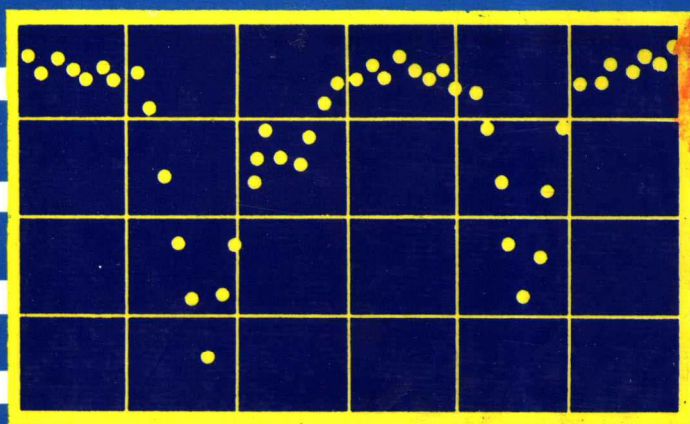
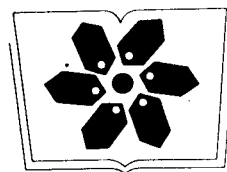


矿物穆斯堡尔谱学

李哲 应育浦 著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助项目

矿物穆斯堡尔谱学

李 哲 应育浦 著

科学出版社

1996

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书是作者多年来从事矿物穆斯堡尔效应研究的成果总结,它系统地介绍了穆斯堡尔效应原理及在矿物学中的应用。全书共分四部分。第一部分介绍穆斯堡尔效应原理、实验方法及计算方法;第二部分按结晶化学分类,给出了作者近年来以实验结果为主的各类矿物的穆斯堡尔谱及其解释;第三部分阐述了以次近邻效应和热激活电子离域为主要内容的穆斯堡尔中的精细效应;第四部分分述穆斯堡尔效应在矿物学和地质学研究领域中的应用。

本书适用于岩石、矿物、地球化学研究工作者及大专院校师生、研究生;对从事冶金、煤炭、固体物理以及专门从事穆斯堡尔效应应用研究的人员,也有参考价值。

矿 物 穆 斯 堡 尔 谱 学

李哲 应育浦 著

责任编辑 谢洪源

科学出版社出版

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

北京洛神公司照排

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1996 年 7 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1996 年 6 月第一次印刷 印张: 20 1/2

印数: 1—650 字数: 461 000

ISBN 7-03-005151-3/P·888

定价: 44.00 元

序

近 30 年来,矿物穆斯堡尔谱学获得了很大的发展,作为研究矿物的一种重要手段越来越普及,我国相继建立了许多穆斯堡尔效应实验室。我们大家都有一个共同愿望,希望有一本既介绍穆斯堡尔效应基础知识,又总结有关矿物穆斯堡尔谱学研究成果的一本专著,以便全面了解和掌握这种近代物理分析方法。现在,李哲和应育浦同志合作完成的这本专著终于问世,这对我国矿物学工作者来说将会大有裨益。

本书的两位作者是我们熟悉的矿物穆斯堡尔谱学专家,他们致力于矿物穆斯堡尔谱学研究 20 余年,硕果累累,建树颇多。在矿物中铁的价态、占位度、有序-无序、次近邻效应、电子离域、阴离子配体的无序缺席、矿物的标型特征及地质温压计等方面都有精辟的研究。他们的研究领域涉及硅酸盐矿物、氧化物、硫化物和各种盐类,涉及基础理论和应用研究。因此,由这样的专家撰写的专著必然是很有特色的。

这本专著不但包括了迄今为止使用穆斯堡尔效应研究过的大部分重要矿物,而且对穆斯堡尔效应在矿物学中应用的许多重要方面有很深入的论述。它不仅介绍了当今国外的研究成果,而且也介绍了作者自己 20 余年来的研究成果。因而本书不仅对矿物学家、岩石学家、物理学家和化学家是有用的,对初学者来说,亦为入门之锁钥。因此,我认为这是一本很好的矿物穆斯堡尔谱学专著,在本书出版之际,我欣然为此书作序,以示祝贺,并借此机会把它推荐给众多读者。

中国科学院院士
矿物学教授 叶大年
1994 年 5 月 5 日

ABSTRACT

The infiltration among different disciplines is significant for the development of natural science. Physical theories and methods have been infiltrated to mineralogy for the past three decades, and a new frontier science, physics of minerals, has been formed. Mössbauer spectroscopy of minerals is a very important branch in physics of minerals.

First, Mössbauer effect seems to be only an interesting phenomenon. However, after its significance had been recognized, avalanche study activities took place. K. Mössbauer, as one of the excellent experimenters of physics in the 20th century, opened up a new area in the study of physics. Thirty years after, almost all of the branches of natural science are flourished by using Mössbauer effect. Like many other disciplines, mineralogy also benefits from the important discovery in physics. Since iron is one of the most important elements in the crust of earth, and nuclear resonance is very sensitive to 14.4 keV-ray energy of ^{57}Fe and the half time of ^{57}Co source is longer, the studies of ^{57}Fe Mössbauer effect are most favoured by mineralogists even if Mössbauer effect has been observed in nearly 100 isotopes up to the present time.

The authors started to be engaged in the study of Mössbauer spectroscopy of minerals in the 1970s when Mössbauer spectroscopy was developing vigorously. A large amount of Mössbauer data of minerals have been obtained in the authors' laboratory and more than 80 Mössbauer papers concerning spectrometer, methodology, order-disorder, hyperfine interactions and meteorites have been published by the authors for the past twenty years. This book is a monograph combining many important studies based on the authors' research work for many years. The book is divided into three sections. The principles and the experiment methods and the computer analysis of Mössbauer effect are briefly introduced in the first section (Chapters 1—3). The second section (Chapters 4—6) deals with the interpretation of Mössbauer spectra of minerals. These minerals include silicates, sulfides, oxides, hydrated oxides, phosphates, tungstates, carbonates and borates. The third section (Chapters 7—12) is directed to introducing several important aspects of Mössbauer application to mineralogy, including the thermally activated electron delocalization in minerals (Chapter 7), the next nearest neighbor effect (Chapter 8), the oxidation state and coordination number as well as the relation between isomorphous replacement and Mössbauer parameters (Chapter 9), the order disorder (Chapter 10), the magnetic order in silicates (Chapter 11) and the Mössbauer spectroscopy of meteorite and lunar materials (Chapter 12). This book focuses on

Mössbauer applications to mineralogy and earth science, and covers the authors' and many other scientists' publications. As a frontier science between mineralogy and physics and a bridge between the scientists in the two disciplines, this book will not only be useful to the scientists who are engaged in mineralogy, petrology and geochemistry, but also play a role of casting a brick to attract jade for the scientists who are actively concerned with solid state physics and chemistry.

前 言

自然科学各学科之间的相互渗透,对推动自然科学的发展有着十分重要的意义。近30年来,物理学的理论和方法逐渐渗透到矿物学中,形成了一个崭新的边缘学科——矿物物理学。这是矿物学经历了由偏光显微镜的引入而形成的第一次变革(19世纪中叶),由X射线结构分析而引起的第二次变革(20世纪初期)和矿物形成的物理化学条件研究而引起的第三次变革(20世纪30年代)之后,正在经受着的更为广泛和更为深刻的第四次变革。本书所涉及的矿物穆斯堡尔谱学就是矿物物理学中的一个重要分支。

穆斯堡尔效应作为20世纪物理学最出色的实验工作之一,被认为是实验物理的一个里程碑。在发现这个效应不久,就在各个学科领域中引起了雪崩式的研究活动。穆斯堡尔本人由于这一重要发现而于1961年荣获诺贝尔奖金。此后30多年,自然科学的几乎所有领域都由于应用这一效应而出现了兴旺景象。矿物学也和其它学科一样,受益于物理学的这一重要发现。从1957年穆斯堡尔发现这一效应开始,经过矿物学家、物理学家和化学家的共同努力,开创并完善了矿物穆斯堡尔谱学这一矿物学的重要分支。

矿物穆斯堡尔谱学主要是在量子理论和晶体结构的基础上,通过 γ 射线与矿物之间相互作用所得到的有关信息,来确定矿物中铁的氧化态、配位数及自旋态、有序-无序以及研究矿物中次近邻效应、热激活电子离域和磁学性质等,此外,月球物质和陨石等复合物相的研究也是矿物穆斯堡尔谱学的重要内容。由于铁是地壳中最重要的组成元素之一,核共振对 γ 射线的依赖最为灵敏,以及 ^{57}Fe 穆斯堡尔效应使用的 ^{57}Co 辐射源的半衰期较长,因此,尽管已在100多种同位素中观察到穆斯堡尔效应,但 ^{57}Fe 穆斯堡尔效应的研究最受矿物学家的青睐。本书将全面介绍 ^{57}Fe 穆斯堡尔效应在矿物学中的应用。

在矿物穆斯堡尔谱学蓬勃发展的70年代,本书作者步入这一领域。20余年来,发表有关论文80余篇,涉及到该领域的许多重要方面。本书是在作者以往研究工作的基础上,综合国内外研究成果的一本专著。作为矿物学和物理学科学工作者之间的桥梁,作者希望本书不但能对矿物学家、岩石学家和地球化学家有所帮助,而且对物理学家和化学家也能起到抛砖引玉的作用。

本书的第一、二、三、五、七、八、九、十一和第十二章由李哲撰写,第四、六和第十章由应育浦撰写。在本书成稿和出版过程中,承蒙矿物岩石学界叶大年、董申葆、苏树春、王濮、朱自尊、从柏林、李增全和赫伟等诸位教授同仁、物理学界王裕先、金明芝、张毓昌、邹广田、苏文辉、夏元复等诸位教授同仁以及Gijs Calis和Ineke Calis博士的热情鼓励。在当前科技书籍的出版面临重重困难的情况下,这对作者决心出版本书起到了很大的推动作用;在这里特别要提到的是:中国科学院院士、著名矿物学家叶大年先生在百忙之中审阅了全书,并欣然为本书作序,教授级高级工程师邵兴亚和工程师胥云完成了本书的众多图件,作者在这里一并表示深切谢意。

作者

1994.5.1

目 录

序

ABSTRACT

前 言

第一章 穆斯堡尔效应	(1)
第一节 引言	(1)
第二节 放射性和放射性衰变	(1)
第三节 海森伯测不准原理和自然线宽	(3)
第四节 原子核的性质	(4)
一、原子核的半径	(4)
二、原子核的电四极矩	(5)
三、原子核的自旋和磁矩	(5)
第五节 多普勒效应	(6)
第六节 原子和分子的共振荧光	(8)
第七节 穆斯堡尔效应	(9)
第二章 超精细相互作用	(15)
第一节 引言	(15)
第二节 同质异能位移	(15)
第三节 四极分裂	(18)
第四节 磁分裂	(20)
第五节 超精细相互作用中的混合效应	(22)
第六节 穆斯堡尔谱线线型	(23)
第七节 点阵振动的各向异性(Goldanskii-Karyagin 效应)	(23)
第三章 实验技术和计算方法	(26)
第一节 穆斯堡尔谱仪的基本设备	(26)
一、辐射源	(26)
二、驱动装置	(27)
三、检测器	(28)
四、数据记录和分类装置	(29)
第二节 穆斯堡尔谱仪的辅助设备	(30)
一、低温装置	(30)
二、高温装置	(32)
三、高压装置	(33)
第三节 穆斯堡尔效应的实验方法	(34)
一、吸收体的制备	(34)

二、速度的标定	(35)
三、余弦效应	(36)
第四节 穆斯堡尔谱的计算方法	(36)
一、高斯-牛顿法	(36)
二、Moore-Penrose 广义逆矩阵法	(38)
三、不求逆矩阵的 Slavic 方法	(38)
第四章 矿物的结晶化学	(41)
第一节 引言	(41)
第二节 晶体的对称性	(41)
第三节 离子占位和有序-无序	(42)
第四节 配位多面体	(44)
第五节 非配比性	(47)
第六节 同结构、类质同形和固溶体	(47)
第七节 多型和多型性	(48)
第八节 派生结构和超结构	(49)
第九节 晶体场理论	(50)
一、电子轨道	(50)
二、配位多面体中晶体场效应	(50)
三、电子的自旋态	(53)
四、电子跃迁	(54)
五、仪器和方法	(54)
六、晶体场理论的应用	(55)
第五章 硅酸盐矿物的穆斯堡尔谱	(57)
第一节 引言	(57)
第二节 矿物穆斯堡尔谱的解释方法	(58)
第三节 岛状硅酸盐	(60)
一、橄榄石族	(60)
二、莱河矿	(62)
三、石榴子石族	(64)
四、夕线石	(67)
五、莫来石	(68)
六、红柱石	(69)
七、十字石	(70)
八、复合矿	(72)
九、绿帘石、褐帘石、红帘石	(74)
十、硬绿泥石	(76)
第四节 单链硅酸盐:辉石	(78)
一、辉石的分类和晶体结构特点	(78)
二、镁铁辉石	(79)
三、钙辉石	(81)

四、钠辉石	(83)
五、锂辉石	(83)
第五节 单链硅酸盐:似辉石	(84)
一、蔷薇辉石	(84)
二、硅铁灰石	(86)
三、铁三斜辉石	(87)
第六节 双链硅酸盐:角闪石	(88)
一、角闪石的分类和晶体结构特点	(88)
二、镁铁锰闪石	(90)
三、钙质闪石	(92)
四、钠钙质闪石	(94)
五、碱质闪石	(95)
第七节 层状硅酸盐:云母	(95)
一、云母和粘土矿物的晶体结构特点	(96)
二、黑云母-金云母	(98)
三、铁锂云母和锂云母	(100)
四、白云母和海绿石	(100)
五、黄绿脆云母和珍珠云母	(101)
第八节 层状硅酸盐:粘土矿物	(102)
一、蒙脱石-蛭石	(102)
二、滑石-叶蜡石	(103)
三、蛇纹石-高岭石	(103)
四、绿泥石	(105)
第九节 环状硅酸盐	(105)
一、绿柱石	(106)
二、堇青石	(107)
第十节 架状硅酸盐	(108)
一、柱星叶石	(108)
二、长石	(109)
第六章 硫化物、氧化物和其它类矿物的穆斯堡尔谱	(111)
第一节 引言	(111)
第二节 硫化物	(111)
一、闪锌矿	(111)
二、黄铜矿	(113)
三、陨硫铁	(115)
四、磁黄铁矿	(115)
五、镍黄铁矿	(116)
六、黄铁矿和白铁矿	(117)
七、毒砂及有关矿物	(120)
八、其它硫化物	(120)
九、硫化物的高压穆斯堡尔效应	(122)

第三节 氧化物矿物	(124)
一、赤铁矿	(124)
二、钛铁矿	(126)
三、尖晶石类矿物	(127)
四、钙钛矿	(131)
第四节 氢氧化物矿物	(132)
一、针铁矿	(132)
二、 β 羟铁矿	(134)
三、纤铁矿	(135)
第五节 磷酸盐	(137)
一、蓝铁矿	(137)
二、氟磷锰铁矿和羟磷锰铁矿	(139)
三、锰褐磷锂矿	(142)
第六节 钨酸盐	(143)
第七节 碳酸盐	(144)
一、铁白云石	(144)
二、菱铁矿	(145)
第八节 硼酸盐	(146)
第七章 铁混合价矿物中的热激活电子离域	(150)
第一节 引言	(150)
第二节 分子轨道模型	(151)
第三节 晶体结构特征	(153)
第四节 磁铁矿	(154)
第五节 赤铁矿-钛铁矿固溶体	(155)
第六节 黑柱石	(157)
第七节 迪尔石	(159)
第八节 绿锥石	(161)
第九节 霓辉石	(163)
第十节 钛榴石	(164)
第八章 矿物中的次近邻效应	(167)
第一节 引言	(167)
第二节 次近邻效应的物理解释及数学模型	(167)
第三节 合成的钙铁辉石-铁辉石	(170)
第四节 绿辉石	(172)
第五节 合成的锥辉石-钙铁辉石	(174)
第六节 普通辉石	(174)
第七节 铝斜方辉石	(175)
第八节 黑电气石	(177)
第九节 铬铁矿	(179)

第十节 紫磷锰铁矿·····	(181)
第九章 氧化态、配位数及类质同象替代与穆斯堡尔参数的关系 ·····	(183)
第一节 引言·····	(183)
第二节 矿物中铁的氧化态和电子组态·····	(183)
第三节 矿物中铁的配位化学与化学键·····	(187)
一、配位数与同质异能位移·····	(187)
二、化学键与同质异能位移·····	(188)
三、顺式和反式构型与四极分裂·····	(191)
第四节 类质同象替代对四极分裂的影响·····	(193)
一、影响四极分裂的因素·····	(193)
二、橄榄石·····	(194)
三、钙辉石·····	(195)
四、钠辉石·····	(197)
五、Fe-Mg-Mn 闪石·····	(198)
六、碱质闪石·····	(200)
七、钙质闪石·····	(200)
八、层状硅酸盐·····	(201)
第五节 类质同象替代对内磁场的影响·····	(202)
一、铝赤铁矿·····	(203)
二、铝针铁矿·····	(205)
三、 Fe_3O_4 - Mn_3O_4 固溶体·····	(206)
第十章 阳离子有序-无序 ·····	(208)
第一节 引言·····	(208)
第二节 阳离子分布和有序-无序·····	(208)
第三节 有序化类型和研究意义·····	(208)
第四节 固溶体和热力学公式·····	(209)
第五节 用穆斯堡尔谱测定离子占位的依据和表达方式·····	(210)
一、离子占位的概念·····	(210)
二、用穆斯堡尔谱测定离子占位的依据·····	(210)
三、离子占位的表达方式·····	(211)
第六节 斜方辉石中 Fe^{2+} 的占位及有序-无序·····	(211)
一、研究历史·····	(211)
二、斜方辉石中 Fe^{2+} 占位的计算方法·····	(213)
三、斜方辉石的热试验及平衡等温线·····	(214)
四、斜方辉石 Fe^{2+} 占位的测定结果·····	(217)
五、热力学讨论·····	(222)
六、月岩辉石中 Fe^{2+} 的占位·····	(224)
第七节 橄榄石中 Fe^{2+} 的占位及有序-无序·····	(225)
一、Mg-Fe 系列橄榄石中阳离子占位·····	(225)
二、 Fe^{2+} - Fe^{3+} -Mg 系列橄榄石中阳离子占位·····	(234)

三、Ni-Fe 橄榄石中阳离子占位	(235)
四、Mn-Fe 橄榄石中阳离子占位	(236)
五、关于橄榄石中阳离子占位的讨论	(238)
第八节 角闪石中 Fe^{2+} 的占位及有序-无序	(239)
一、直闪石中 Fe^{2+} 的占位和有序-无序	(239)
二、镁铁闪石-铁闪石中 Fe^{2+} 的占位及有序-无序	(240)
三、阳起石中 Fe^{2+} 的占位及有序-无序	(246)
四、其它钙质角闪石中 Fe^{2+} 的占位和有序-无序	(247)
五、碱性闪石中 Fe^{2+} 的占位和有序-无序	(248)
第九节 云母中 Fe^{2+} 的占位及有序-无序	(250)
一、 Fe^{2+} 在黑云母中的占位及有序-无序	(250)
二、 Fe^{2+} 在白云母中的占位及有序-无序	(251)
第十一章 硅酸盐矿物的磁有序	(254)
第一节 引言	(254)
第二节 固体的磁性质和研究方法	(254)
一、原子的磁性	(255)
二、物质的宏观磁性	(255)
三、物质中的磁相互作用	(257)
四、磁性的研究方法	(258)
第三节 层状结构	(259)
一、三八面体层状结构	(260)
二、二八面体层状结构	(263)
第四节 带状和链状结构	(263)
一、带状结构	(264)
二、链状结构	(267)
三、黑柱石	(269)
第五节 格架结构	(271)
第六节 团(群)结构	(273)
第十二章 陨石、月壤和月岩	(274)
第一节 引言	(274)
第二节 陨石	(275)
一、陨石及其分类	(275)
二、普通球粒陨石	(276)
三、碳质球粒陨石	(284)
四、无球粒陨石	(288)
五、铁陨石	(290)
第三节 月球物质	(293)
一、月壤	(293)
二、月岩	(295)
参考文献	(297)

第一章 穆斯堡尔效应

第一节 引言

穆斯堡尔效应是一种无反冲核的 γ 射线的共振吸收现象,也称 γ 射线的共振荧光现象。由于它对 γ 射线能量的细微变化非常灵敏,因此可以用它来探测共振原子核附近的物理和化学环境所引起的共振 γ 射线能量的微小变化。1957年德国物理学家穆斯堡尔(Mössbauer)在观测 ^{191}Ir 的 γ 射线共振吸收时发现了这种现象。几年之后,人们逐渐认识到穆斯堡尔发现的这种现象的重要意义,并且在1961年以他的名字命名了物理学中这一重要发现。从发现这一效应至今30多年来,穆斯堡尔效应的应用涉及到基础研究的各个领域,形成了自然科学的一个重要分支——穆斯堡尔谱学。

在深入介绍穆斯堡尔效应之前,先来讨论放射性、核性质、多普勒效应等一些与穆斯堡尔效应有关的基本概念,这样可以更好地理解穆斯堡尔效应的原理及其超精细相互作用。

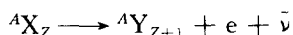
第二节 放射性和放射性衰变

原子核由质子和中子组成,质子和中子统称为核子。原子核的质量为组成原子核的所有质子和中子质量之和。如果用 Z 和 N 分别表示组成原子核的质子数和中子数,那么原子核的质量数 $A=(N+Z)$ 。原子核中所含质子数 Z 决定了原子核所带正电荷数,也决定所属原子的原子序数。具有确定质子数和中子数的原子核所对应的原子称为核素。使用元素的化学符号表示核的种类,把 Z 置于右下角, A 置于左上角,这样就给出了核的简化符号。例如符号 $^{57}\text{Co}_{27}$ 表明,这个核由27个质子和30个中子组成。由于化学符号与原子序数之间存在着——对应关系,因此在很多情况下可以省略右下角标,这样 $^{57}\text{Co}_{27}$ 也可以写成 ^{57}Co 。通常把原子序数相同但质量不同的核称为同位素,例如 $^{35}\text{Cl}_{17}$ 和 $^{37}\text{Cl}_{17}$ 。同位素在元素周期表中占据同一位置,迄今发现106种元素中都有它们的同位素存在。同位素在该元素中占据的百分比称为该种同位素在天然元素中的自然丰度。例如常用的铁穆斯堡尔核素是指 ^{57}Fe 同位素,它在天然铁中的丰度 C 约为2.19%。除 ^{57}Fe 之外,铁的同位素还包括 ^{54}Fe (5.8%)、 ^{56}Fe (91.7%)、 ^{58}Fe (0.31%);而其它的铁同位素如 ^{48}Fe 、 ^{51}Fe 、 ^{52}Fe 、 ^{53}Fe 、 $^{53\text{m}}\text{Fe}$ 、 ^{55}Fe 、 ^{59}Fe 、 ^{60}Fe 和 ^{61}Fe 则是人工核反应生成的。把质量数相同但原子序数不同的原子类型称为同量异位元素,例如 $^{130}\text{Xe}_{54}$ 和 $^{130}\text{Ba}_{56}$ 。

同位素分成放射性同位素和稳定同位素两种。当组成同位素的中子 N 和质子 Z 之间的比例适当时,原子核才会保持稳定,称这种同位素为稳定同位素。一般说来,在原子序数低的原子核中,中子数 N 和质子数 Z 接近相等时才会保持稳定。随着原子序数 Z 的升高,

稳定核的 N/Z 值略有增大,最重的稳定核 $N/Z \sim 1.5$ 。如果中子数与质子数之比 N/Z 不满足稳定性要求,则这种原子核就形成放射性衰变,称这种同位素为放射性同位素。在这今所发现的2 000多种核素中,只有 300 多种是稳定的,而绝大多数核是不稳定的。

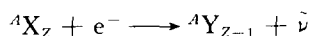
放射性同位素的衰变类型分为 β 、 α 和 γ 衰变。在放射性衰变过程中,把原子序数 Z 发生变化而质量 A 保持不变的称为 β 衰变。自然界中存在着三种普通的 β 衰变过程,即负电子(β^-)衰变,正电子(β^+)衰变和电子捕获。在负电子衰变过程中,核内一个中子转变为一个质子,同时放射出一个电子和一个反中微子 $\bar{\nu}$:



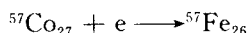
正电子(β^+)衰变是与负电子(β^-)衰变相反的过程。在正电子衰变过程中,原子核放射出一个正电子,此时核内一个质子转变为一个中子,并且放射出一个中微子 $\bar{\nu}$:



β 衰变的第三种方式是电子捕获(EC)。当中子不足或质子富集的原子核从核外捕获一个价电子时,使一个质子转化为中子,同时放射出中微子,这样就形成了电子捕获:



最重要的穆斯堡尔同位素 ${}^{57}\text{Fe}$ 是由 ${}^{57}\text{Co}$ 捕获电子形成的,其过程可以写为:



${}^{57}\text{Co}_{27}$ 是一种不稳定同位素,正如从它的简化符号 ${}^{57}\text{Co}_{27}$ 可以看出的,原子核由 27 个质子和 30 个中子组成。图 1.1 示出由 ${}^{57}\text{Co}_{27}$ 衰变为 ${}^{57}\text{Fe}_{26}$ 的衰变过程。 ${}^{57}\text{Co}_{27}$ 从核外捕获一个 K 层电子,使原子核内一个质子变成中子而衰变成处于激发态的 ${}^{57}\text{Fe}_{26}$ 原子核,可以看出,分别有 9% 和 91% 的概率辐射 137keV 和 123keV 的 γ 射线,前者直接形成了稳定的 ${}^{57}\text{Fe}$,而后者首先形成处于第一激发态的 ${}^{57}\text{Fe}$ 原子核,然后再辐射出 14.4keV 的 γ 射线形成稳定的 ${}^{57}\text{Fe}$ 核。众所周知,14.4keV 的 γ 射线为观测 ${}^{57}\text{Fe}$ 穆斯堡尔效应共振吸收所需要的 γ 射线。

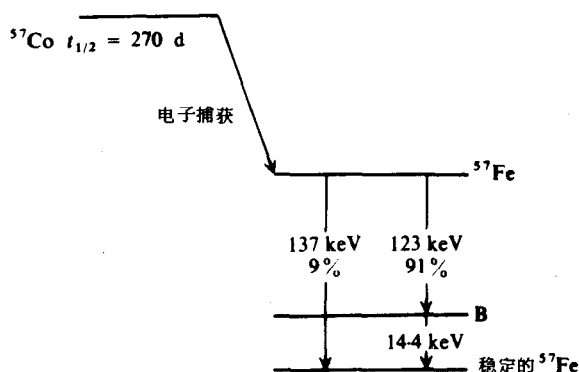
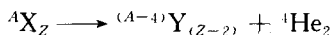


图 1.1 ${}^{57}\text{Co}_{27}$ 的衰变图

其中标为 B 的核能级为第一激发态,由它跃迁到基态 ${}^{57}\text{Fe}$ 时辐射出 14.4keV 的 γ 射线

除了上面所讨论的三种类型的 β 衰变之外,自然界中另一类最重要的衰变为 α 衰变。对 α 衰变来说,其辐射质量需大于 140 以上,所辐射的 α 粒子,就是通常所熟悉的 ${}^4\text{He}$,因此衰变之后的同位素质量比衰变之前要减少四个单位,电荷也要减少二个单位,其衰变的

通式为:



经常伴随 β 和 α 衰变的是 γ 辐射。在自然界中, β 和 α 衰变之后经常形成处于激发状态的原子核,在原子核由激发态回到基态过程中常常会发生 γ 辐射。上面所讨论的 ${}^{57}\text{Co}$ 的衰变过程,就是在 ${}^{57}\text{Co}$ 通过电子捕获之后形成处于激发态的 ${}^{57}\text{Fe}$,在激发态的 ${}^{57}\text{Fe}$ 返回到基态时辐射出能量不同的三种 γ 射线。众所周知, γ 射线是一种光量子,它和可见光及X射线并没有本质上差别,它只是由核内辐射出来的。由于核能级是量子化的,因此核跃迁过程中辐射 γ 射线能量是固定的。迄今为止所发现的2 000多种核素中,有1 000多种辐射 γ 射线。

处于激发态的原子核,除了辐射 γ 射线退激之外,也还可以通过发射内转换电子的方式退激。在这一过程中,原子核把相应的能量传递给核外原子轨道上电子,使后者获得足够能量而发射出来,原子核激发态的这种退激过程叫内转换过程。内转换电子能量是由核跃迁能量和K、L或M壳层电子结合能之差决定的($E_e = E_0 - E_{K,L,M}$)。由于不同壳层的电子结合能各不相同,因此来自不同壳层的内转换电子能也不相同。以内转换方式退激的概率和以辐射 γ 射线方式退激的概率的比值称为内转换系数。对最常用的 ${}^{57}\text{Fe}$ 穆斯堡尔辐射来说,除了上面提到的三种能量不同的 γ 射线退激之外,也可通过内转换方式退激。处于激发态的原子核只有10%的概率辐射14.4keV的 γ 射线,90%的概率辐射能量为7.3keV的内转换电子。

第三节 海森伯测不准原理和自然线宽

放射性原子核自发衰变而发射某种粒子或射线,这是一个随机过程,因此可以使用统计学方法来处理大量的放射性原子核的衰变事件。设 λ 为每一特定原子核的衰变概率,并设在 t_0 时刻有 N_0 个放射性核,在 dt 时刻中有 dN 个核发生衰变,那么:

$$dN = -\lambda N dt \quad (1.1)$$

或

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

积分后得到:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2)$$

式中 λ 是放射性物质的特定常数,称为衰变常数,代表单位时间里每个放射性原子核的衰变概率。除了衰变常数之外,通常还采用半衰期 $t_{1/2}$ 来表示放射性物质的衰变速率,它是初始物质原子数 N_0 减少到 $\frac{1}{2}N_0$ 时所需的时间。当 $t=t_{1/2}$ 时,可以得到:

$$t_{1/2} = 0.693/\lambda$$

各种放射性物质的半衰期各不相同,它们大约处在 10^{-10}s — 10^{17}a 之间。例如穆斯堡尔效应实验中最常用的 ${}^{57}\text{Co}$ 辐射源的半衰期为270d,这意味着每隔九个月, ${}^{57}\text{Co}$ 辐射源的强度就会减少到原来的一半。辐射 γ 射线的原子核,其激发态的寿命相当短,一般在 10^{-6} — 10^{-10}s 范围之内。例如 ${}^{57}\text{Fe}$ 的第一激发态的半衰期仅为 10^{-7}s 。

在放射性衰变过程中与衰变速率有关的另一个物理量是平均寿命 τ , 用它来表示某种放射性原子核的平均生存时间。由(1.1)式可知, 在 t 到 $t+dt$ 时刻内将有 $dN = -\lambda N dt$ 个核衰变发生, 因此 N_0 个核的平均寿命 τ 为:

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t(-dN) = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t \lambda N dt = \frac{1}{\lambda} \quad (1.3)$$

由此可得 $t_{1/2}$ 、 τ 和 λ 三者之间关系为:

$$t_{1/2} = 0.693\tau = \frac{0.693}{\lambda} \quad (1.4)$$

激发态原子核在退激时所辐射出来的 γ 射线能量范围是很窄的, 然而, 这些能量并非单值, 它在平均能量附近按洛伦兹线型分布。可以使用三个量来表示 γ 射线的特征: 平均能量 E_γ 、半高度上的线宽 Γ_{ex} 和面积 A 。如果使用 Γ_{H} 表示半高度上的最小线宽, 那么海森伯测不准原理可以表示为:

$$\Gamma_{\text{H}} \cdot \tau = h/2\pi = \hbar \quad (1.5)$$

式中 $\hbar$ 是普朗克常量, Γ_{H} 称为自然线宽, 也称为海森伯线宽。这样, 根据海森伯测不准原理, 自然线宽可表示为:

$$\Gamma_{\text{H}}(\text{eV}) = 4.56 \times 10^{-16}/t_{1/2} = 6.58 \times 10^{-16}/\tau$$

对 ^{57}Fe 的第一激发态来说, 半衰期 $t_{1/2} = 9.77 \times 10^{-8}\text{s}$, 这样由上式计算可以得出 $\Gamma_{\text{H}} = 4.67 \times 10^{-9}\text{eV}$ 。它与 γ 射线的平均能量 $E_\gamma = 14.4\text{keV}$ 的比值 $\Gamma_{\text{H}}/E_\gamma = 3.24 \times 10^{-13}$, 这个值是非常小的, 因此它对 γ 射线能量的微小变化非常灵敏, 可以用来探测共振原子核附近环境的精细变化。

第四节 原子核的性质

原子核与核外电子以及配体离子之间存在着超精细相互作用, 因而在穆斯堡尔效应中出现电单极、电四极矩以及磁分裂三种不同的超精细耦合机制。超精细相互作用是由核的特性和核外电子以及配体特性所决定的, 因此在讨论第二章的超精细相互作用之前, 有必要介绍与此有关的核的特性。

一、原子核的半径

对于穆斯堡尔谱学的相互作用来说, 原子核的半径是一个非常重要的参量。通常使用核半径表示原子核的大小, 核半径的数量级为 $10^{-12} - 10^{-13}\text{cm}$ 。根据原子核与其它粒子相互作用的不同, 一般采用两种方式来定义核半径。一种定义方法是建立在核力作用的基础上, 称为核力作用半径。对能量不大的 α 粒子和重核, 使用它们之间的库仑相互作用圆满地解释了 α 粒子散射实验, 但是, 在 α 粒子能量足够高时, 它与原子核之间不仅存在库仑斥力作用, 而且当它们之间的间距不大时, 还存在着一个很强的吸引力, 把这种作用力称为核力。核力有一定的作用半径, 在此半径之外, 核力作用为零, 把这个核力作用的区域定义为核半径。核力作用半径的近似公式为:

$$R = r_0 A^{1/3} \quad (1.6)$$