

核物理方法在金属研究中的应用

上海钢铁研究所 钱祥康 编

上海科学技术文献出版社

核物理方法在金属研究中的应用

上海钢铁研究所钱祥康 编

·

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海科学技术情报研究所印刷厂印刷

·

开本 787×1092 1/16 印张 5 字数 126,000

1980年4月第1版 1980年4月第1次印刷

印数: 1—3,100

书号: 15192·55 定价: 0.65 元

《科技新书目》140—97

本书介绍了四种核物理方法的基本原理、它们在金属研究应用中的特点、应用实例和发展前景。这些核物理方法与常用的金属物理研究技术相配合，成为研究金属、合金的微观结构和物理性质的重要工具。全书着重介绍核物理方法的应用，尤其偏重于研究合金磁性方面的应用。

本书手稿承上海钢铁研究所朱鉴清等同志校阅，提出了不少宝贵意见，特致谢意。由于编者水平所限，书中错误难免，恳请批评指正。

上海钢铁研究所 钱祥荣

一九七九年四月

目 录

一、序言	(1)
二、核磁共振	
I . 基本原理	(5)
II . 测量方法	(5)
III . NMR 实验所观测的量	(8)
IV . 在磁有序材料中 NMR 的特点	(12)
V . 应用	(12)
VI . NMR 的最近应用和进展	(22)
三、Mössbauer 效应	
I . ME 的基本原理	(25)
II . ME 参数及其与材料性质的关系	(25)
III . 测量方法和数据分析	(28)
IV . 应用	(30)
V . ME 的最近发展趋势	(37)
VI . ME 和 NMR 技术的比较	(38)
四、中子散射	
I . 一般情况介绍	(39)
II . 原理	(39)
III . 中子散射研究的基本方法	(42)
IV . 应用	(43)

V. 中子散射仪最近发展的特点.....	(51)
----------------------	------

五、正电子湮灭

I. 基本概念.....	(52)
II. 实验方法.....	(53)
III. 正电子湮灭技术在金属研究中的应用.....	(57)
IV. 正电子湮灭研究的趋向.....	(72)

六、结束语.....	(73)
------------	------

一、序 言

随着现代尖端技术和新技术的发展,要求合金材料的性能不断提高和综合化,也要求材料能适应各种特殊的环境,这不但要改进现有合金材料的性能,而且也要研制和探索新的材料。从某种意义上讲,这将有赖于对材料性能的微观机制理解的深入和规律性的掌握。只有认识了物质的微观结构及其与宏观性能的联系和规律性,才能有意识地控制材料的某些宏观性能并创制具有预定性能的材料,这是近年来材料科学研究中的主要趋势。尽管这方面的工作还带有相当程度的尝试性,但还是可以举出不少的例子来。就精密合金*而言,因该合金领域中的各个分支几乎都和磁学有着直接的关系,因此,现代精密合金研究工作的一个特点是材料研究与磁学和合金微观结构研究的紧密结合,工作日趋深入。比较典型的是稀土钴的研究。自从现代铁磁性理论产生后,给寻找高饱和铁磁材料指出了二个基本方向,其中之一是在稀土铁磁材料的基础上选择合金。人们从晶体结构,磁结构,和基本磁性几个方面进行了大量的基础研究,在理论上得出:将3d过渡族元素与轻稀土元素制成的合金可能获得高的饱和磁化强度。在此结果的指导下,人们对这类合金进行了大量的探索工作,出现了如 RCo_5 、 R_2Co_{17} 等具有优异的永磁性能的稀土永磁体,并已得到了实际的应用。实验室制备的 RCo_5 ,其最大磁能积已接近于理论极限值(如 SmCo_5 的 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 已接近 32×10^6 高·奥)。 $\text{R}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fex})_{17}$ 相的理论磁能积高达 80×10^6 高·奥,吸引了许多工作者对这种永磁体作了大量的工作。特别是最近二年的工作进入了新的发展阶段,除了探索各种新工艺外,又采用了一些新的实验技术(如穆斯堡尔效应和核磁共振),对材料中内场的分布和不同Co位的磁矩有了进一步的了解,最近的实验室水平已提高到 $\sim 30 \times 10^6$ 高·奥。另一个较突出的例子是无磁因瓦合金的研制。从理论上确信,要想获得无磁因瓦特性,最可能的途径是期待反铁磁性出现的同时有自发体积磁致伸缩效应。因此,人们的注意力便集中于具有反铁磁性的含大量Cr和Mn的合金,发现Mn基反铁磁性合金的自发体积磁致伸缩很小,预计在室温附近得不到因瓦特性,于是人们又专注于Cr基合金。特别是Overhauser提出自旋密度波以来,Cr及Cr基合金的研究便盛行起来了。对Cr中的自旋密度波状态作了理论分析,并由此得出添加3d元素对一系列物理性质的影响,得到了实验的证实。现在已发现了很多Cr基因瓦合金,其中Cr-5.1%Fe-0.9Mn合金在1500O.磁场下,性能基本不变,成为无磁因瓦合金。这种合金在室温附近兼有因瓦及爱林瓦特性,耐蚀性优异,价格便宜,最近已解决了成份控制等一系列问题而进入了实用阶段。由此可见,在精密合金的研制中,磁性理论、固体物理和核物理方法的应用具有十分重要的意义。

目前材料科学发展的特点是各学科的交叉。例如现代磁学和原子核物理学在其发展过程中,虽各有其主要的研究对象,但也是相互渗透和相互影响的,除了基础物理方面以外,在技术方面也有密切的联系。各种强磁场和特殊磁场分布的磁体的设计和制造,不同磁体用的磁性材料的研制,为各种核物理和高能物理研究用的加速器、增强器和探测器提供了条件和

* 精密合金是合金的一大分类,主要用作电子、电真空及仪器、仪表材料。通常包括:软磁合金、永磁材料、弹性合金、膨胀合金以及电阻合金、热双金属、热偶、触头材料等。

设备。同时,许多核技术已成为现代磁学中不可缺少的重要研究工具。结构敏感的磁性质给出了晶格缺陷和磁化之间相互作用的宏观或大尺度范围的结果。换句话说,用通常的磁测量方法测得的参数(例如磁导率或滞后损耗等)给出的是在整个晶体中的“平均”值,它不能使我们深入晶格结构中以观察在一个原子尺度内的“局域”场。如果我们有某些方法在靠近如位错这样的晶格缺陷处插入一个原子探针,以研究在该缺陷的邻近的局域场的话,则无疑是非常有用的,以下将要讨论的各种核技术就提供了这样的探针,这些技术中所研究的核就起着类似原子探针的作用,核与电子的超精细相互作用是由它周围的磁场和电场的精细结构和组态所决定的,因此通过超精细作用的测量便能研究核周围的环境,从而能解决磁学和冶金学上许多有意义的问题。正是这些实验方法揭示了固体微观结构的许多秘密。这些核技术包括核磁共振,中子衍射和散射,扰动角关联,低温核比热和核取向、正电子-电子湮灭效应等。

辐射(包括电磁辐射和 γ 射线)和原子核间的相互作用很久以来一直是核物理工作者感兴趣的课题。共振技术可十分精确地测定交互作用能,从而使它成为冶金工作者的一个很有用的探测工具。金属的性质在很大程度上是由价电子所决定的,这些电子与核的偶极矩和四极矩相互作用,并产生超精细效应。超精细相互作用可以用核比热、核取向、扰动角关联和其他实验测量来检测,但共振技术通常是更为灵敏和精确的,并显示出其独特的应用。磁共振的内容极为丰富,它包括了很多种共振谱技术,每一种都有它自己的应用范围,它们的共同点是都涉及有磁性的粒子,如原子核和电子,但是由于原子核和电子的磁矩间的很大的差别,使在不同的磁共振技术中使用的外加辐射的频率也有相应的差异,由1MHz直到约40000MHz的微波测量以及 γ 射线。电子自旋共振(EPR)可以在含有不成对的电子的系统中观测到,它的固有灵敏度很高,但测量需在很低的温度下进行(20°K或更低)。通过EPR谱常常可观测到核的超精细结构,用来研究有机自由基(organic free radicals)。过渡金属复合物,F心(被一个自由电子占据的晶体空位)和辐照损伤;也可鉴别和研究结构,价键和电子密度的分布;在外加磁场中,谱线的位置可能因为电子的自旋——轨道耦合而变化,因此可反映晶体的局部环境。电子顺磁共振在绝缘体和半导体中已得到广泛的应用,但在金属中的应用还是有限的。因为对金属来说,在非S态离子的情况下,由强的自旋——晶格交互作用,导致弛豫时间很短,因而阻碍了共振的观测,即使在S态离子的情况下,所作的工作也是不多的。

核的共振技术包括:核磁共振,核四极共振和核 γ 共振(即Mössbauer效应)。核磁共振(NMR)技术是测量原子核在外磁场或内磁场作用下,对射频电磁场的共振吸收,通常有较低的灵敏度。但是由NMR谱可以对元素进行确切的鉴别,该技术中磁性核起着探针的作用,它对原子、离子或分子的磁和电的环境十分敏感,所以能得出许多关于结构的信息。应用在液态中时有非常高的分辨率(在那里磁偶极——偶极交互作用平均为0),可以详细地研究由 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P 和其他元素的核组成的分子结构,因此现在NMR在分析化学中已是非常完备的技术。在固态中,由于磁偶极——偶极交互作用而使谱变宽,这些效应可用来研究在晶体、玻璃、金属、合金和半导体中的结构和分子运动。在内场非常大的情况下,NMR谱可以在没有外磁场下观测到,即零场核磁共振,从而使它成为研究铁磁和反铁磁材料的微观结构和动态过程的重要手段。

另一种核共振便是核四极共振技术(NQR),如果所考虑的核的自旋 $I > \frac{1}{2}$,则此核有一个四极矩。假若在这个核处的电场的对称性低于立方对称,这表示存在着电场梯度,在核四极矩与电场梯度间有一四极相互作用,当该四极作用比核的磁偶极作用小时,它的作用是使

能级不等距劈裂。如果四极交相互作用很强，以致比磁偶极交相互作用强的话，则四极作用足以使能级劈裂，而不需外加直流场，此即零场的核四极共振。它可以用来鉴别分子结构和测量晶体内部的电场梯度，了解价键结合的程度，判断不等价原子的位置，还可进行相变研究。

核 γ 射线共振(NGR)，即 Mössbauer 效应(ME)是用束缚在固体晶格中的核的“无反冲”跃迁来观测核的 γ 射线荧光的技术。与NMR不同，ME的观测限于固体，可用 ME 来研究超精细场和核四极效应，对于合适的核来说，ME可以比NMR有高得多的灵敏度，但该灵敏度在高温下急剧地减小。由于通常ME的谱线较宽，因此谱线的分辨率，从而使测量的精度受到一定的限制。可以用测量无反冲的分数作为温度的函数来研究固体中的晶格动力学和原子的扩散。

磁共振的另一个重要技术是铁磁共振，在这种情况下，自旋间的交换作用很大，使自旋能保持定向的排列，因此可以把系统作为一个宏观的磁化来处理。铁磁共振是用微波激发的，因此所用的试样通常为薄膜形式，用铁磁共振可以得到铁氧体或铁合金的 g 因子， λ 、 K_1 和 K_2 值。

上述的各种磁共振技术中，应用比较普遍且比较成熟的是NMR和ME，从而成为核共振谱仪的两个主要的部分。Purcell和Bloch在1945年彼此独立地发现了在大块物质中的NMR而荣获诺贝尔奖金，Mössbauer在1957年发现了以他的名字命名的效应而获诺贝尔奖金。NMR和ME给出了关于在核位置的近邻的物理和化学环境的信息，这种局域的性质使它们在冶金研究中特别有用。尤其是它们能给出在磁有序材料中的超精细场、影响核处的电荷密度的原子价态、晶格缺陷、晶粒的尺寸、形状和织构等信息，而这些多数是与物质的磁性密切相关的，因此，近20来的工作，这两种技术相平行地发展成为研究磁有序材料的有力工具，而且发现它们在很多方面是互相补充的。例如为了测定一个未知材料中的超精细场，通常是先用ME方法初步确定超精细场的数量级，据此，再选择合适的频率范围的NMR波谱仪，而精确地测定超精细场的值。

中子衍射曾被誉为在磁性物理学领域中所取得的最有意义的成就之一。核对中子的弹性散射能够获得有关晶格阵点在空间中分布的知识，即确定晶体结构，这在某种程度上补充了X射线衍射的方法。但是，具有最大意义的不是中子的核衍射，而是磁衍射，它是确定晶体原子磁结构的唯一直接实验方法，即能确定铁磁和反磁体中原子磁矩方向的有序分布。研究中子的磁衍射的强度，可以了解在不同的晶格阵点附近的电子磁矩密度的分布，这对于研制具有原先预言的和实际所必需的磁性的新材料来说是非常重要的。中子非弹性散射方法是研究晶格动力学，亦即组成它的原子核和电子的运动的最有效和最精细的方法之一，它可以从实验上确定晶格弹性振动的能谱，并确定具有原子磁有序的晶体电子系统的磁性振动能谱。在研究各种磁有序物质的自旋波谱和磁临界现象中，中子的非弹性散射技术已越来越受到重视。

近年来，在固体物理中常常采用一个基本粒子——正电子。当正电子与电子相遇时，立刻结合而转变为 γ 量子对，研究这一称之为正电子湮没的现象可以很有效地研究金属合金中的缺陷，例如确定空位或位错的密度和分布。同时通过 γ 量子对出射角关联的研究，可获得非常宝贵的有关金属费米面的资料。我们知道金属的传导电子的性质主要决定于费米面的形状，费米面形状的研究是现代金属量子理论的首要任务，因此，确定费米面形状的任何实验方法均具有不容置疑的意义，关于费米面方面的工作，正电子——电子湮没的方法有其独特

的特点。

对于核所发射的 γ 射线的角关联的研究，提供了核态的某些重要性质，如自旋角动量和磁矩等。虽然 Abragam 和 Pound 于1953年已给出了内场对角关联的扰动的详细处理，但到最近，这种对角关联的扰动才被用来测量固体和液体中的超精细相互作用。现在关于超精细作用的许多新的问题（特别是在磁有序材料中的）是通过扰动角关联(PAC)方法进行研究的。PAC 技术不仅可以测定超精细场，而且可以给出关于起伏场的知识，并由此而得到弛豫时间。

此外，还有几种研究超精细效应的其他方法，如原子束共振，超精细测量的光学方法和核比热测量等。近年来，利用磁学和核技术相结合还发展了一些新技术，如利用核磁性的绝热退磁方法可以获得极低的温度(约 $10^{-3} \sim 10^{-6}^{\circ}\text{K}$)，利用核磁共振——顺磁共振的双共振技术可大大提高磁共振的灵敏度。这些新的方法和技术还在不断完善和发展之中，其应用在目前还不是很普遍的。因此，我们不作详细介绍了。在本文中我们主要介绍核磁共振、Mössbauer效应、中子散射和正电子湮灭技术，除了简述必需的一般概念外，重点在说明它们在金属材料特别是磁性材料中应用的特点。

二、核 磁 共 振

I. 基 本 原 理

自旋数 $I \neq 0$ 的原子核，除了有 $\sqrt{I(I+1)}\hbar$ 的自旋角动量以外，还具有一个与之平行的核磁矩 $\vec{\mu}$ 。如果核磁矩处于一个外磁场 $\vec{H}$ 中，则有一个转矩

$$\vec{T} = \vec{\mu} \wedge \vec{H} \quad (2.1)$$

作用在核磁矩上，它正好等于角动量的变化率 $\dot{\vec{L}}$ 。由于

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (2.2)$$

其中 γ 是核的旋磁比。于是我们有

$$\dot{\vec{\mu}} = \gamma \vec{L} \wedge \vec{H} \quad (2.3)$$

此方程的解即众知的 Larmor 角进动，即核磁矩围绕着磁场 $\vec{H}$ 以一个由下式给出的频率进行：

$$\vec{\omega} = \gamma \vec{H} \quad (2.4)$$

如果我们在垂直于 $\vec{H}$ 的平面内加一个附加的转动磁场 $\vec{H}_1$ ，它将产生一个转矩 $\vec{\mu} \wedge \vec{H}_1$ ，其效应是使进动角 θ 增加。如果此转动场的频率正好为 ω ，它将保持与磁矩间的相位关系，磁矩的进动角将进一步张开，并从转动场中吸收能量（见图 2.1）。从量子力学的考虑也可以得出同样的结果，当具有磁矩为 I 、磁矩为 μ 的核处于磁场 H 中时，由于自旋的空间量子化，自旋能级发生塞曼分裂，该自旋磁矩具有 $(2I+1)$ 个被能量 $\mu H/I$ 分开的定态，核的能量由下式给出：

$$E = m \cdot \mu H / I \quad (2.5)$$

m 是核的磁量子数。当外加射频场的量子能量 $\hbar\omega$ 等于能级的裂距 $\Delta E = \mu \cdot H / I$ 时，将会激发能级间的跃迁而感生核共振。由一般的共振理论可以计算出跃迁的几率。核磁共振所涉及的是基态的亚能级间的跃迁，在铁磁金属中，核磁共振 (NMR) 的共振频率范围为几十兆赫至几百兆赫。

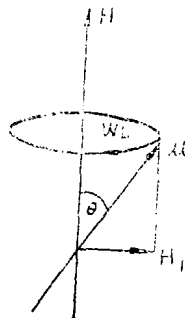


图 2.1 拉莫尔进动

II. 测 量 方 法

1. 连续波NMR谱仪

射频功率是连续地加到系统中的，亚能级间的跃迁被连续地激发，在合适的条件下，将有一个可被检测到的射频能量的净吸收。这类简单仪器的方框图如图2.2所示^[1]，实际工作的仪器可能要复杂得多。射频发生器产生一射频信号，在 H 和 H_1 的作用下，试样中将产生

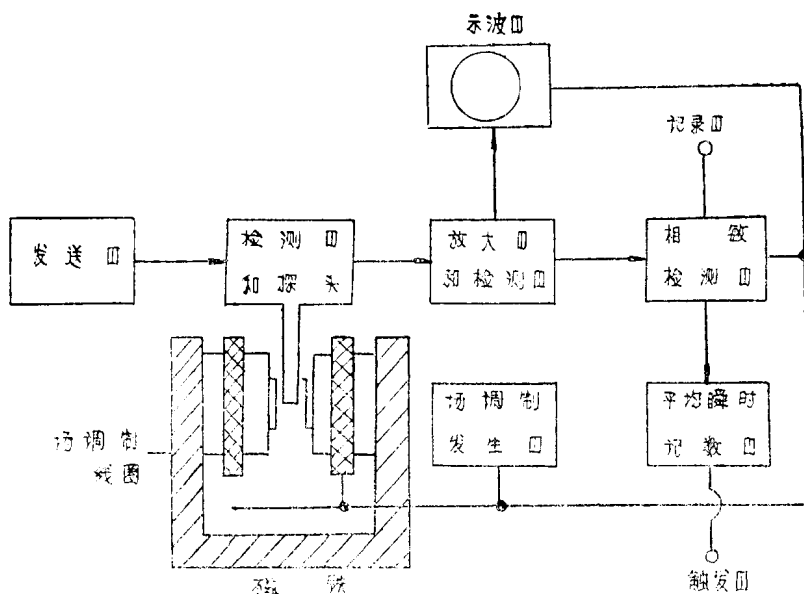


图 2.2 射频谱仪的简单方框图

一个以 ω 进动的宏观磁矩 M ，它在一个垂直于场 H 的线圈中感应出交流电压，用检测器检测该感应电压。检测器可以是一个射频电桥，它对在探头中的试样所产生的射频功率的变化发生响应，射频放大器把这种变化记录下来，线圈的尺寸要求能容纳0.1~5克的试样，加到线圈的射频功率为0.01 μ ~1W间， H_1 的值为10 μ T~0.1 mT(1T=10⁴高斯)，全程的射频增益通常为10⁸dB，当在方程(2.4)中的射频 ω 或场 H 改变时，试样的射频谱将以“吸收强度~频率(或场强)”的形式被记录下来，对信号的频率或场进行调制，并在调制频率下进行相敏检测，可以估计信噪比的值。

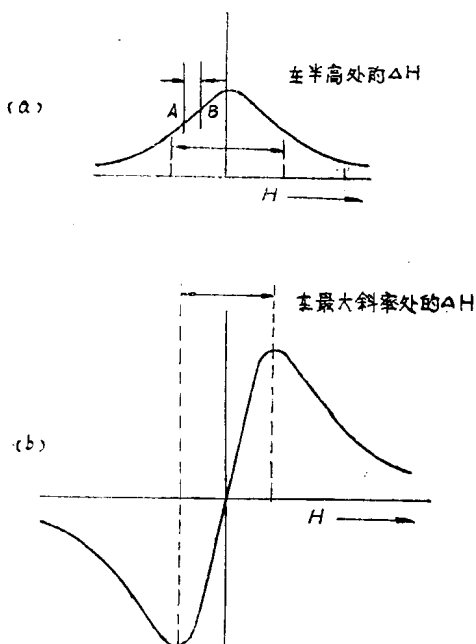


图 2.3 吸收(a)和一次微商(b)线形

在图2.3(a)中，可用在电磁铁上的辅助调制线圈，以50HZ的速率在A到B的范围内对场进行扫描，当调谐适当时，相敏检测器将仅仅对信号的这些频率分量响应，并记录下在点A和B之间信号电平的差，对于一定的调制深度，记录下微商曲线，如图2.3(b)所示，通过重复扫描和在平均瞬息计数器中信号的积累，可以使信噪比得到进一步改进。

2. 脉冲NMR谱仪

射频功率是不连续地、以脉冲的形式加到系统中的。短而强的射频脉冲作用于样品，使样品的所有谱线的共振都被激发起来，所有这些共振信号合成一个复杂的干涉图，接收机接

收这干涉信号随时间的变化。此时发送器必须是闸门式的。这一类实验要求很高的脉冲功率——高达 2 KW 或更高。放大器系统仍要有高的增益。由于共振信号是短暂的，一旦脉冲除去很快就衰变了，因而产生自由感应衰减信号。理论上证明，对自由衰减讯号作傅里叶变换所得的象函数即是用连续波测得的核磁共振谱。脉冲功率使图 2.1 中的 θ 角变化一个确定的值。一个 90° 脉冲使磁化矢量从它的平行于 $\vec{H}$ 的平衡位置转动 90° ，如图 2.4(a)~(c) 所示，对这种转动所需的时间 t_w 由下式给出：

$$t_w = \frac{\pi}{2 |\gamma| H_1} \quad (2.6)$$

一个两倍于这个长度的脉冲是“ 180° 脉冲”，它使核磁化矢量的方向反转，这样的反转状态是不平衡的，因此，核磁化将以一定的速率回复到平衡状态，用它可确定系统的弛豫时间。

图 2.4 中所示的脉冲序列可以用来测量这些弛豫时间。在 (b) 中的 90° 脉冲产生 (c) 中的垂直于 $\vec{H}$ 的平面中的磁化矢量。由于实验中处理的是大块材料，磁化矢量是由许多单个核磁体的贡献构成的，所以当脉冲去除后，由于试样中磁场强度的不均匀性，各个核磁体在稍有不同的频率下进动，于是经过一段时间后，它们的磁化矢量便散开而呈扇形分布，使在围绕试样的线圈中感生的信号发生衰减，示于图 2.4(d)，这种瞬息现象称作自由感应衰减，并由时间常数 T_2^* 所支配。假设经时间 τ 后，(若 $\tau \ll T_2$) 加上一个 180° 脉冲 (图 2.4(e))，所有单个核磁化矢量都被反转 180° ，当第二脉冲消失后，各磁化矢量继续绕 Z 轴进动，经时间 τ 后，最后向 $-Y'$ 轴集中，所以在从第一个脉冲的起始算起为 2τ 的时刻，磁化矢量重新集中到 $-Y'$ 轴上，与 M 再次“翻转”一样，而“感应”出共振吸收信号，称它为回波讯号。上述脉冲序列称作 $90^\circ - \tau - 180^\circ$ ，我们可以通过测量最大回波幅度的衰减作为 τ 的函数而研究横向磁化的不可逆衰变。这个过程的时间常数被称作自旋——自旋弛豫时间，并用 T_2 给出。

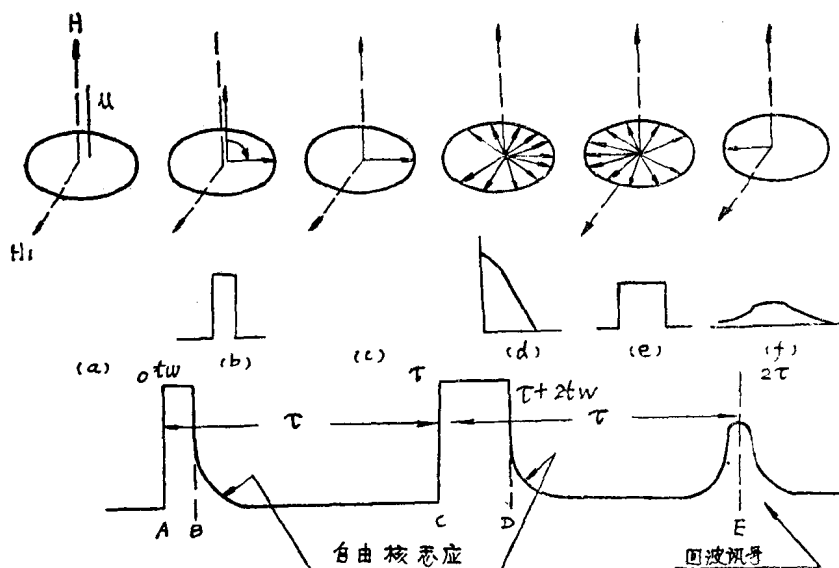


图 2.4 为引成一个自旋回波所用的脉冲序列

在脉冲 NMR 谱仪中，最重要的装置是脉冲发生器。频率可变的脉冲波谱仪可以测量“自旋回波的幅度~频率”曲线，它与连续波的测量结果是等同的。脉冲波谱仪可以测量共振线

的形状,这对于磁性材料的很宽的 NMR 线的测量是特别重要的,从脉冲波谱仪的最近发展表明,它是应用于磁性材料的最广泛的一种波谱仪,而连续波谱仪对于研究溶液和非导电的固体来说早就证明是非常适合的。

3. 适于NMR的同位素和试样要求

至今已发现有105种可适用于NMR研究的同位素,其中在磁性上有意义的3d和4f元素有11个: ^{57}Fe , ^{151}Cu , ^{153}Cu , ^{155}Gd , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{161}Dy 对NMR和ME都适用,因此,用这些元素得到的ME和NMR结果可用来进行这两种方法的比较。许多技术上有意义的磁性材料也包含没有磁矩的元素(F、Al、Si、Cu、Zn等),这些元素中,凡原子序数 >26 者可用ME研究,而NMR方法也适用于轻元素。

NMR方法可对固体和液体进行观测。实验中采用的典型的试样质量为1~10克,因为NMR采用射频激发,所以金属试样的趋肤效应要求试样尺寸必须小于趋肤深度: $d = 500 / \sqrt{\mu_{\text{相对}} \cdot \sigma \cdot f} (\mu\text{m})$,其中 $\mu_{\text{相对}}$ 是相对磁导率, σ 是电导率($\text{m}/\Omega \cdot \text{mm}^2$), f 是频率(MHZ),由此条件决定了试样常取箔或粉末形式。

III. NMR实验所观测的量

在核的环境中,电场、磁场、电荷密度和自旋密度对核的能级都有影响,核波谱仪处理的就是在这些能级间的跃迁期间所发射或吸收的辐射,任何一种使核能级的位置发生变化的影响将改变跃迁的共振能量,因此,核波谱仪可以给出关于影响核能级的位置或使其发生分裂的任何物理量的结果。图2.5^[2]概括了由核磁共振谱所得出的各类信息。

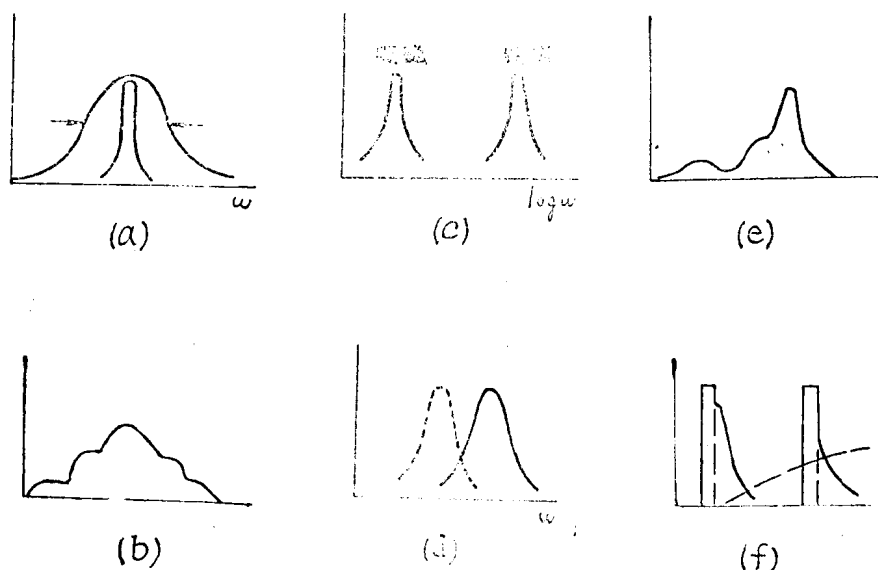


图 2.5 由 NMR 谱得到的信息

(a) 面积(二次矩), (b) 对称劈裂(四极矩效应), (c) 磁位移, (d) Knight位移, (e) 结构, (f) 信号随时间的变化(自旋——晶格弛豫)图中纵坐标均为连续波或自旋回波的幅度。

1. NMR线型

在理想的情况下,一个给定的被测核的 NMR 信号是一个具有共振频率为 $\omega = \gamma H$ 的锐线。实际上并非只有一个频率可以产生共振,而是有一个频带。其原因是各个被测核所处的环境略有不同。对特定的被测核来说,共振频率应为 $\omega = \gamma(H_0 + H_{\text{内}})$, $H_{\text{内}}$ 表示该特定原子核周围环境对它的合成磁场。不同的被测核 $H_{\text{内}}$ 稍有不同,所以 ω 也稍有不同。不同频率可以激发共振的被测核数目也不同,而是有一个分布 $g(\omega)$ 。于是得到的共振吸收曲线如图 2.6 (a) 所示,吸收曲线有一定的形状,称为线型,可见线型 $g(\omega)$ 是和物质的结构密切有关的,此外,它还受到分子运动和外磁场不均匀的影响。对线型的分析通常用以下几种方法:

(1) 线宽: ① 半高宽——强度的最大值的一半所对应的频率差,见图 2.6(b), $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$, ② 拐点宽——线型拐点处(即 $\frac{dg(\omega)}{d\omega}$ 的二极值处)所对应的频率差,如图 2.6(c) 所示,

$$\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1 \approx T_2^*, \quad \frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma\Delta H,$$

T_2^* 为表观横向弛豫时间, ΔH 为磁场的不均匀度。

(2) 线高——谱线的最大值,

$$\frac{1}{2}g(\nu) = \pi g(\omega)_{\text{max}} = T_2^*。$$

(3) 频矩。定义谱线的 n 次频矩为:

$$\overline{\Delta\omega^n} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^n g(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega} \quad (2.7)$$

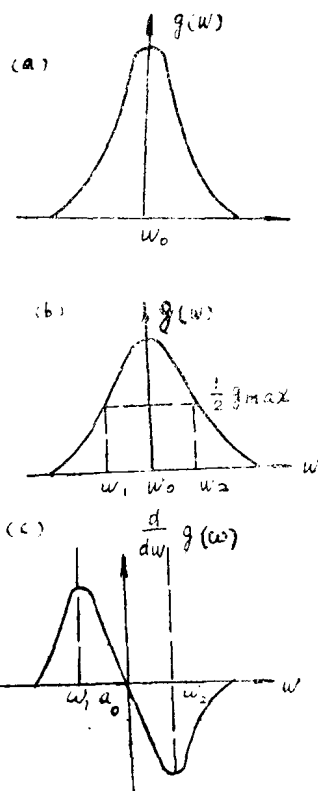
$$\text{一次矩: } \overline{\Delta\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0) g(\omega) d\omega / S$$

其中 $S = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega$, 如果谱线包含一个极大值,则一般有 $\overline{\Delta\omega} = 0$, 否则认为这条谱线是由几条共振线型合成的。

$$\text{二次矩: } \overline{\Delta\omega^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^2 g(\omega) d\omega / S$$

$$\text{四次矩: } \overline{\Delta\omega^4} = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^4 g(\omega) d\omega / S, \dots\dots\text{依此类推。}$$

从理论上说,矩的次数愈高,愈能反映线型的实际,由于仪器稳定度的限制,一般实用的只有二次矩和四次矩。对于不太复杂的分子,利用二次矩和四次矩可以了解分子结构。



(a) 共振吸收曲线;
(b) 共振吸收线的半高宽;
(c) 共振吸收线的拐点宽。

图 2.6

2. Knight位移

在相同的外磁场下, 对于同一个核来说, 它在导电基体(如金属)中的 NMR 共振频率相对于处于抗磁、非金属参考物质中的共振频率有一个位移, 此效应即为 Knight 位移, 它标征了外加场因受具有未被补偿的电子的影响而发生的变化, 用 K 来标记,

$$K = \frac{\omega_m - \omega_0}{\omega_0} = \frac{H_0 - H_m}{H_0} \quad (2.8)$$

其中 ω_m 是在金属中的共振频率, ω_0 是在相同的场 H_0 下而处于抗磁、非金属参考物质中的共振频率。 H_m 和 H_0 分别为在金属中和参考物质中的共振场。在两种情况下, 共振频率都只有单值。

在过渡金属中存在着三种与温度有关的 Knight 位移 $K(T)$ 的贡献:

$$K(T) = K_s + K_d(T) + K_v,$$

$$= \frac{8\pi}{3} \Omega \chi_P^S \langle |\psi_s(0)|^2 \rangle_F - \frac{8\pi}{3} \Omega \chi_P^S(T) \langle |\psi_{cp}(0)|^2 \rangle + 2 \Omega \chi_{vv} \left\langle \frac{1}{\gamma^3} \right\rangle_{met} \quad (2.9)$$

其中第一项是由费米面上的 S 电子的泡利顺磁性引起的, 第二项是核心极化的贡献, 第三项是与温度无关的顺磁磁化率 (Van-Vleck) 有关的。

概括来说, NMR Knight 位移是由在核处的净自旋不平衡造成的, 它依赖于自旋 $\uparrow$ 和自旋 $\downarrow$ 的电子密度的差, 从而产生一个磁场附加在外加场之上。

在非立方对称的情况下, 发生 Knight 位移的各向异性, 它影响了线宽, 通过线宽的研究可得到关于电子结构和交互作用的信息。

3. 磁位移

在有自发磁化的过渡金属中, 存在着核心电子受 3d 电子的极化而产生的本征超精细场 $H_{int}^{(d)}$, 通常它的数量级较实验室所加的外磁场大, 在 NMR 实验中, 共振频率将位移相应的数量级。图 2.5(c)。

4. 四极相互作用

$I > \frac{1}{2}$ 的核具有一个电四极矩 Q, 它是测定核电荷分布对于球形对称的偏离的一个量,

如果该核处在电场梯度 $-\frac{\partial E}{\partial z} = V_{zz}$ 中, 则核四极矩将和电场梯度相互作用, 交互作用能为

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4} \cdot \frac{3m^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)} \quad (2.10)$$

$m = -I, (-I+1) \dots I$, 于是核态 i 的能级发生劈裂, 在没有磁劈裂的情况下四极劈裂可直接用连续波共振谱仪观测到, 这种技术称核四极共振。然而, 通常四极相互作用是作为对 NMR 谱的微扰被观测到的, 如果四极劈裂大于波谱仪的分辨率, 则会出现分开的伴线 (图 2.5(b)), 且 NMR 线将被展宽, 这种线的加宽可用来灵敏地判断内部结构, 如在 Mn-Al 合金中, ^{27}Al 的共振线的加宽可用来研究退火效应。

5. NMR谱线的精细结构

在顺磁物质(如稀释合金)中的 NMR 线的精细结构, 通常是由于存在着不同的电子环境造成的(如 Friedel 自旋密度振荡)。在自发磁化材料中, 可能存在着具有不同内场的不同晶格位置, 它们对相同的同位素给出不同的 NMR 共振频率。

6. 弛豫时间

由于射频场的作用, 使原来在恒定磁场下自旋分布的热平衡状态遭到破坏, 而被测原子核与周围原子核或电子的相互作用却要使原来的热平衡得以保持, 这种力图恢复热平衡状态的作用称为弛豫作用。弛豫作用的强弱由弛豫时间来表征, 被测核与周围的相互作用越强, 能量的转移也越快, 则恢复所需要的时间越短, 相反则越长。在恒定磁场中, 热平衡条件下, 自旋在各塞曼能级上按波尔兹曼规律分布。若恒定磁场 H_0 选作 Z 轴, 则原子核磁矩在 Z 轴上的投影的总和为 $M_z = M_0$, 在 X、Y 轴上的投影平均为 0, 即 $M_x = M_y = 0$, 如图 2.7(a)所示, 这就是磁化矢量 $\vec{M}$ 绕外磁场 $\vec{H}_0$ 进动的情况。当加入频率 $\omega = \omega_0 = \gamma H_0$ 的射频场后, 在以 ω_0 转动的旋转坐标中, 产生一个合成磁场 $\vec{H}_e$, 称为有效场, $\vec{H}_e = \vec{H}_0 + \vec{H}_1$ 。而磁化矢量 $\vec{M}$ 转向 $\vec{H}_e$, 最终于 $\vec{H}_e$ 重合, 这时对应于共振吸收, 见图 2.7(b), 当射频场很强时, 磁化矢量 $\vec{M}$ 便“翻倒”在 X Y 平面上, 这时塞曼能级上的核子数接近相等, 称为饱和。弛豫作用则使“翻倒”了的 $\vec{M}$ 回复到原来的 Z 轴上。弛豫过程可分为二类: 一是使 M_z 由零恢复到平衡状态 $M_z = M_0$, 这种弛豫作用涉及物体宏观能量变化, 也即涉及到被测原子核与周围“环境”的宏观能量交换, 这一类称为纵向弛豫或自旋——晶格弛豫, 纵向弛豫时间用 T_1 表示。另一类弛豫作用是使 M_x 、 M_y 消失, 这种弛豫作用在宏观上看不出能量变化, 它只是通过被测核与周围同类核的相互作用, 使得样品内核磁矩的指向均匀分布, 而达到 $M_x = M_y = 0$, 这类弛豫称为横向弛豫或自旋——自旋弛豫, 横向弛豫时间为 T_2 , 横向弛豫不但受到物质结构的影响, 同时还受到外磁场不均匀度的影响。因此, 除了正弦的变化 $e^{-i\omega t}$ 外, M_x 、 M_y 正比于 e^{-t/T_2} 而弛豫, M_z 正比于 e^{-t/T_1} 而弛豫。

脉冲波谱仪最适用于研究核共振信号的时间依赖关系, 采用合适的脉冲序列可以测量出 T_1 和 T_2 。

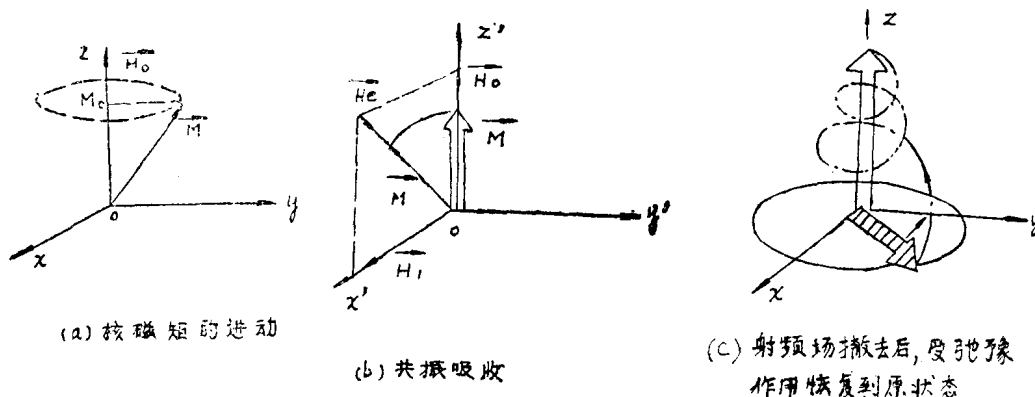


图 2.7

IV. 在磁有序材料中 NMR 的特点

我们所关心的是 NMR 在磁有序固体这个特殊领域中的应用和进展,为简洁起见,我们称它为铁磁核共振(FNR)^[3]。

1. 由于电子磁矩的定向排列所产生的自发磁超精细场,使我们可以不需用大的外加磁场而观测到FNR,这种在核位置处的、大的有效内磁场使核自旋态发生塞曼分裂。

2. 在单畴和多畴铁磁材料中,核并不受外加射频场的直接驱动,射频场使畴壁振动或畴的磁化强度以核的拉莫频率转动。这种壁或畴的运动在核处产生一个有效的射频场,它比外加的射频场强几千倍。因此,产生了很高的FNR频率($10^2 \sim 10^4$ MHz)。

3. 畴壁和畴的 FNR 信号在两个方面都是不同的: 由于在壁和畴中的核处场的不同而致的FNR频率的不同,和由于不同的增强因子(即 $\eta_w > \eta_D$)而造成的FNR 信号强度的不同。

4. FNR线宽通常比在抗磁固体中观察到的NMR线宽大1~3个数量级,典型的FNR 线宽范围在 $10^2 \sim 10^4$ Oe.(或 $100 \sim 10$ MHz)这主要是由于试样的不均匀性和有效局域场的变化(即不均匀的线增宽)所致。幸而,在大多数的铁磁体中射频增强因子 η 的范围为 $10^2 \sim 10^3$,这导致了 η^2 为 $10^4 \sim 10^6$ 的信号增强,它补偿了大的FNR线宽。因此,有可能检测到低丰度同位素的FNR信号,例如仅为2%自然丰度的 ^{57}Fe 。

5. 由于有强的长程核自旋——自旋交互作用效应,FNR 频率相对于与静态超精细场成正比的频率有一位移,这种位移称“频率曳调”(Frequency pulling), $(\omega_{\text{观测}} - \omega_0) \sim \eta \cdot m_I / m_S$, η 是增强因子, m_I 是核的磁化强度, m_S 是电子的磁化强度。

6. 在 FNR 中观察到的能量损耗是由于因核引起的电子损耗的变化,核磁化率的实部和虚部都对这种损耗有贡献,于是在铁磁试样的内部建立了一种把吸收和色散模式相混合的机制,FNR 信号通常是这些模式的结合,而不是如在一般的 NMR 那样的纯吸收。此外,FNR 线一般被不均匀地加宽,所观察到的线形敏感于外加射频场的大小,以及试样的纯度、缺陷和周围温度等因素。

7. FNR中共振频率的范围为 $20 \sim 450$ MHz,而对稀土金属来说,则高达4 GHz,在约200 MHz以下,某些FNR谱仪可方便地由商品的仪器装配而得,在200 MHz以上,则必需采用专门的超高频和微波技术来观测 FNR 信号,如空腔共振器,用来调谐和匹配的勒谢尔线,灯塔管和速调管等。

如上所述,由于有大的增强因子 η ,FNR信号是容易观测到的。但在许多磁性材料中,由于太大的线宽和低的信号幅度,FNR 信号还是不能观测到。在脉冲波谱仪中,大的线宽意味着短的自旋——自旋弛豫时间,因此,也意味着在一个激发射频脉冲之后很短的自由感应蜕变,由于通常的最小脉冲时间为 $0.5 \mu\text{s}$ 左右,用市售的波谱仪去检测 T_2 短于几个微秒的FNR信号,如果不说不可能的话,也是非常困难的。

V. 应 用

1. 超精细场的测量

NMR 的最大应用是测定在不同的晶格位置处的超精细场作为材料组成、材料的处理、