

现代物质结构 研究方法 第2版

Modern Methods of Studying Structure of Materials

翟秀静 周亚光 编著

中国科学技术大学出版社

现代物质结构 研究方法 第2版

Modern Methods of Studying Structure of Materials

翟秀静 周亚光 编著

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书分光谱分析技术、能谱分析技术、显微分析技术 3 个章节,从研究物质的原子结构、分子结构、晶体结构和表面结构出发,系统地总结了物质结构研究的主要技术和方法,着重从原理、仪器构造、检测方法和应用范围等方面为深入学习各分析技术提供一条路径。

本书可作为冶金、化学、化工、材料、环境和生化等相关学科的教学教材,也可作为相关学科研究人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

现代物质结构研究方法/翟秀静,周亚光编著. —2 版. —合肥:中国科学技术大学出版社,2014. 1

ISBN 978-7-312-03229-5



I. 现… II. ① 翟… ② 周… III. 物质结构—研究方法 IV. O552.5-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 224464 号

出版 中国科学技术大学出版社

安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

<http://press.ustc.edu.cn>

印刷 安徽江淮印务有限责任公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710 mm×1000 mm 1/16

印张 22.75

字数 460 千

版次 1996 年 12 月第 1 版 2014 年 1 月第 2 版

印次 2014 年 1 月第 2 次印刷

定价 49.00 元

前言

物质结构是研究物质的微观结构及结构与性能关系的科学,它的不断完善推动了物理、化学、生物和材料科学的发展。同时,物质结构的研究也伴随着先进分析检测技术的不断进步和发展。

材料科学发展到今天,结构的研究、性能的检测及各种性质的分析已构成科学技术的重要组成部分。利用物质的光谱、能谱和运用衍射、散射、透射等分析技术,深入研究物质的结构、性质、性能和组成已形成完整的知识体系。

本书共分为 3 个章节:

第 1 章光谱分析技术,共介绍 9 项分析方法,包括穆斯堡尔谱、X 射线衍射光谱、X 射线荧光光谱、紫外-可见光谱、红外光谱、激光拉曼光谱、电子顺磁共振光谱、核磁共振光谱和质谱。

第 2 章能谱分析技术,共介绍 5 项分析方法,包括 X 射线光电子能谱、紫外光电子能谱、俄歇电子能谱、卢瑟福背散射/沟道分析和二次离子质谱。

第 3 章显微分析技术,共介绍 5 项分析方法,包括电子探针 X 射线微区分析、扫描电子显微分析、透射电子显微分析、扫描隧道显微分析和原子力显微分析。

本书第 1 版于 1996 年出版,是作者多年从事冶金、材料和化学等专业研究生教学的教案。研究生在论文研究过程中,需要了解和采用多种检测方法,包括各种光谱分析、能谱分析和各种显微镜的运用,但学习时间有限,他们需要一门包括多项物质结构研究的基础内容的课程,用于指导他们的科研工作。于是,作者在总结了教学笔记和科研成果的基础上,出版了《现代物质结构研究方法》,并请中国工程院院士邱竹贤教授作了序。

经过十几年的教学和科研实践,同时跟踪科学技术的飞跃发展,作者对再版的《现代物质结构研究方法》的结构、内容做了调整、更新、充实和修改。

由于作者水平有限,书中难免有不当之处,恳请读者批评指正。

翟秀静 周亚光

2013 年 10 月

目 录

前言	(i)
第 1 章 光谱分析技术	(1)
1.1 穆斯堡尔谱	(1)
1.1.1 穆斯堡尔谱的基本原理	(2)
1.1.2 穆斯堡尔谱仪的结构	(8)
1.1.3 穆斯堡尔谱的实验操作	(11)
1.1.4 穆斯堡尔谱的应用	(15)
参考文献	(25)
1.2 X 射线衍射光谱	(26)
1.2.1 X 射线产生的机理	(26)
1.2.2 X 射线衍射学理论的发展	(30)
1.2.3 X 射线发生装置	(32)
1.2.4 X 射线衍射分析方法	(34)
1.2.5 X 射线衍射分析的新发展	(60)
1.2.6 资料	(60)
参考文献	(61)
1.3 X 射线荧光光谱	(62)
1.3.1 X 射线荧光产生的机理	(63)
1.3.2 X 射线荧光光谱仪的构造	(64)
1.3.3 X 射线荧光分析的特点	(69)
1.3.4 X 射线荧光衍射的分析方法	(70)
1.3.5 X 射线荧光分析的应用	(71)
1.3.6 X 射线荧光分析的发展	(73)
1.3.7 资料	(74)
参考文献	(74)
1.4 紫外—可见光谱	(75)
1.4.1 分子吸收光谱的基础理论	(75)
1.4.2 光的吸收定律	(77)

1.4.3	紫外-可见光光度计的结构	(77)
1.4.4	分析方法	(79)
1.4.5	紫外可见光谱的应用	(80)
1.4.6	紫外可见吸收光谱的特点	(87)
	参考文献	(87)
1.5	红外光谱	(88)
1.5.1	红外光谱技术的原理	(89)
1.5.2	红外光谱仪	(93)
1.5.3	红外光谱分析的样品制备	(97)
1.5.4	红外光谱的应用	(97)
1.5.5	红外光谱的新技术	(110)
1.5.6	资料	(112)
	参考文献	(112)
1.6	激光拉曼光谱	(115)
1.6.1	拉曼散射的原理	(115)
1.6.2	激光拉曼光谱与红外光谱比较	(117)
1.6.3	激光拉曼光谱仪	(120)
1.6.4	激光拉曼光谱的应用	(124)
1.6.5	拉曼光谱新技术	(134)
1.6.6	资料	(135)
	参考文献	(136)
1.7	电子顺磁共振光谱	(138)
1.7.1	顺磁共振光谱的原理	(138)
1.7.2	顺磁共振光谱仪的结构	(140)
1.7.3	顺磁共振光谱仪的操作	(142)
1.7.4	顺磁共振谱的应用	(142)
1.7.5	资料	(150)
	参考文献	(150)
1.8	核磁共振光谱	(151)
1.8.1	核磁共振谱的原理	(151)
1.8.2	核磁共振谱仪的结构	(152)
1.8.3	核磁共振仪的实验操作	(153)
1.8.4	核磁共振谱的应用	(155)
1.8.5	核磁共振的应用实例	(162)
1.8.6	核磁共振的新技术	(167)

1.8.7 资料	(168)
参考文献	(169)
1.9 质谱	(169)
1.9.1 质谱分析的基本原理	(170)
1.9.2 质谱仪的类型与结构	(173)
1.9.3 质谱分析的数据处理	(175)
1.9.4 解析有机质谱的步骤	(176)
1.9.5 质谱的应用	(179)
1.9.6 质谱分析新技术	(183)
1.9.7 资料	(184)
参考文献	(185)
第2章 能谱分析技术	(187)
2.1 X射线光电子能谱	(188)
2.1.1 X射线光电子能谱的基本原理	(189)
2.1.2 X射线光电子谱仪的结构	(192)
2.1.3 X射线光电子谱的应用	(196)
2.1.4 X射线光电子谱的特点	(211)
2.1.5 资料	(211)
参考文献	(212)
2.2 紫外光电子能谱	(213)
2.2.1 紫外光电子能谱的基本原理	(213)
2.2.2 紫外光电子能谱仪的结构	(214)
2.2.3 紫外光电子能谱的特点	(215)
2.2.4 紫外光电子能谱的应用	(216)
参考文献	(221)
2.3 俄歇电子能谱	(222)
2.3.1 俄歇能谱的基本原理	(223)
2.3.2 俄歇电子谱仪的结构	(226)
2.3.3 俄歇谱的应用	(228)
2.3.4 俄歇谱的特点	(237)
2.3.5 资料	(237)
参考文献	(238)
2.4 卢瑟福背散射/沟道分析	(239)
2.4.1 卢瑟福背散射/沟道分析的基本原理	(239)
2.4.2 卢瑟福背散射/沟道分析仪的结构	(241)

2.4.3 卢瑟福背散射/沟道分析的应用	(243)
2.4.4 卢瑟福背散射/沟道的特点	(250)
2.4.5 卢瑟福背散射/沟道新技术	(250)
2.4.6 资料	(251)
参考文献	(251)
2.5 二次离子质谱	(252)
2.5.1 二次离子质谱的原理	(252)
2.5.2 二次离子质谱仪的结构	(253)
2.5.3 二次离子质谱仪的主要功能	(255)
2.5.4 二次离子质谱的应用	(257)
2.5.5 二次离子质谱的特点与发展	(258)
2.5.6 资料	(259)
参考文献	(259)
第3章 显微分析技术	(260)
3.1 电子探针 X 射线微区分析	(260)
3.1.1 电子探针分析原理	(261)
3.1.2 电子探针 X 射线显微分析仪的结构	(262)
3.1.3 电子探针的检测技术	(267)
3.1.4 电子探针的应用	(268)
3.1.5 电子探针显微分析的特点	(275)
3.1.6 资料	(276)
参考文献	(276)
3.2 扫描电子显微分析	(278)
3.2.1 扫描电子显微镜工作原理	(278)
3.2.2 扫描电子显微镜的结构	(280)
3.2.3 样品制备	(284)
3.2.4 扫描电子显微镜的应用	(284)
3.2.5 扫描电子显微镜的特点	(292)
3.2.6 扫描电子显微镜的新技术	(293)
参考文献	(294)
3.3 透射电子显微分析	(296)
3.3.1 透射电镜的成像原理	(297)
3.3.2 透射镜的结构	(297)
3.3.3 透射电镜的使用方法	(302)
3.3.4 透射电镜的样品制备	(303)

3.3.5 透射电镜的应用	(306)
3.3.6 电子衍射	(314)
3.3.7 扫描-透射电子显微镜	(315)
3.3.8 透射电镜的发展	(316)
3.3.9 资料	(317)
参考文献	(317)
3.4 扫描隧道显微分析	(319)
3.4.1 扫描隧道显微镜的基础理论	(319)
3.4.2 扫描隧道显微镜的工作原理	(322)
3.4.3 扫描隧道显微镜的结构	(322)
3.4.4 扫描隧道显微镜的使用方法	(324)
3.4.5 扫描隧道显微镜的应用	(325)
3.4.6 扫描隧道显微镜的特点	(332)
3.4.7 扫描隧道显微新技术	(333)
3.4.8 资料	(335)
参考文献	(335)
3.5 原子力显微分析	(338)
3.5.1 原子力显微镜的工作原理	(338)
3.5.2 原子力显微镜的结构	(339)
3.5.3 原子力显微镜的操作方法	(341)
3.5.4 原子力显微镜的应用	(343)
3.5.5 原子力显微镜的特点	(352)
3.5.6 资料	(352)
参考文献	(352)

第 1 章 光谱分析技术

物质吸收一定波长的电磁波后,会产生跃迁并发出光谱。以波长顺序排列的电磁波图称为电磁波谱,从 γ 射线到无线电波,波长分布在 $10^{-11} \sim 10^3 \text{ m}$ 的范围内。目前,已有 9 种成熟的光谱分析技术应用于材料、冶金和化工等领域(见表 1.1)。

表 1.1 电磁波谱在分析技术中的应用

序号	光谱区	波长范围(m)	跃迁类型	分析技术
1	γ 射线	$\approx 10^{-10}$	核反应	穆斯堡尔谱
2	X 射线	$10^{-10} \sim 10^{-8}$	内层电子跃迁	X 射线谱
3	紫外线	$10^{-8} \sim 10^{-6}$	外层电子跃迁	紫外光谱
4	可见光	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	外层电子跃迁	可见光谱
5	红外光	$10^{-4} \sim 10^{-1}$	分子中原子振动、 分子转动	红外光谱、 拉曼光谱
6	微波	$10^{-1} \sim 1.0$	分子转动	顺磁共振谱、 微波波谱
7	无线电波	$1.0 \sim 10^3$	核自旋	核磁共振谱

对应于不同的跃迁类型,分别有穆斯堡尔谱、X 射线谱、紫外光谱、可见光谱、红外光谱、拉曼光谱、顺磁共振谱、微波波谱和核磁共振波谱。本章主要讨论穆斯堡尔谱、X 射线衍、X 射线荧光谱、紫外-可见光谱、红外光谱、激光拉曼光谱、电子顺磁共振谱、核磁共振谱和质谱的原理、仪器结构和应用领域等。

1.1 穆斯堡尔谱

穆斯堡尔效应是一种共振吸收,它和紫外光、可见光及红外光的吸收有共同之处。由于它是 γ 射线共振吸收,能量很大,所以它与上述共振吸收又有所区别。穆斯堡尔效应涉及原子核的性质和元素放射性的基本性质。

化学通常仅研究原子核外价电子的状态问题,核化学一般研究核反应和核裂变问题,而对于原子核外电子与原子核的相互影响则研究得很少。核磁共振谱是研究轻核质子在核外电子的影响下所引起的自旋核磁能级的变化,穆斯堡尔谱(Mossbauer Spectroscopy)则是研究价电子重排引起的核能级的变化。

原子核同样存在能级结构。如果将 γ 射线通过同类的原子核,也应该能使该原子核由基态跃迁到激发态,产生 γ 射线的共振吸收。实际上,由于 γ 光子的能量很大,反冲能量也很大,远远超过 γ 谱线的自然宽度,因而很难观测到原子核的共振吸收。1957~1958年间,德国年轻的物理学家穆斯堡尔研究 γ 射线共振吸收时,为了测量仪器的“背景”,把发射体和吸收体都冷却到液态空气的温度(-185°C)下,试图降低温度以移动多普勒效应,从而减小 γ 射线的共振吸收。但是出乎意料的是, γ 射线共振吸收却大大增强了。对于这种新的实验现象,穆斯堡尔从实验和理论角度给予充分的剖析,指出这一现象的主要特征是无反冲能量损失的 γ 射线共振吸收,这一现象被称为穆斯堡尔效应。

一般来说,原子核的跃迁过程受到核外环境的物理或化学效应的影响很微弱,但是 γ 射线的共振吸收却是一个例外,其影响很显著,因此通过研究原子核的穆斯堡尔效应,可以获得有关电子结构、磁结构以及点阵对称性等许多微观结构的信息。初期的主要工作是应用穆斯堡尔效应测量原子核能级的特性,例如,激发态的能级宽度、磁矩和四极矩等。

穆斯堡尔谱仪是应用穆斯堡尔效应研究因分子中原子的价态、化学键的离子性和配位数等变化而引起的核能量的变化。穆斯堡尔谱仪在物理、化学、矿物、冶金、材料和生物医学等方面得到日益广泛的应用。例如,在化学领域应用穆斯堡尔效应研究化学键、晶体结构、电子密度和磁性质等;在材料科学领域用来研究元素的价态、固溶体、原子中电子价态以及离子的配位数等。它和核磁共振、中子衍射等核物理技术一样,是物质结构分析的主要工具之一。

1.1.1.1 穆斯堡尔谱的基本原理

1.1.1.1.1 原子核的辐射与吸收

在原子光谱中,当原子被光子激发时,如果光子能量正好是受激原子的某两个能级的能量差,激发概率就大大增加。入射光子可以来源于受激原子的同类原子,也可以是连续光谱中的一部分。当受激原子从激发态回到初态时,就发射出同样能量的光子,这一过程称为共振射线或共振吸收。

原子核的 γ 辐射也能引起共振吸收,产生共振荧光。例如,同位素 ^{57}Fe 体系的核跃迁,从核自旋 $I=3/2$ 的激发态跃迁到 $I=1/2$ 的基态,能够辐射出 14.4 keV

的 γ 射线;反之,当从基态吸收 14.4 keV 的 γ 射线时,就会跃迁到较高的激发态。

在微观世界中,状态的能级不是严格的单一值 E ,而是具有一定的能级宽度 Γ 。由不确定关系可知,核在某一状态的寿命 τ 越长,其能级宽度 Γ 就越大,如下式所示:

$$\Gamma\tau \propto \frac{h}{2\pi} \quad (1.1.1)$$

上述核的共振吸收和能级自然宽度如图 1.1.1 所示。

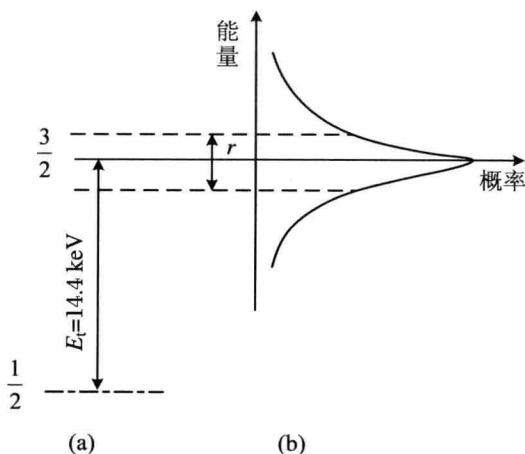


图 1.1.1 共振吸收与自然宽度

图 1.1.1(a)表示共振吸收,(b)表示激发态能量的概率分布曲线,具有一定的自然宽度 Γ ,可用式(1.1.1)计算出来。 ^{57}Fe 的 14.4 keV 激发态的平均寿命 $\tau = 1.4 \times 10^{-7} \text{ s}$,由此可以计算出能级宽度 $\Gamma \approx 4.7 \times 10^{-9} \text{ eV}$ 。 γ 谱的共振吸收现象存在“反冲核共振”现象,导致观察困难。

当 γ 光子从一静止的自由核发射出来时,原子核将受到反冲。根据动量守恒原理,原子核的反冲动量应与 γ 光子的动量在数值上相等,方向相反。

原子核的反冲动量为

$$E_r = \frac{p^2}{2m} = \frac{(h\nu)^2}{2mc^2} = \frac{E_{\text{光子}}^2}{2mc^2} \quad (1.1.2)$$

式中, m 为原子质量。根据能量守恒原理,原子由高能级降到低能级所放出的能量 ΔE ,应等于发射光子的能量 $h\nu$ 加反冲动能 E_r ,即

$$\Delta E = h\nu + E_r \quad (1.1.3)$$

对于普通光来说,由于光子能量很小,故反冲能量也很小。以 Na-D 线为例, $E_r = 10^{-10} \text{ eV}$,比自然宽度 $\Gamma = 4.4 \times 10^{-8} \text{ eV}$ 小得多,因而反冲能量对谱线位置的影响可以忽略不计,因此很容易观察到共振吸收。对于 γ 射线来说,就不大一样

了。以 ^{57}Fe 的14.4 keV的 γ 射线为例, $E_r = 1.9 \times 10^{-3} \text{ eV}$,约比能级自然宽度 $\Gamma = 4.5 \times 10^{-9} \text{ eV}$ 大 10^6 倍。

由于反冲的影响对发射体和吸收体的方向是相反的,因此发射的 γ 射线和吸收的 γ 射线的能量相差 $2E_r$,即谱线位置相差较远,不发生重叠,或者重叠较少。原子 γ 跃迁的能级宽度一般都很窄,这种位移很可能使共振消失,这种共振吸收的截面就非常小。这就是长期未能观察到共振吸收的原因。

1.1.1.2 穆斯堡尔效应

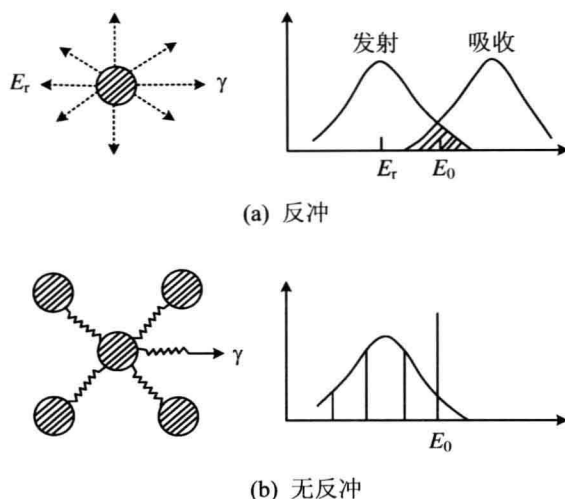
为了观察到 γ 射线共振吸收,曾经经历了一段曲折的过程。早期,人们企图利用多普勒效应来实现共振吸收。所谓多普勒效应,是指声波或电磁波等波源的接受体做相对运动时引起波的频率改变的现象。如果将 γ 射线或接受体做高速运动,使两个峰的频率改变,就有可能使谱线位移,达到两个峰重叠的目的。但是所需多普勒速度要高达每秒 10^5 mm ,这在实验上难以实现。

另一种办法是将 γ 射线源或吸收体加热到高温,利用原子热运动使谱线大大加宽,达到同反冲动量 E_r 相近的数量级。这样虽然会使峰高大大降低,但可使发射谱线和吸收谱线发生部分重叠,可能观察到共振吸收。穆斯堡尔正是沿着这个思路进行实验的。为了减少仪器“背景”的干扰,他采用降低温度的方法,以减少 γ 射线的共振吸收。但结果出乎意料,在低温条件下,共振吸收反而大大增强。

穆斯堡尔对这一反常的实验现象开展理论分析,他认为在冷却条件下,原子受晶格的束缚应该增强。如果原子核发射 γ 射线的能量为几百 keV,则反冲能量的数量级为几 eV,只能使原子产生振动,而不能把原子撞出晶格点的位置。也就是说,被束缚的原子核只允许有发射电子(振子量子)的可能,这种振子的发射谱由不连续的狭窄谱组成。对于一般原子核发射的 γ 射线是能量为5~150 keV的低能 γ 射线,若反冲能量 E_r 小于固体振动能级间隔 hV_e ,则为零声子跃迁,即在发射过程中晶格点阵内无声子激发,或可以看作无反冲能量损失的发射过程。与此对应,在 γ 射线吸收过程中也同样存在无声子激发的情况。因此,发射谱线和吸收谱线可以很好地重叠,满足 γ 射线共振吸收的条件。反冲与无反冲 γ 射线共振吸收的原子模型和能量关系如图1.1.2所示。

图1.1.2(b)中无反冲共振吸收的核跃迁能量,就等于 γ 辐射能量 E_r ,在 E_0 处出现的谱线就是穆斯堡尔谱线。这种无反冲 γ 射线共振吸收就称为穆斯堡尔效应。

γ 跃迁中无反冲跃迁所占的分数,一般称为德拜-瓦勒(Debye-Waller)因子,也称为无反冲分数或穆斯堡尔分数,以 e^{-2m} 表示。晶体对于X射线和中子的散射也有类似的因子。对于一个理想的坚实晶格, $e^{-2m} = 1$ 。实际上,总有一定的声子跃迁概率,这时无反冲跃迁的概率就小于1, e^{-2m} 也小于1。

图 1.1.2 反冲与无反冲 γ 射线共振吸收的原子模型和能量关系

一个声子过程的平均反冲能量为

$$E_r = (1 - f) h\omega_E \quad (1.1.4)$$

式中, ω_E 为圆频率, f 为无反冲分数。根据严格的理论处理, 得到 f 的方程为

$$f = \exp(-k^2 \bar{x}^2) \quad (1.1.5)$$

式中, k 是 γ 射线的波矢量, $\bar{x}^2$ 为核振动振幅在 γ 射线发射或吸收方向的均方值。温度越高, 晶格振动越小, $\bar{x}^2$ 值越小, 则 f 值越大, 无反冲跃迁的概率随之增大。 $\bar{x}^2$ 还与核所处的环境有关, 对于不同物质, 所观察到的穆斯堡尔效应所需的温度也不同。对于 ^{57}Fe 核和 ^{119}Sn 核, 甚至在室温下也可观察到, 它们是目前研究最多的元素, 其余有穆斯堡尔效应的原子核, 大多在低温下才能观察到。

1.1.1.3 超精细相互作用

超精细相互作用是由核的特性和相应的电子或原子特性间的相互影响而形成的。超精细耦合机制的研究可以提供有关电子和自旋密度分布的信息。有 3 种主要的超精细相互作用: ① 单电极相互作用——同质异能位移; ② 电偶极矩相互作用——四极矩分裂; ③ 磁偶极相互作用——核塞曼效应, 或称磁分裂。图 1.1.3 给出了 ^{57}Fe 的能级图和标征同质异能位移、四极分裂和磁超精细分裂对应多普勒速度的穆斯堡尔谱, 具体分别叙述如下。

1. 同质异能位移

同质异能位移由原子核在激发态和基态时, 由在有限核半径 R 内分布的核电荷与原子核处 s 电子电荷密度之间的库仑力相互作用而产生, 其结果改变了基态和激发态的能级, 同时也改变了跃迁能级, 所以又称化学位移。这种作用是单电极

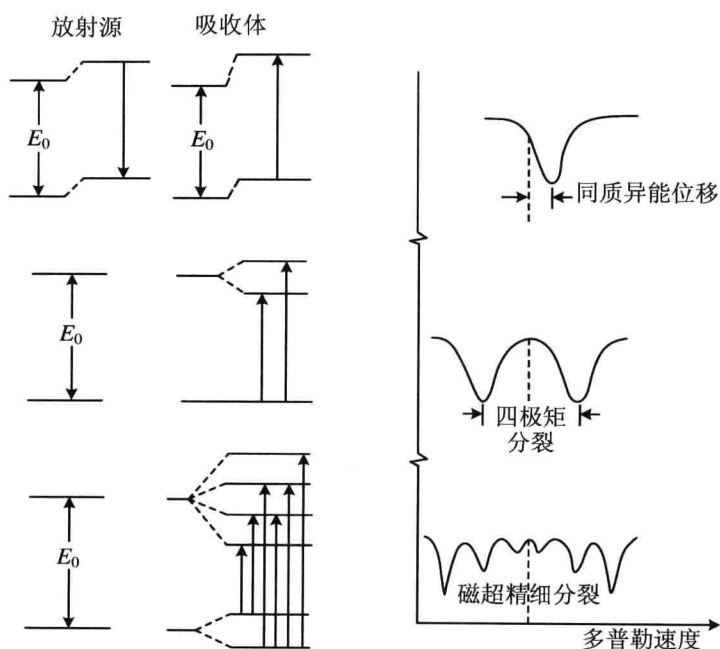


图 1.1.3 ^{57}Fe 的能级图和标征同质异能位移、四极矩分裂、磁超精细分裂的穆斯堡尔谱

相互作用, 或称费米接触作用。核能级的微小变化 δE 为

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} z e^2 |\varphi(0)|^2 R^2 \quad (1.1.6)$$

式中, z 代表核电荷, $|\varphi(0)|^2$ 代表电子云在核内区域的密度, R 为核半径。

由于核基态半径 R_0 和核激发态半径 R_e 往往不一样, 即使是相同的核, 辐射源和吸收体的化学环境也不完全相同, 故辐射源的核能级由 E_0 变为 E_s , 吸收体的核能级由 E_0 变为 E_a , 如图 1.1.4 所示。

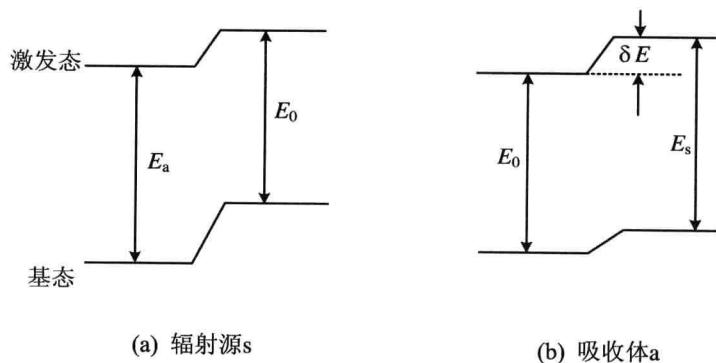


图 1.1.4 同质异能位移(化学位移)

化学位移通常以符号 δ 表示, 定义为

$$\delta = E_a - E_s = \frac{2\pi}{5} ze^2 [|\varphi_a(0)|^2 - |\varphi_s(0)|^2] (R_c^2 - R_0^2) \quad (1.1.7)$$

式中, R_0 为基态核半径, R_c 为激发态核半径。在穆斯堡尔谱中, 通常以谱线重心相对于零速度, 或相对于某个参照速度的位移称为化学位移, 如图 1.1.5 所示。

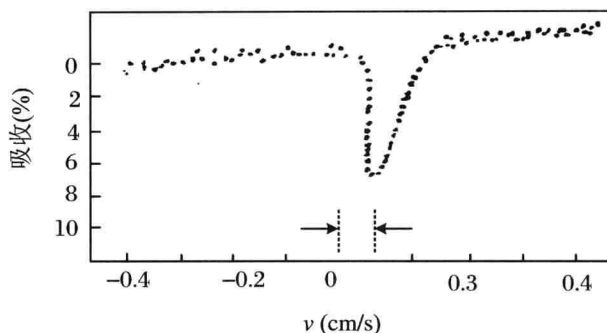


图 1.1.5 FeBr₂ 穆斯堡尔谱的化学位移 (20 °C ⁵⁷Co 源)

如果辐射源和吸收体的化学状态有差异, 则 $|\varphi_a(0)|^2 \neq |\varphi_s(0)|^2$, 化学位移 $\delta \neq 0$, 这实质上反映了化学成键情况的差异。由于原子中 p, d, f 轨道的电子在核外位置处均为电子云截面, $\varphi = 0$, 故实际上化学位移是 s 电子在核外位置处密度的线性函数, 是 s 电子与核激发态和基态中不同的核电荷分布相互作用的结果。

2. 四极矩分裂

实验表明, 核自旋量子数 $I > 1/2$ 时, 其核电荷分布不呈球形对称, 这种非球对称的核电荷分布可以用一个称为核四极矩 Q 的物理量来衡量。没有核四极矩的核 ($I = 0, 1/2$), $Q = 0$, 电荷呈球形分布。

存在核四极矩的核 ($I > 1/2$), 当 $Q > 0$ 时, 表示核电荷分布绕自旋轴呈长椭球形。当 $Q < 0$ 时, 表示核电荷分布绕自旋轴呈扁椭球形。核四极矩的绝对值越大, 代表核电荷偏离球对称分布也越大。

在均匀电场中, 核的能量与取向无关, 但在非均匀电场中, 核的取向影响核的能量。正如电子与电场相互作用一样, 核四极矩也能够同周围不均匀电场的电场梯度相互作用, 这种作用使核自旋量子数为 I 的能级产生分裂。即

$$E(m_I) = \frac{e^2 q Q [3m_I^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)} \quad (1.1.8)$$

式中, q 是一个正比于电场梯度的量, m_I 为核自旋量子数。以 ⁵⁷Fe 和 ¹¹⁹Sn 为例, 它们的基态 $I = 1/2$, $Q = 0$, 无四极矩分裂。第一激发态为 $I = 2/3$, 在不均匀电场中, 将分裂为 $m_I = \pm 2/3$ 和 $m_I = \pm 1/2$ 两个能级。前者常称为 Π 组分, 后者常称

为 δ 组分。如图 1.1.6 所示,两条组线的间隔为

$$\Delta = E\left(\pm \frac{3}{2}\right) - E\left(\pm \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} e^2 q Q \quad (1.1.9)$$

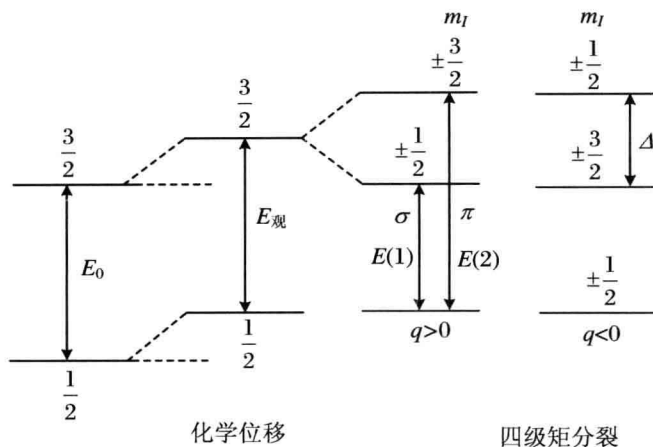


图 1.1.6 ^{57}Fe 的化学位移和四级矩分裂

3. 磁分裂

不对称电场虽然会使能级分裂,但 $\pm m_I$ 仍属同一能级。若在磁场中进行测试,将会进一步分裂,这个磁场可以是外加磁场,也可以是研究对象本身所固有的磁场。如同原子磁矩在磁场作用下引起能级分裂一样,核磁矩和磁场相互作用引起核磁能级分裂,产生 $2I + 1$ 个磁能级。

$$E = - \frac{\mu H m_I}{I} \quad (1.1.10)$$

式中, μ 为核磁矩, H 为外加磁场(或分子、晶体内部磁场)。由于核磁能级分裂,使穆斯堡尔谱线增多,故称为磁超精细分裂,简称磁分裂或塞曼效应。仍以 ^{57}Fe 为例,激发态 $I = 3/2$, 在内磁场 H 的作用下,根据选律 $\Delta m_I = 0, \pm 1$, 可分裂为 $2I + 1 = 2 \times 3/2 + 1 = 4$ 个能级。加上基态 $I = 1/2$ 分裂为 2 个能级,因此共有 6 个能级。

^{57}Fe 磁超精细分裂见图 1.1.7。

1.1.2 穆斯堡尔谱仪的结构

图 1.1.8 为穆斯堡尔谱仪。穆斯堡尔谱的实验装置图如图 1.1.9 所示。

实验装置主要由放射源、驱动装置、放大器、 γ 射线探测器和数据记录设备组成。