

凝聚态物理学丛书

马如蹇 徐英楚 主编

穆斯堡尔谱学

科学出版社

凝聚态物理学丛书

穆斯堡尔谱学

马如璋 徐英庭 主编

KG06/18



科学出版社

1996

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

穆斯堡尔谱学是一种新的谱学技术,从发现至今的30多年中,应用日益广泛。本书较详细地介绍了穆斯堡尔谱学的基本原理、实验和分析方法以及它在物理学、化学、地学、生物学、工学和人文科学中的应用。书中着重阐明物理概念及实际应用,并注意近期国内、外在这一领域中的重大进展。各章作者都是从事这方面工作多年的专家和学者。全书共13章,主要论述穆斯堡尔效应、超精细相互作用、实验方法、数据处理以及在各个领域中的应用。书末还附有四个附录供读者查用。

本书可供从事穆斯堡尔谱学研究、教学、应用的科技人员、工矿企业技术人员以及大专院校有关专业师生参考。



北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1996 年 1 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1996 年 1 月第一次印制 印张: 27 插页: 3

印数: 1—850 字数: 708 000

ISBN 7-03-004559-9/O·785

定价: 58.00 元

《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学，通过半个世纪以来的迅速发展，已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看，凝聚态物理学无非是固体物理学的向外延拓。由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效，所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚态物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科，而且新的分支尚在不断迸发。还有，凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透，有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等有关学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件(如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至处于各种极端条件)下发生的变化，常常可以发现多种多样的物理现象和效应，揭示出新的规律，形成新的概念，彼此层出不穷，内容丰富多彩，这些既体现了多粒子体系的复杂性，又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力的挑战，更重要的是，这些规律往往和生产实践有着密切的联系，在应用、开发上富有潜力，有可能开辟出新的技术领域，为新材料、元件、器件的研制和发展，提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展，导致了一系列重要的技术突破和变革，对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要，促进凝聚态物理学的发展，并为这一领域的科技人员提供必要的参考书，我们特组织了这套《凝聚态物理学丛书》，希望它的出版将有助于推动我国凝聚态物理学的发展，为我国的四化建设做出贡献。

主 编：葛庭燧

副主编：冯 端

序

30多年前的圣诞节前夕，年仅32岁的穆斯堡尔(R. L. Mössbauer)，从瑞典国王手里接过了诺贝尔物理奖这一桂冠，这是对他科学上所作出的杰出贡献的崇高奖励。因为他发现了以他名字命名的无反冲核共振吸收效应(即穆斯堡尔效应)，从而使得以以前许多难以精确研究的难题(包括爱因斯坦相对论的实验室验证和许多固体物理研究等)得以解决。在此之前，只有布拉格、李政道和狄拉克曾在年轻时获得过这一殊荣。穆斯堡尔的发现是实验性的，他创造了一个崭新的重要实验手段，其开创性成果仅在二三年内就得到了世界的公认。由此可看出它的重要意义和价值。在这一荣誉面前，穆斯堡尔既没有自诩是首创，也没有自吹自擂、不可一世，而是首先将这一殊荣和功劳归功于为此学科奠定基础的先行者们，归功于指引他在这一领域努力奋斗和给予他宝贵支持的导师 H. Maier Leibnitz。穆斯堡尔的这些行为充分表现了一个科学家应有的高贵品德，并为后人树立了倍受世界各国科学家崇敬的光辉楷模。

自穆斯堡尔谱学建立以来，我国许多大专院校和研究所(包括研究生院)相继开展了这一学科的教学和科研工作，并取得了很大进展和丰硕成果，受到了国内外的高度重视。但在应用方面，与所投入的力量相比，还没有得到应有的广泛应用。出现这种情况有多种原因，其中一个重要原因是我国科研或教学工作中学科划分过细，关心的领域过窄，不同学科不同领域之间既缺乏交流的愿望，更缺乏具备接触与交流的条件。

我国的理工科教育，受到历史条件的限制，诸如就教学传统思想来说，在抗日战争和解放战争时期，实验条件困难，教育经费不足，学校中讲课较多，实验较少，正如张文裕教授在1984年所指出

(见郭奕玲、沙振舜等编著的《著名物理实验及其在物理学发展中的作用》一书中张文裕所作的“序”)：“中国的物理学教育与西方的教育相比而言，我们教的只是西方的一半，是不用动手的那一半！在西方，物理系的毕业生出路非常广阔，约百分之九十以上的人到其他学科搞科研或进工业部门搞应用研究，只有5—10%的人留校任教和作基础研究。我们的则可能相反，大部分人留下任教和作基础研究，而教的和研究的又大多是‘理论’（偏重数学和哲学），轮回教育，代代如此相传！”张文裕教授这一感慨和批评，不仅是针对物理学教育而言，而且也是针对其他理工科教育来说的。在这样一种“传统”下培养出来的学生，从事本专业的实验工作已经捉襟见肘，要想从事另外一个专业，希望应用穆斯堡尔谱学这样的实验、理论、计算和综合性很强的技术来解决自己本专业的课题，即使不望而却步，也只能望洋兴叹！

穆斯堡尔谱学没能得到广泛、有效的应用的另一原因是缺乏指导，即缺乏适合于我国教育国情的、系统、全面阐述这门学科并且对其应用以指导的参考书。

我国穆斯堡尔谱学工作者在马如璋教授和徐英庭教授的支持和领导下，结合各自的工作和经验，通过共同努力，编写了《穆斯堡尔谱学》一书，并被列入科学出版社出版的《凝聚态物理学丛书》之中。该书从原理、实验方法、数据处理、计算机拟合、以及在各领域的应用，作了全面、系统的详尽阐述，杼轴分明，内容实用。尽管本书不一定尽善尽美，甚至有些地方仍需进一步完善，但一部由集体完成的巨著，首先是发挥各个作者的长处，难以要求他们具有同一水平、同一文风以及完全一格的体例。但可以相信，该书的问世将会促进穆斯堡尔谱学在我国更广泛的应用和发展，促进不同专业的科技工作者和穆斯堡尔谱学工作者共同努力，发扬穆斯堡尔的学风，为科学技术的发展和社会主义经济建设进行真诚的合作，使我国穆斯堡尔谱学在四个现代化的建设中发挥更大的作用和结出更丰硕的硕果。

柯俊

目 录

《凝聚态物理学丛书》出版说明	葛庭燧、冯 端	i
序	柯 俊	iii
第一章 绪论	马如璋	1
§ 1.1 引论		1
§ 1.2 穆斯堡尔谱学给出的信息		3
1.2.1 磁偶极相互作用		3
1.2.2 电四极相互作用		4
1.2.3 电单极相互作用		4
1.2.4 原子运动给出的信息		5
§ 1.3 与穆斯堡尔谱学方法互相配合的实验方法		7
1.3.1 核磁共振 (NMR) 与核四极共振 (NQR)		7
1.3.2 扰动角关联 (PAC)		9
1.3.3 电子顺磁共振		10
1.3.4 正电子湮没谱学 (PAS)		11
1.3.5 μ 介子自旋共振		12
1.3.6 扩展的 X 射线吸收精细结构		12
1.3.7 中子谱		14
§ 1.4 若干微观研究方法的简单比较		14
§ 1.5 穆斯堡尔谱学的进展情况		18
参考文献		19
第二章 穆斯堡尔效应	徐英庭	23
§ 2.1 引言		23
§ 2.2 原子核 γ 射线共振吸收		24
§ 2.3 谱线的多普勒增宽		27
§ 2.4 穆斯堡尔效应的发现		29

§ 2.5 穆斯堡尔效应的物理图象	33
§ 2.6 穆斯堡尔效应的经典理论	35
§ 2.7 穆斯堡尔效应的量子理论	39
2.7.1 Lipkin 求和定则	40
2.7.2 无反冲分数的量子力学计算	43
§ 2.8 无反冲分数的讨论	48
§ 2.9 无反冲分数的各向异性	51
§ 2.10 无反冲分数的测定	53
§ 2.11 同步光中的穆斯堡尔效应实验	59
参考文献	59

第三章 超精细相互作用	郑裕芳	61
§ 3.1 引言		61
§ 3.2 同质异能移位		62
3.2.1 同质异能移位		63
3.2.2 二级多普勒移位		70
3.2.3 动态同质异能移位		72
§ 3.3 电四极相互作用		77
3.3.1 四极分裂		77
3.3.2 电场梯度		86
3.3.3 顺式和反式同质异构体的四极分裂		94
§ 3.4 磁偶极相互作用(磁超精细相互作用)		97
3.4.1 磁超精细分裂		97
3.4.2 超精细场的组成		101
§ 3.5 混合的磁偶极和电四极相互作用		111
§ 3.6 弛豫效应		118
§ 3.7 极化穆斯堡尔效应		126
参考文献		129

第四章 实验方法	张毓昌 李 哲	136
§ 4.1 引言		136

§ 4.2	典型的穆斯堡尔谱测量装置	139
§ 4.3	放射源	140
§ 4.4	吸收体	143
§ 4.5	驱动系统	144
4.5.1	电磁驱动器	144
4.5.2	驱动电路	146
4.5.3	函数发生器	148
§ 4.6	速度定标	151
§ 4.7	γ 射线探测器	152
§ 4.8	放射源和探测器间的间距	155
§ 4.9	数据采集系统	155
§ 4.10	穆斯堡尔谱测试的辅助设备	158
4.10.1	低温装置	158
4.10.2	磁铁	162
4.10.3	高温装置	162
4.10.4	高压装置	164
§ 4.11	穆斯堡尔实验方法的进展情况	165
	参考文献	167

第五章 数据处理.....李 士 169

§ 5.1	数据处理方法概述	169
§ 5.2	分立谱线的计算方法	173
5.2.1	高斯-牛顿法	173
5.2.2	改进的高斯-牛顿法	176
5.2.3	阻尼最小二乘方法	178
5.2.4	含修正因子的高斯-牛顿法	179
5.2.5	不求逆矩阵的高斯-牛顿法	183
5.2.6	考虑原子核的能级分裂和跃迁的计算方法	186
5.2.7	自洽拟合法	186
5.2.8	比较法	190
5.2.9	蒙特卡罗方法	193

§ 5.3 超精细磁场连续谱的分析方法	196
5.3.1 Hesse 方法	197
5.3.2 Window 方法	199
5.3.3 非对称谱线的拟合方法	199
5.3.4 假定一个 $P(H)$ 函数形式法和矩形图法	202
5.3.5 Vincze 方法	203
5.3.6 Voigt 函数基方法	206
§ 5.4 计算技巧	210
5.4.1 参数的初值	210
5.4.2 限制条件(约束条件)	212
5.4.3 计算结束的判据	213
§ 5.5 计算结果是否合理的判断	214
5.5.1 判断依据	214
5.5.2 χ^2 值增大的原因及其消除措施	219
§ 5.6 厚度修正方法	223
§ 5.7 拟合计算的实例	225
5.7.1 简单穆斯堡尔谱线的计算	225
5.7.2 复杂穆斯堡尔谱线的计算	228
5.7.3 非晶合金的穆斯堡尔谱的计算	232
参考文献	234

第六章 在物理学中的应用(一).....平爵云 236

§ 6.1 引言	236
§ 6.2 在基本物理原理中的应用	236
6.2.1 相对论	236
6.2.2 边带与量子拍	242
§ 6.3 在核物理中的应用	251
6.3.1 测定原子核的均方半径	252
6.3.2 测定原子核的电四极矩	252
6.3.3 测定核磁矩和核 g 因数	253
§ 6.4 点阵动力学	254
6.4.1 无反冲分数的测定	255

6.4.2 二级多普勒效应与点阵动力学	258
§ 6.5 在超导物理中的应用	260
6.5.1 超导体中的自旋弛豫	260
6.5.2 铁磁性与超导性的共存	262
6.5.3 高温超导	263
§ 6.6 在非晶态物理中的应用	264
6.6.1 非晶合金的微观结构	265
6.6.2 非晶磁学	268
§ 6.7 应用于扩散的研究	275
§ 6.8 自旋玻璃	279
6.8.1 历史背景	279
6.8.2 普通自旋玻璃	281
6.8.3 重入自旋玻璃	288
§ 6.9 表面物理	295
6.9.1 研究表面物理的方法	296
6.9.2 利用背散射技术研究表面	297
6.9.3 表面原子的扩散和振动	301
6.9.4 表面的电子结构与晶体结构	304
6.9.5 表面吸附的研究	306
6.9.6 表面及界面磁性的研究	307
§ 6.10 液晶研究中的应用	312
§ 6.11 超低温温度计	320
§ 6.12 进展情况	325
参考文献	329

第七章 在物理学中的应用(二).....张毓昌 336

§ 7.1 磁超精细相互作用	336
§ 7.2 超精细磁场的来源	340
§ 7.3 超精细磁场 H_{hf} 与自发磁化强度 M_s 间的关系	347
§ 7.4 超精细磁场的各向异性	350
§ 7.5 铁氧体和石榴石型材料的穆斯堡尔谱	351

§ 7.6	配位环境变化对超精细磁场的影响	355
§ 7.7	磁记录材料的穆斯堡尔谱研究	357
§ 7.8	薄膜及细颗粒磁性材料的研究	359
7.8.1	基本原理	359
7.8.2	集体磁激发	362
7.8.3	超顺磁弛豫	365
7.8.4	表面磁性研究	369
§ 7.9	磁性相变研究	371
§ 7.10	Morin 相变	377
§ 7.11	顺磁物质的超精细结构	383
§ 7.12	稀土磁性材料的穆斯堡尔谱研究	386
§ 7.13	成分调节固体的研究	391
§ 7.14	永磁材料的穆斯堡尔效应研究的新动向	395
	参考文献	397

第八章 在物理学中的应用(三).....徐祖雄、马如璋 401

§ 8.1	金属中的超精细相互作用	401
8.1.1	金属中的同质异能移位 δ	401
8.1.2	金属中的电场梯度	412
8.1.3	金属中的超精细磁场	419
§ 8.2	合金固溶体	422
8.2.1	以穆斯堡尔元素为基的稀释固溶体	423
8.2.2	以穆斯堡尔元素为溶质的稀释固溶体	426
8.2.3	浓固溶体	429
8.2.4	定量相分析	435
§ 8.3	金属间化合物	438
8.3.1	Fe-Si 系	438
8.3.2	Fe-Al 和 Fe-Zn 系	439
8.3.3	Ti-Fe 和 Zr-Fe 系	441
8.3.4	RE-Fe 系	443
8.3.5	Fe-Cr 系	444
§ 8.4	相变	444

8.4.1	固溶体分解	444
8.4.2	钢中的马氏体相变	445
8.4.3	有序化	447
8.4.4	含锡合金的相变	451
8.4.5	相图	453
§ 8.5	金属中的缺陷	455
8.5.1	晶界等缺陷	455
8.5.2	点缺陷	457
§ 8.6	金属中的氢及贮氢合金	462
8.6.1	铁合金系中的氢	462
8.6.2	金属间化合物中的氢	463
8.6.3	非晶态合金中的氢	467
§ 8.7	进展情况	467
	参考文献	470

第九章 在化学中的应用.....章 素 482

§ 9.1	引言	482
§ 9.2	金属的氧化态	483
§ 9.3	化学键	494
9.3.1	同质异能移位与化学键	494
9.3.2	化学键的探针	503
9.3.3	化学键的定量描述	505
9.3.4	π 反馈键的考察	507
§ 9.4	穆斯堡尔谱与化合物的结构研究	513
9.4.1	羰基化合物的结构研究	513
9.4.2	四极分裂应用于化合物结构的研究	518
9.4.3	金属有机化合物的空间结构研究	522
9.4.4	应用于结构研究的新进展	525
§ 9.5	穆斯堡尔谱与若干动态过程	529
9.5.1	固态反应	529
9.5.2	压力下的反应	534
9.5.3	自旋交迭过程	536

§ 9.6 冷冻溶液的穆斯堡尔效应·····	539
§ 9.7 穆斯堡尔效应与表面化学·····	549
9.7.1 穆斯堡尔效应研究表面的多种途径·····	549
9.7.2 表面原子的 G-K 效应·····	552
9.7.3 有关原子簇的信息·····	554
§ 9.8 穆斯堡尔效应与催化·····	559
9.8.1 助催化剂或添加物作用的考察·····	559
9.8.2 表征催化剂的金属分散度·····	561
9.8.3 研究金属与载体的相互作用·····	563
9.8.4 工业实用催化剂的研究·····	570
§ 9.9 进展情况·····	577
参考文献·····	580

第十章 在地学(地质和矿物学)中的应用·····李 哲 589

§ 10.1 引言·····	589
§ 10.2 矿物中铁的氧化态及配位数·····	590
10.2.1 矿物中铁的氧化态·····	590
10.2.2 矿物中铁的配位数·····	593
§ 10.3 矿物组分对四极分裂和内磁场参数的影响·····	594
10.3.1 矿物组分对四极分裂的影响·····	595
10.3.2 矿物组分对内磁场的影响·····	599
§ 10.4 混合价态矿物中的电子非局域化·····	602
10.4.1 热激活电子非局域化现象·····	602
10.4.2 黑柱石·····	606
10.4.3 迪尔石·····	610
10.4.4 钛榴石·····	613
§ 10.5 矿物中的次近邻效应·····	616
10.5.1 次近邻效应的模型·····	617
10.5.2 合成的钙铁辉石-铁辉石·····	619
10.5.3 铬铁矿·····	622
10.5.4 紫磷锰铁矿·····	624
§ 10.6 硅酸盐矿物中的 Fe^{2+} -Mg 有序-无序·····	626

10.6.1	有序-无序现象	626
10.6.2	Fe^{2+} -Mg 有序-无序的理想溶液模型	628
10.6.3	Fe^{2+} -Mg 有序-无序的简单混合模型	631
§ 10.7	矿物的固相反应	635
10.7.1	加热后白云母颜色变化及多色性	635
10.7.2	加热后镁钠闪石的氧化过程	640
§ 10.8	陨石和月岩	643
10.8.1	陨石	644
10.8.2	月壤和月岩	649
§ 10.9	进展情况	653
	参考文献	657

第十一章 在生物学(医学)中的应用.....顾元吉 660

§ 11.1	引言	660
§ 11.2	顺磁穆斯堡尔谱学	662
11.2.1	自旋哈密顿	663
11.2.2	顺磁弛豫效应	664
11.2.3	Kramers 离子和非 Kramers 离子	666
§ 11.3	血红素蛋白	670
11.3.1	二价低自旋血红素蛋白	672
11.3.2	二价高自旋血红素蛋白	676
11.3.3	三价低自旋血红素蛋白	681
11.3.4	三价高自旋血红素蛋白	685
§ 11.4	铁硫蛋白	689
11.4.1	1Fe 簇蛋白	690
11.4.2	2Fe 簇蛋白	694
11.4.3	3Fe 簇蛋白	698
11.4.4	4Fe 簇蛋白	702
11.4.5	钼铁蛋白	705
§ 11.5	铁输运蛋白	709
§ 11.6	生物体内的无机铁沉积	711
11.6.1	铁存储蛋白	711

11.6.2 趋磁细菌	713
§ 11.7 蛋白动力学	716
§ 11.8 医学方面的应用	722
11.8.1 血液样品的研究	722
11.8.2 肺组织中铁化合物的研究	728
§ 11.9 进展情况	732
11.9.1 生物大分子和模拟化合物	732
11.9.2 医学应用	734
11.9.3 环境污染、植物和微生物研究	736
参考文献	737

第十二章 在工学(冶金学、矿业等)中的应用.....徐祖雄 743

§ 12.1 金属矿的分类和处理	744
12.1.1 铁矿	744
12.1.2 锡矿	749
12.1.3 铋矿	751
12.1.4 铜矿	752
§ 12.2 石油工业	755
12.2.1 石油地质	755
12.2.2 油页岩	756
12.2.3 石油处理用催化剂	757
§ 12.3 煤炭工业	760
12.3.1 煤中的含铁矿物分类和特征	760
12.3.2 FeS_2 的定量测定	762
12.3.3 煤的氧化和燃烧	763
12.3.4 合成燃料(煤的液化)	766
§ 12.4 土壤和环境科学	772
12.4.1 土壤研究	772
12.4.2 环境污染	774
§ 12.5 钢铁工业	777
12.5.1 炼焦过程中的矿物行为	777
12.5.2 冶炼渣滓	778