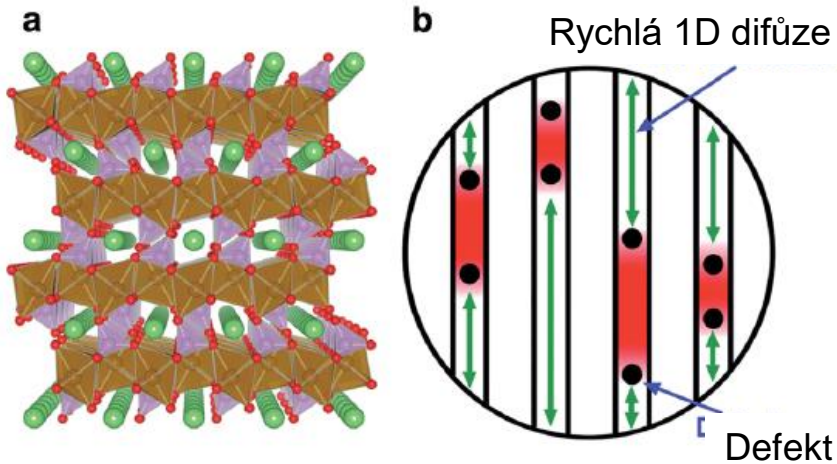
LiFePO₄ baterie - Katoda



- Fosforečnan železitý FePO₄ má stejnou krystalovou strukturu jako LiFePO₄. Atomy kyslíku jsou uspořádány v hexagonálním těsném uspořádání. Fe obsazují oktaedrické dutiny, zatímco P zaujímá tetraedrické dutiny. PO₄-tetraedry a FeO₆-oktaedry tvoří prostorovou kostru krystalu.
- *Mřížkové parametry:*
 $a=9.821(1)$ Å, $b=5.792(1)$ Å and $c=4.788(1)$ Å

- Vzhledem k nízké elektronové a nízké iontové vodivosti má Li_xFePO₄ pomalou kinetiku nabíjení a vybíjení. Pro udržení rychlého nabíjení a vybíjení baterie je nezbytné mít rychlý transport elektronů a lithiových iontů.

LiFePO₄ baterie - Katoda



- **První Fickův zákon:** $j = -D \nabla c$

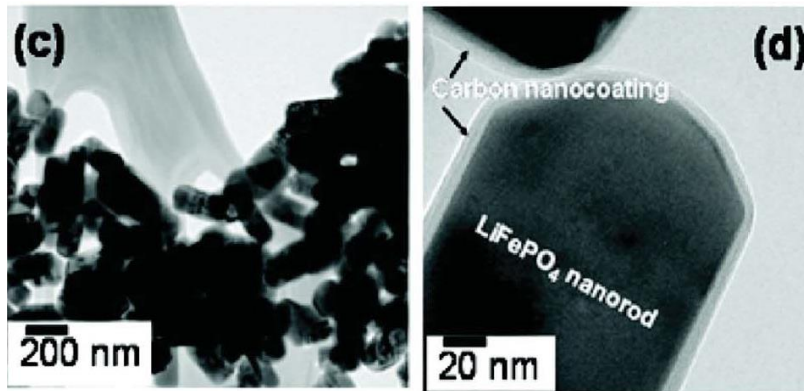
Hustota difuzního toku j je přímo úměrná gradientu koncentrace c .

- Pro jednorozměrnou difuzi: $\frac{1}{S} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx}$

Změna látkového množství n za čas t při průchodu plochou S je úměrná změně koncentrace c podle polohy x , kde D [m²/s] je difúzní koeficient.

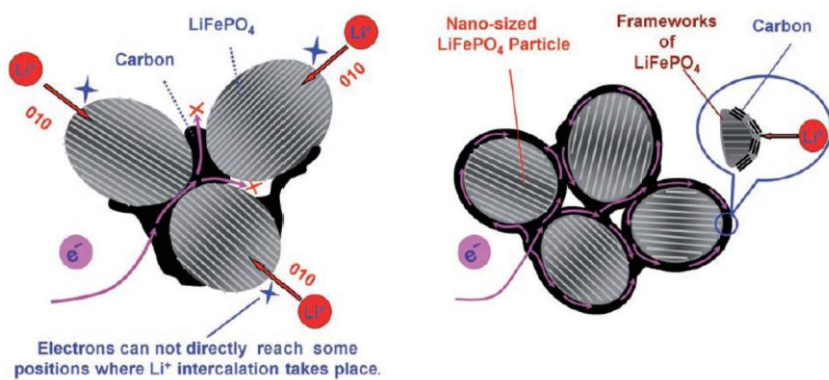
- Z ab initio výpočtů elektronové struktury plyne, že nejnižší migrační energie Li⁺ je podél kanálku ve směru <010> s mírně zakřivenou trajektorií. Teoretická hodnota difúzního koeficientu D je 10⁻⁸ cm²/s pro LiFePO₄ a 10⁻⁷ cm²/s pro FePO₄. Pohyb Li⁺ v 1D kanálku je ale snadno blokován poruchami a nečistotami na rozdíl od pohybu v 2D a 3D, proto je experimentální koeficient difuze D pro objemový vzorek LiFePO₄ řádově pouze 10⁻¹³-10⁻¹⁴ cm²/s.
- Velikost iontové difúze, kromě množství poruch a nečistot, závisí na délce kanálku, tedy na velikosti částic, přičemž difúze v nanočásticích bývá mnohem rychlejší než v mikrometrických krystalitech.
- Vzhledem k nízké vlastní iontové 1D difuzi Li⁺ je tedy pro dosažení vysokého elektrochemického výkonu LiFePO₄ nezbytné snížení velikosti částic.

LiFePO₄ baterie - Katoda

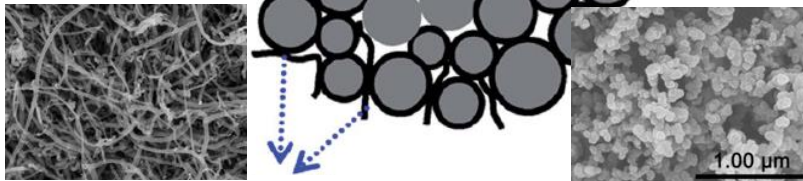
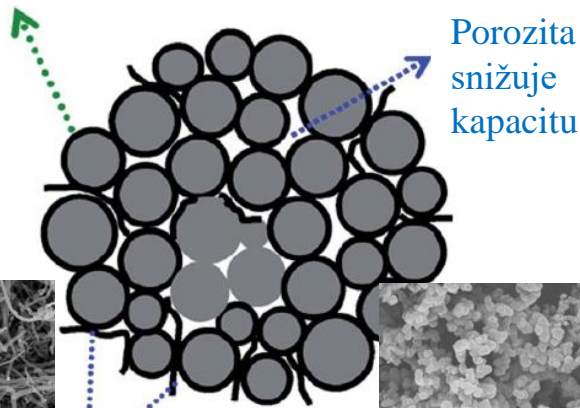


- Vyšší povrchová plocha vyplývající z menší velikosti nanočástic však také vede k dalším nežádoucím účinkům, jako je nízká hustota materiálu na katodě a potenciální chemická reakce elektroda/elektrolyt. Optimální velikost částic je proto rozhodující pro vysoký výkon LiFePO₄.
- Při pokojové teplotě je elektronová vodivost LiFePO₄ pouze 10⁻⁹ až 10⁻¹⁰ S cm⁻¹, což je o mnoho menší než u LiCoO₂ (10⁻³ S cm⁻¹) and LiMn₂O₄ (10⁻⁵ S cm⁻¹).
- Vzhledem k nízké vlastní elektronové vodivosti LiFePO₄ je pro dosažení vysokého elektrochemického výkonu nezbytné vytvoření nanovrstvy vodivého povlaku (např. z Cu, Ag, C, nebo z vodivých polymerů) na povrchu částic.
- Z ekonomického hlediska, možné oxidace kovů a masové přípravy, dominuje zatím uhlík - C/LiFePO₄.

LiFePO₄ baterie - Katoda



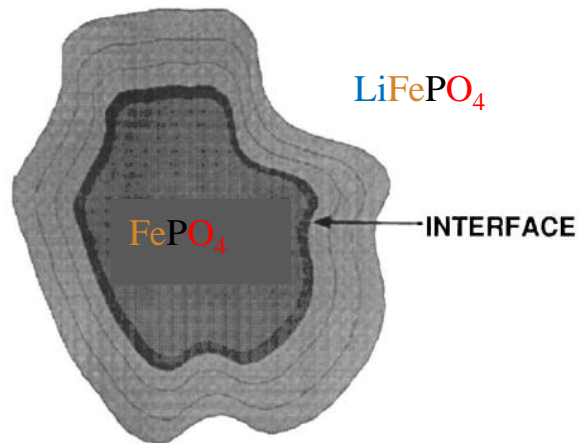
Vodivá síť tvořená nanovrstvou uhlíku



Uhlíková vlákna, nanotrubičky, nebo nanočástice

- **Jev polarizace** – částečný uhlíkový povlak snižuje rychlost interkalace iontů Li⁺ do krystalitů Li_xFePO₄
- Tenká nebo pórovitá vrstva uhlíku umožňuje snadný průchod iontům Li⁺ povrchovou vrstvou jednotlivých částic C/LiFePO₄. Elektronů se mohou během nabíjení/vybíjení šířit na celý povrch částic Li_xFePO₄ uhlíkovou vrstvou, a zlepšují kinetiku a reverzibilitu cyklů interkalace/de-interkalace lithia.
- **Porozita** (volný objem) snižuje objemovou kapacitu baterie.
- Částice uhlíku (uhlíková vlákna, nano-trubičky, nebo nanočástice) spolu s katodovým povlakem vytváří vodivé sítě pro zlepšení elektronové vodivosti katody z LiFePO₄. Obvykle je zapotřebí významné procento uhlíku (5–20 % hmotn.), aby bylo dosaženo perkolačního bodu vysoké vodivosti, zejména u submikronových částic LiFePO₄. Rostoucí množství uhlíku ale snižuje jak objemovou, tak hmotnostní kapacitu baterie.

LiFePO₄ baterie - Katoda



Typické složení katody (hmotnostní procenta):

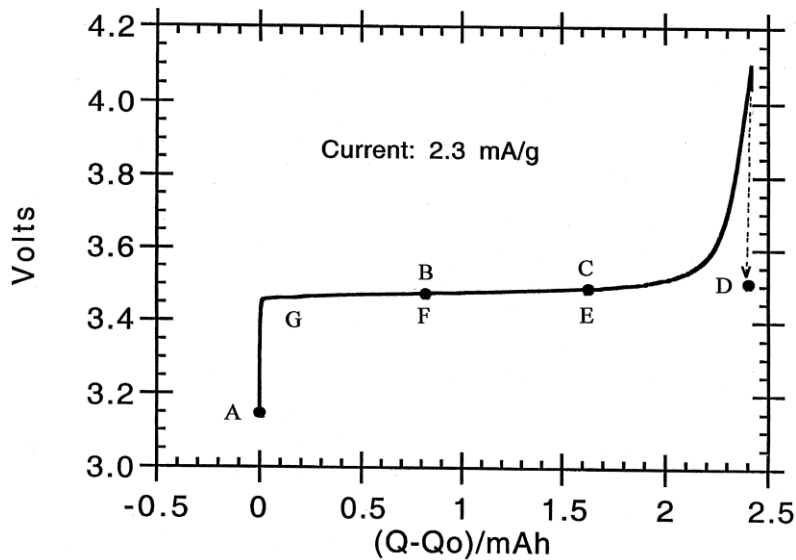
- 90% C-LiFePO₄, stupeň Phos-Dev-12
- 5% uhlík EBN-10-10 (vynikající grafit)
- 5% polyvinyliden fluorid (PVDF)



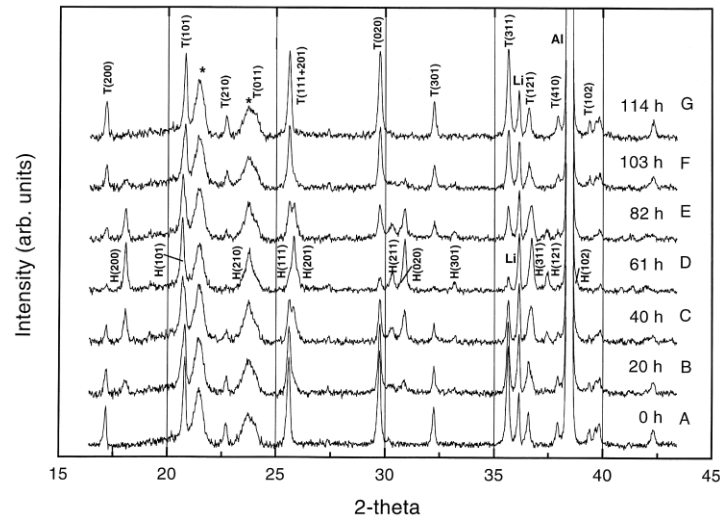
	LiFePO ₄	FePO ₄
<i>a</i> (Å)	6.008 (3)	5.792 (1)
<i>b</i> (Å)	10.334 (4)	9.821 (1)
<i>c</i> (Å)	4.693 (1)	4.788 (1)
Volume (Å ³)	291.392 (3)	272.357 (1)

LiFePO₄ baterie - Katoda

Typická nabíjecí/vybíjecí křivka Li_xFePO₄



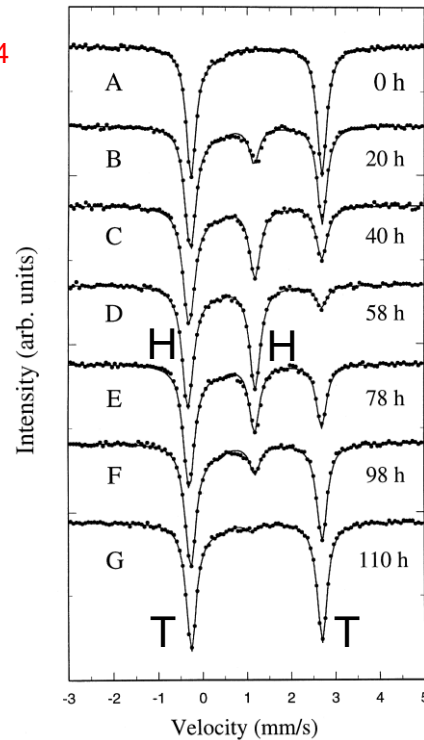
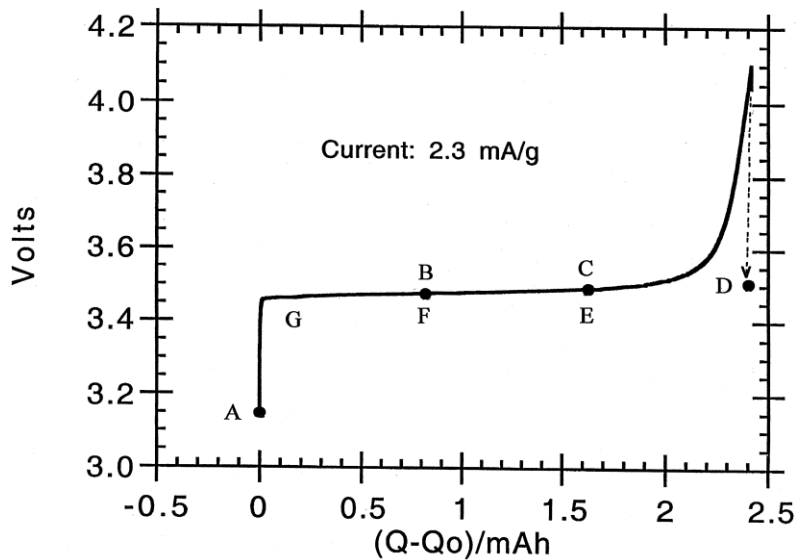
XRPD difraktogram Li_xFePO₄ při různých stavech nabití/vybití. Difrakční píky odpovídají trifilitu LiFePO₄ jsou označeny T a heterozitu FePO₄ jsou označeny jako H. Polymerový separátor -*



	Charging				Discharging			
Time (h)	0	20	40	61	82	103	114	
ω_p	-	22.2	49.6	82.3	53.2	18.9	6.8	
FePO ₄ (mol%)	0	23	51	83	54	20	7	
LiFePO ₄ (mol%)	100	77	49	17	46	80	93	

LiFePO₄ baterie - Katoda

Typická nabíjecí/vybíjecí křivka Li_xFePO₄



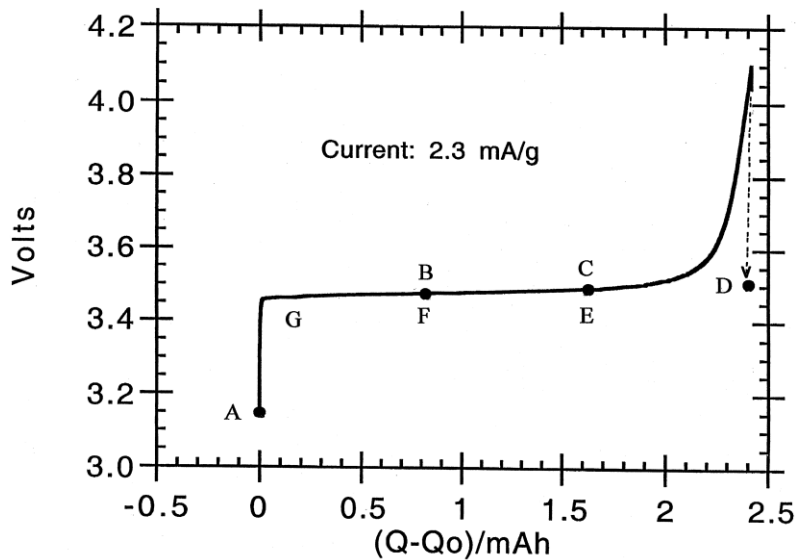
Mössbauerovská spektra Li_xFePO₄ při různých stavech nabití/vybití. T- trifikalit LiFePO₄
H - heterozit FePO₄

	CS (in mm/s)	QS (in mm/s)
T - Fe ²⁺	1.222(5)	2.963(5)
H - Fe ³⁺	0.424(5)	1.520(5)

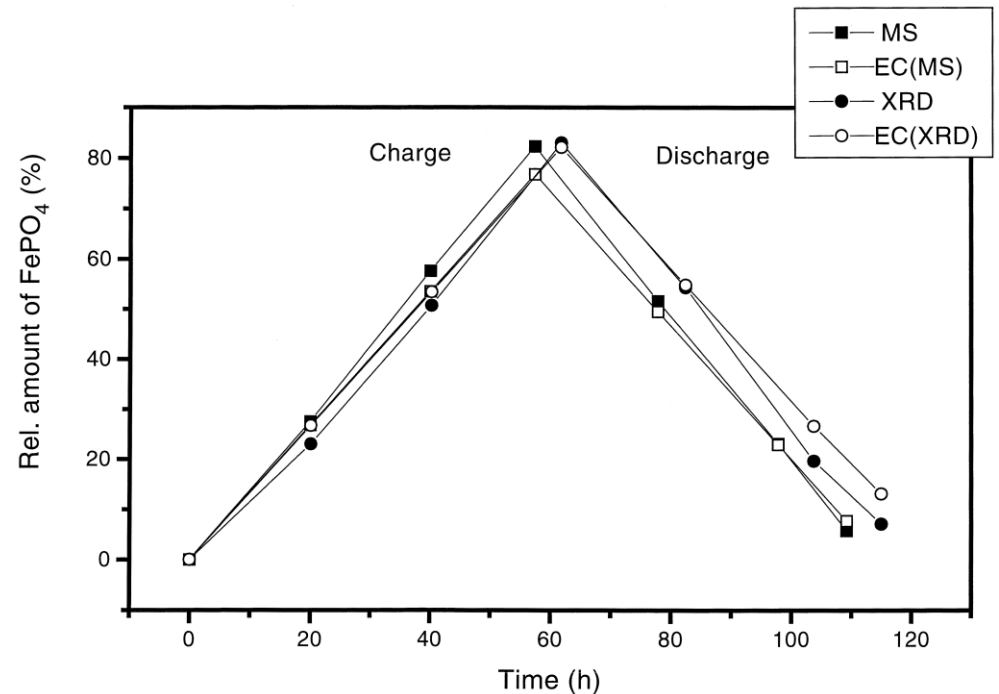
	Charging				Discharging			
Time (h)	0	20	40	58	78	98	110	
Fe ³⁺ (%)	0	28(2)	58(2)	82(2)	52(2)	23(2)	6(2)	
Fe ²⁺ (%)	100	72(2)	42(2)	18(2)	48(2)	77(2)	94(2)	

LiFePO₄ baterie - Katoda

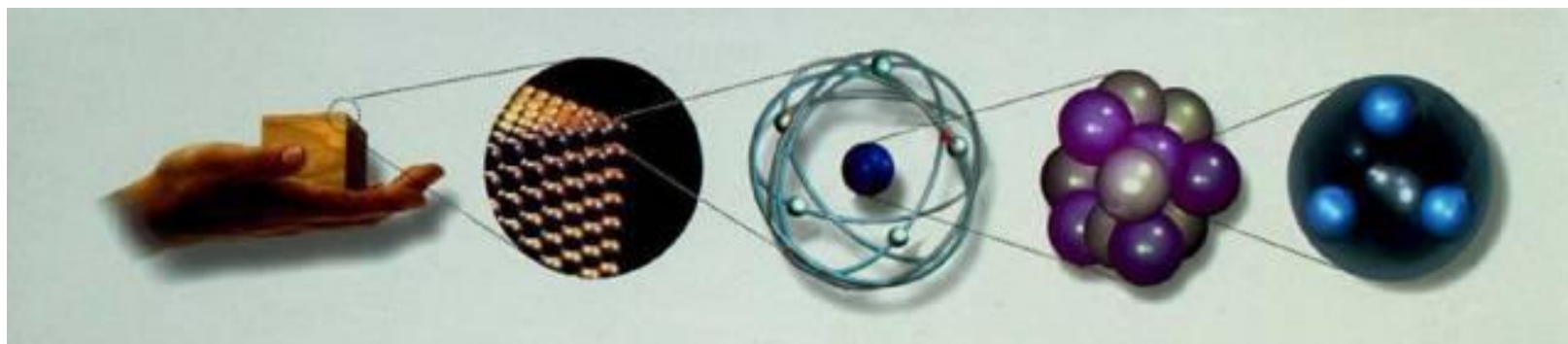
Typická nabíjecí/vybíjecí křivka Li_xFePO₄



Relativní podíl heterozitu FePO₄ při různých stavech nabití/vybití v závislosti na čase určený rentgenovou práškovou difrakcí, Mössbauerovou spektroskopií a elektrochemicky.

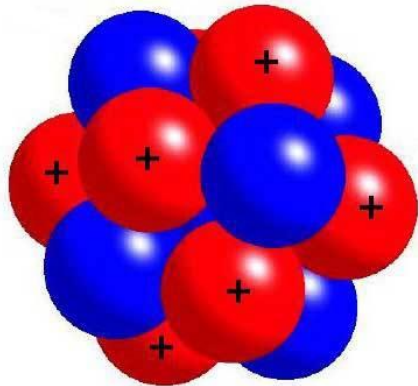


Interakce elektromagnetického pole s látkou



Částice	Interakce	Metoda	Frekvence	Energie
Nukleony	Vazebné	Jaderná spektroskopie	$(10^{19} - 10^{22}) \text{ Hz}$	$(10^5 - 10^8) \text{ eV}$
Nukleony	Vazebné	Mössbauerova spektroskopie	$(10^{18} - 10^{19}) \text{ Hz}$	$(10^4 - 10^5) \text{ eV}$
Vnitřní elektrony	Elektrické	Rentgenová spektroskopie	$(10^{16} - 10^{20}) \text{ Hz}$	$(10^2 - 10^6) \text{ eV}$
Vnější elektrony	Elektrické	Optická spektroskopie	$(10^{12} - 10^{16}) \text{ Hz}$	$(10^{-2} - 10^2) \text{ eV}$
Atomy (ionty)	Magnetické	Elektronová paramag. rezonance (EPR)	$(10^8 - 10^{10}) \text{ Hz}$	$(10^{-6} - 10^{-4}) \text{ eV}$
Atomová jádra	Magnetické	Jaderná magnetická rezonance (NMR)	$(10^3 - 10^8) \text{ Hz}$	$(10^{-11} - 10^{-6}) \text{ eV}$
Atomová jádra	Magn.+Elekt.	Mössbauerova spektroskopie	$(10^5 - 10^8) \text{ Hz}$	$(10^{-9} - 10^{-6}) \text{ eV}$

Atomové jádro



- **Označení jader**

$${}^A_Z X \quad A = Z + N$$

X – chemická značka prvku

A – hmotnostní číslo, Z – atomové číslo, N – neutronové číslo

- **Hmotnost atomových jader**

$$M(A, Z) = Z \cdot m_p + N \cdot m_n - B(A, Z)$$

$B(A, Z)$ – hmotnostní úbytek (vazbová energie)

$$m_p = 1,6726231(10) \cdot 10^{-27} \text{ kg}, \quad m_n = 1,6749286(10) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

- **Elektrický náboj**

$$q = e \cdot Z$$

$$e = 1,60217733(49) \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

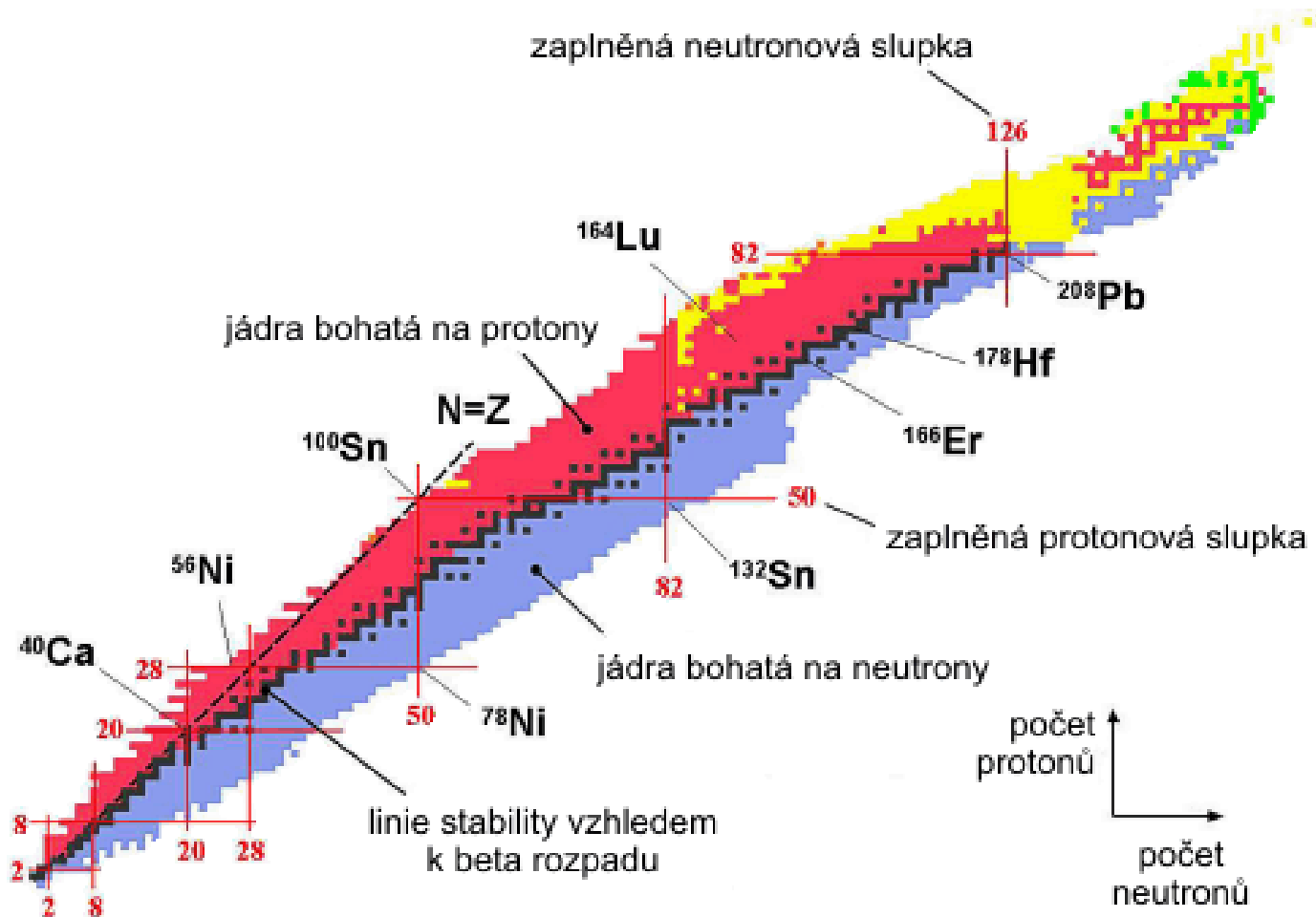
- **Spin jádra**

- **Magnetický dipólový moment**

- **Elektrický kvadrupólový moment**

- **Parita**

Údolí stability atomových jader



Jaderný spin

- součet orbitálních momentů hybnosti a spinů jednotlivých nukleonů:

$$I = \sum_i^A l_i + s_i$$

- podléhá obecným kvantově mechanickým zákonitostem (komutační relace) – absolutní hodnota je určena hodnotou kvantového čísla jaderného spinu:

$$|I| = \hbar \cdot \sqrt{I \cdot (I + 1)} \quad I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad \hbar = 1.05457266(63) \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

- složka jaderného spinu je dána magnetickým kvantovým číslem:

$$I_z = \hbar \cdot m_I \quad m_I = I, I - 1, \dots, -I$$

- maximální hodnota složky jaderného spinu :

$$I_{z,I} = \hbar \cdot I$$

- spin jádra se určuje experimentálně:

sudá – sudá stabilní jádra : $I = 0$

lichá – lichá stabilní jádra : $I = 1, 1, 3, 1$ pro ${}^2_1\text{H}, {}^6_3\text{Li}, {}^{10}_5\text{B}, {}^{14}_7\text{N}$

stabilní jádra s lichým počtem nukleonů $I = \frac{n}{2} \leq \frac{9}{2}$ n – celé

Parita

- Důsledek chování vlnové funkce jádra při operaci inverze: $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$
- Jádro - systém fermionů –Pauliho princip (protony i neutrony mají spin $1/2$):

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_A) = \psi(-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2, \dots, -\mathbf{r}_A) = \prod_{j=1}^A (-1)^{l_j} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_A)$$

\mathbf{r}_j je polohový vektor a l_j je kvantové číslo momentu hybnosti j – tého nukleonu

- Kvantové číslo parity:

$$P = \prod_{j=1}^A (-1)^{l_j} = \pm 1$$

- Parita se značí znaménky + a – jako horní index u spinu jádra: I^+ nebo I^-

Magnetický dipólový moment

- souvisí se spinem jádra přes gyromagnetický poměr:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{I}$$

- absolutní hodnota magnetického momentu jádra:

$$|\boldsymbol{\mu}| = \gamma \cdot \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)}$$

- složka magnetického momentu je dána magnetickým kvantovým číslem:

$$\mu_z = \gamma \cdot \hbar \cdot m_I$$

- a její maximální hodnota:

$$\mu_{z,I} = \gamma \cdot \hbar \cdot I$$

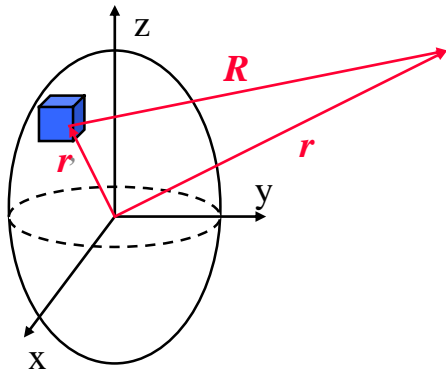
- se udává v jaderných magnetonech:

$$\mu_N = \frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_p} = 5,0505 \cdot 10^{27} \text{ JT}^{-1} \quad m_p \sim 1800 m_e \Rightarrow \mu_B \sim 1800 \mu_N$$

- Magnetický moment jader se často vyjadřuje pomocí jaderného faktoru:

$$g_N = \frac{|\boldsymbol{\mu}| \cdot \hbar}{|\mathbf{I}| \cdot \mu_N} = \frac{\gamma \cdot \hbar}{\mu_N} \Rightarrow \gamma = \frac{g_N \cdot \mu_N}{\hbar} \left[\text{rad s}^{-1} \text{T}^{-1} \right]$$

Elektrický kvadrupólový moment



- potenciál elektrického pole jádra:

$$\varphi_N(\mathbf{r}) = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \int_{V'} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{R} dV'$$

- pro velké vzdálenosti od jádra rozvineme v Taylorovu řadu:

$$\frac{r'}{r} \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{R} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2 \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r^2} + \frac{r'^2}{r^2}}} \doteq \frac{1}{r} + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r^3} + \frac{3 \cdot (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}')^2 - r^2 \cdot r'^2}{2 \cdot r^5} + \dots$$

$$\varphi_N(\mathbf{r}) \doteq \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \left[\int_{V'} \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{r} dV' + \int_{V'} \rho(\mathbf{r}') \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r^3} dV' + \int_{V'} \rho(\mathbf{r}') \frac{3 \cdot (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}')^2 - r^2 \cdot r'^2}{r^5} dV' + \dots \right]$$

Elektrický kvadrupólový moment

- zavedeme označení:

$$\text{celkový náboj jádra} - q = \int_{V'} \rho(\mathbf{r}') dV'$$

$$\text{jaderný dipólový moment} - \mathbf{p} = \int_{V'} \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') dV'$$

$$\text{jaderný kvadrupólový moment} - Q_{ij} = \int_{V'} (3 \cdot x'_i \cdot x'_j - \delta_{ij} \cdot r'^2) \rho(\mathbf{r}') dV' \quad \sum_i^3 Q_{ii} = 0$$

- a pro rozvoj potenciálu dostaneme:

$$\varphi_N(\mathbf{r}) \doteq \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \left[\frac{q}{r} + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} + \sum_{ij}^3 Q_{ij} \frac{x_i \cdot x_j}{2 \cdot r^5} + \dots \right]$$

- atomové jádro je kvantová soustava a poloha nukleonů je dána pravděpodobností výskytu nukleonu v elementu objemu:

$$P_i(\mathbf{r}') = \int |\psi(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_{i-1}, \mathbf{r}'_{i+1}, \dots, \mathbf{r}'_A)|^2 d\mathbf{r}'_1, \dots, d\mathbf{r}'_{i-1}, d\mathbf{r}'_{i+1}, \dots, d\mathbf{r}'_A$$

Elektrický kvadrupólový moment

- kvantově mechanická hustota náboje:

$$\rho_N(\mathbf{r}') = \sum_{k=1}^Z e \cdot P_k(\mathbf{r}')$$

- pomocí kvantově mechanické hustoty náboje můžeme vyjádřit:

$$q = \sum_{k=1}^Z \int_{\tau} e \cdot |\psi|^2 d\tau = Z \cdot e \quad d\tau = d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_A$$

$$\mathbf{p} = \sum_{k=1}^Z \int_{\tau} e \cdot \mathbf{r}'_k \cdot |\psi|^2 d\tau = 0 \quad \Leftarrow \text{parita } |\psi(-\mathbf{r}_1, \dots, -\mathbf{r}_A)|^2 = |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A)|^2$$

$$Q_{ij} = \sum_{k=1}^Z \int_{\tau} e \cdot (3 \cdot x'_{ik} \cdot x'_{jk} - \delta_{ij} \cdot r_k'^2) \cdot |\psi|^2 d\tau \quad \sum_i^3 Q_{ii} = 0$$

- atomové jádro má ve stacionárním stavu osově symetrické rozložení náboje s osou symetrie totožnou se směrem kvantování jaderného spinu:

$$Q_{xx}^0 = Q_{yy}^0$$

Elektrický kvadrupólový moment

- uvedeme-li tenzor jaderného kvadrupólového momentu do hlavních os, můžeme ho charakterizovat jedinou složkou:

$$Q_{ij}^0 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}Q_{zz}^0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}Q_{zz}^0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_{zz}^0 \end{pmatrix}$$

- stacionární stav jádra je charakterizován kvantovým číslem momentu hybnosti (jaderným spinem) a magnetickým kvantovým číslem, jaderný kvadrupólový moment jádra můžeme tedy považovat za veličinu závislou na těchto číslech:

$$Q_{ij}(I, m_I)$$

- důsledek Wigner-Eckartova teorému:

$$\langle I m_I | e \cdot \sum_{k=1}^Z (3 \cdot x'_{ik} \cdot x'_{jk} - \delta_{ij} \cdot r_k'^2) | I m_I' \rangle = C(I) \cdot \langle I m_I | \left(\frac{3}{2} \cdot (I_i \cdot I_j - I_j \cdot I_i) - \delta_{ij} \cdot I^2 \right) | I m_I' \rangle$$

- maximální hodnota kvadrupólového momentu jádra:

$$m_I = m_I' = I, x'_i = x'_j = z' \Rightarrow \langle I I | e \cdot \sum_{k=1}^Z (3 \cdot z_k'^2 - r_k'^2) | I I \rangle = C(I) \cdot \langle I I | (3 \cdot I_z^2 - I^2) | I I \rangle$$

Elektrický kvadrupólový moment

- definujeme kvadrupólový moment jádra vztahem:

$$e \cdot Q = \langle I I | e \cdot \sum_{k=1}^Z (3 \cdot z_k'^2 - r_k'^2) | I I \rangle$$

- uvážíme-li, že:

$$\langle I I | (3 \cdot I_z^2 - I^2) | I I \rangle = 3 \cdot I^2 - I \cdot (I - 1) = I \cdot (2 \cdot I - 1) \Rightarrow C(I) = \frac{e \cdot Q}{I \cdot (2 \cdot I - 1)}$$

- můžeme napsat operátor kvadrupólového momentu jádra ve tvaru:

$$Q_{ij} = \frac{e \cdot Q}{I \cdot (2 \cdot I - 1)} \left[\frac{3}{2} \cdot (I_i \cdot I_j - I_j \cdot I_i) - \delta_{ij} \cdot I^2 \right] \quad \text{pro } I \geq 1$$

- jádra se spinem 0 a 1/2 mají nulový kvadrupólový moment