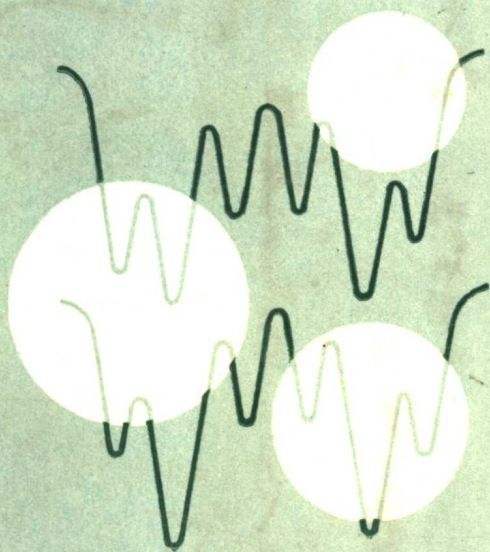


天津大学《材料物理》系列丛书之八

穆斯堡尔谱学

张宝峰 编



天津大学出版社

材料物理系列丛书之八

穆斯堡尔谱学

张宝峰 编

天津大学出版社

内 容 提 要

本书叙述穆斯堡尔谱学的基本原理、一般实验技术、谱数据处理方法、谱参数分析和一些应用实例,介绍由穆斯堡尔谱获取物质微观信息的一般方法和步骤。书中附有适量习题和实验。

本书作为教材适用于应用物理、材料、化工、催化、磁学等专业高年级学生上课使用,约需40课时。还可供利用穆斯堡尔谱学技术分析问题和解决问题的其它人员参考。

穆斯堡尔谱学

张宝峰 编

*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本: 850×1168毫米1/32 印张: 9³/₄ 字数: 252千字

1991年12月第一版

1991年12月第一次印刷

印数: 1—1500

ISBN 7-5618-0295-1

○·34

定价: 3.25元

前 言

1957年德国年轻的科学工作者穆斯堡尔(R.L.Mössbauer)在实验工作中,发现了原子核对 γ 射线的无反冲共振吸收现象,称为穆斯堡尔效应(在1961年曾获得诺贝尔奖),几年后,很快发展成一门跨学科的穆斯堡尔谱学。它优于其它技术的突出点是设备较简单,但能量分辨本领很高,很容易探测出原子核能级的变化。因而可以很灵敏地获得原子核周围的物理和化学环境的信息,成为研究固体物理学、化学、材料科学、生物学、地质学及冶金学等很多学科的有力工具。穆斯堡尔谱学的出现被不少学者认为是继X射线衍射和电子显微镜技术以后,在物质微观结构分析方面的又一重大事件。

30多年来,穆斯堡尔谱学及其应用发展很快。目前穆斯堡尔谱学已经发展成为一个较完整的谱学领域。基本理论逐渐完备,方法和手段越来越多,应用范围也日益广泛。它不仅成为各学科进行科学研究的常用工具,而且也广泛应用于工农业生产的很多部门。近年来,各种条件(如磁场、低温、压力等)下的测量设备也愈加完善,尤其在使用计算机处理数据后,更使得这个微观分析的有力工具变得简捷有效。可以说,在几乎所有涉及物质微观结构的自然科学领域都可以把它派上用场,显然它在科学研究中占据着重要的位置。

本书主要叙述穆斯堡尔谱的形成原理、谱线特征和与之相联系的微观机理;说明获得穆斯堡尔谱的一般过程和仪器;对谱参量进行了初步分析和探讨,并对穆斯堡尔谱学的应用做了介绍。书内附有习题和实验供学生练习和实践,目的是使学生懂得穆斯堡尔谱学

基本原理和了解一般的实验技术，掌握由穆斯堡尔谱获取物质微观信息的分析方法，进而能够学到解决实际问题的基本手段和能力。本书可作为应用物理、材料、化工、催化、磁学、金属等专业的高年级学生学习穆斯堡尔谱学的教材，亦可供利用穆斯堡尔谱学技术分析问题和解决问题的其他人员参考。

本书的编写得到天津大学物理系不少老师的支持和帮助，万良风先生详细地审阅了书稿并给予很多指导；南开大学王华馥先生、张经坤先生审阅并提出不少有益的修改意见，编者受益匪浅，在此一并表示衷心感谢。

由于编者经验不足，水平有限，书中错误缺点在所难免，恳切希望读者提出宝贵意见。

编 者

1990.09.

目 录

第一章 原子核和γ射线的基本性质	(1)
§ 1-1 原子核的基本性质	(1)
§ 1-2 放射性的一般性质	(8)
§ 1-3 γ 射线和内转换现象	(12)
§ 1-4 γ 射线与物质的相互作用	(14)
第二章 穆斯堡尔效应和穆斯堡尔谱	(22)
§ 2-1 穆斯堡尔效应	(22)
§ 2-2 无反冲分数	(29)
§ 2-3 穆斯堡尔谱的产生	(34)
§ 2-4 穆斯堡尔谱线形状	(41)
§ 2-5 共振效应和谱线厚度加宽	(48)
第三章 穆斯堡尔谱的偏移和分裂	(52)
§ 3-1 同质异能移	(52)
§ 3-2 电四极分裂	(60)
§ 3-3 磁偶极超精细分裂	(68)
§ 3-4 磁电联合超精细分裂	(76)
§ 3-5 哥尔唐斯基—伽里京效应	(82)
§ 3-6 晶态与非晶态的穆斯堡尔谱	(85)
第四章 弛豫现象和穆斯堡尔谱	(89)
§ 4-1 二次多普勒效应	(89)
§ 4-2 电子跳步和原子扩散	(93)
§ 4-3 顺磁弛豫	(96)
§ 4-4 超顺磁现象	(100)

第五章 穆斯堡尔谱仪及实验技术	(106)
§ 5-1 穆斯堡尔谱仪概述	(106)
§ 5-2 穆斯堡尔源	(114)
§ 5-3 探测器和多道分析器	(124)
§ 5-4 速度驱动方式和速度校准	(132)
§ 5-5 样品制备	(139)
§ 5-6 背散射穆斯堡尔谱	(150)
§ 5-7 偏振化穆斯堡尔谱	(156)
第六章 穆斯堡尔谱数据处理	(162)
§ 6-1 穆斯堡尔谱的本底与“噪声”	(162)
§ 6-2 数据处理的一般方法	(168)
§ 6-3 晶态样品谱的数据处理	(174)
§ 6-4 非晶态样品谱数据处理	(183)
第七章 穆斯堡尔谱参量	(189)
§ 7-1 谱中心位移	(189)
§ 7-2 电四极裂距 ΔE_Q	(195)
§ 7-3 磁超精细场 H_{hf}	(202)
§ 7-4 谱线宽度 Γ_{ex}	(208)
§ 7-5 谱线面积及面积比	(211)
§ 7-6 非晶态固体穆斯堡尔谱参量	(218)
§ 7-7 超顺磁性和磁性颗粒	(223)
第八章 穆斯堡尔谱的应用	(230)
§ 8-1 穆斯堡尔谱鉴定物质结构	(231)
§ 8-2 验证广义相对论和测微小振动	(236)
§ 8-3 研究晶位分布、相成分和相变	(239)
§ 8-4 研究非晶结构及结构弛豫	(243)
§ 8-5 磁性及磁性相变的研究	(247)
§ 8-6 化学配位及催化机制的研究	(250)
§ 8-7 研究铁碳固溶体的相结构	(257)

§ 8-8 不含穆斯堡尔原子材料的研究	(260)
§ 8-9 穆斯堡尔谱学在各学科应用概况	(263)
习题.....	(268)
实验一 测定 α -Fe的穆斯堡尔谱	(274)
实验二 测定 Fe_3O_4 粉末的穆斯堡尔参数.....	(279)
附录：穆斯堡尔核素表.....	(284)
参考文献.....	(302)

第一章 原子核和 γ 射线的基本性质

穆斯堡尔谱学的基础是放射性原子核发射出 γ 光子,随后这些 γ 光子被吸收体中的同种原子核共振吸收。由于吸收体化学组成或晶体结构不同,发射或吸收的 γ 光子能量会有细微变化。利用穆斯堡尔效应可以测量出这种变化,从而得到有用的信息。因此熟悉原子核的基本性质和 γ 射线的一般规律,对于理解穆斯堡尔谱是必要的。

§ 1-1 原子核的基本性质

1. 原子核的电荷、质量和半径

任何原子核的正电荷数就是该原子的原子序数 Z ,因此原子序数为 Z 的原子核带电量是 $+Ze$ 。此处 e 是基本电荷,所以 Z 也叫做核的电荷数。中性原子的核外电子数显然也等于 Z 。

不同的原子核由不同数目的中子和质子组成,它们的质量分别为

质子质量 $m_p = 1.007277u$

中子质量 $m_n = 1.008665u$

u 为原子量单位; $u = 1.6605655 \times 10^{-27} \text{ (kg)}$

原子的质量都接近于一个整数,此整数叫做原子核的质量数 A 。核的质量数 A 是核内质子数 Z 和中子数 N 之和。

具有相同质子数 Z 和中子数 N 的一类原子核称为一种核素;有时也把具有相同原子序数 Z 和质量数 A 的一类原子称为一种核素。核素用符号 ${}_Z^AX_N$ 表示。其中 X 是元素符号, A 是质量数, Z 是质子

数（或叫电荷数）， N 是中子数。平时把质子数和中子数略去不写，这是因为 $N=A-Z$ 。

质子数相同，中子数不同的核素称为同位素；质量数和质子数均相同，而能量状态不同的核素称为同质异能素。表示同质异能素的方法是在质量数后面加写 m ，它表示这种核素的能量状态比较高。例如 ^{60m}Co 是 ^{60}Co 的同质异能素，前者的能量状态比后者高。

通常用核半径来表示原子核的大小，核半径大小为 $10^{-12} \sim 10^{-13}\text{cm}$ 数量级。通过原子核与其它粒子的相互作用可间接测得它的大小。实验证明核半径近似地正比于 $A^{\frac{1}{3}}$ ，即 $R \approx r_0 A^{\frac{1}{3}}$ 。 r_0 为一常数，其精密测定值为 $1.20 \times 10^{-13}\text{cm}$ 。也就是说原子核的体积近似地与 A 成正比，即

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \approx \frac{4\pi}{3} r_0^3 A \propto A \quad (1-1-1)$$

2. 核自旋

原子核具有角动量，通常称为核的自旋，是原子核最重要的特征之一。由于原子核内的中子和质子是具有自旋为 $1/2$ 的粒子，它们除自旋外，还在核内作复杂的相对运动，因而也有相应的轨道角动量。所有这些角动量的矢量和就是原子核的自旋。原子核自旋角动量 $\mathbf{P}_I$ 的大小是

$$P_I = \sqrt{I(I+1)} \cdot \hbar \quad (1-1-2)$$

I 为整数或半整数，是核的自旋量子数。核自旋角动量 $\mathbf{P}_I$ 在空间给定 z 方向的投影 P_{Iz} 为

$$P_{Iz} = m_I \hbar \quad (1-1-3)$$

m_I 叫磁量子数，它可以取 $2I+1$ 个值：

实际上，自旋量子数 I 是自旋角动量 $\mathbf{P}_I$ 在 z 方向投影的最大值（以 $\hbar$ 为单位）。通常用这个投影的最大值，即自旋量子数 I 表示核的自旋大小。例如平常说 ^{14}N 的自旋为 1 ，是指它的 $I=1$ ； ^9Be 的自旋为 $\frac{3}{2}$ ，是指它的 $I=\frac{3}{2}$ 。

核的自旋 $\mathbf{P}_I$ 与电子的总角动量 $\mathbf{P}_J$ 耦合而成的原子的总角动量

P_F 为

$$P_F = P_I + P_J \quad (1-1-4)$$

P_F 的大小为 $P_F = \sqrt{F(F+1)} \hbar$, F 可取下列数值:

$$F = I + j, I + j - 1, \dots, |I - j| \quad (1-1-5)$$

如果 $j \geq I$, F 有 $2I+1$ 个值; 如果 $I \geq j$, F 有 $2j+1$ 个值。于是原来 j 为定值的能级又分裂成 $2j+1$ 或 $2I+1$ 个具有不同 F 值的子能级。当然这种子能级之间的距离, 比由不同 j 值的能级之间的距离小很多, 因此造成原子光谱的超精细结构。

核自旋的数值可以通过原子光谱的超精细光谱的测量来确定, 亦可通过其它方法, 比如分子光谱法来确定。一些核的自旋数据见表1-1-1。

表 1-1-1

一些核的自旋

核	自旋	核	自旋	核	自旋
^1H	$\frac{1}{2}$	^{12}C	0	^{27}I	$\frac{5}{2}$
^4He	0	^{14}N	1	^{157}Eu	$\frac{5}{2}$
^3He	$\frac{1}{2}$	^{16}O	0	^{176}Lu	7
^7Li	$\frac{3}{2}$	^{25}Mg	$\frac{5}{2}$	^{235}U	$\frac{7}{2}$
^{10}B	3	^{99}Tc	$\frac{9}{2}$		

分析核自旋的实验数据可得两条规律:

(1) 偶 A 核的自旋为整数。其中偶偶核 (即质子数 Z 和中子数 N 均为偶数的核) 的 I 为零;

(2) 奇 A 核的自旋为半整数。

3. 核磁矩

原子核是一个带电的系统, 而且具有角动量, 因此具有磁矩。

原子中电子的磁矩有两部分:

自旋的磁矩, 即

$$\mu_s = g_s \frac{e}{2m_e c} \mathbf{P}_s \quad (1-1-6)$$

轨道运动的磁矩，即

$$\mu_l = g_l \frac{e}{2m_e c} \mathbf{P}_l \quad (1-1-7)$$

式中， m_e 是电子的质量； $\mathbf{P}_s$ 和 $\mathbf{P}_l$ 是电子的自旋和轨道角动量；因子 g 称为电子的 g 因子。

与原子核的自旋 $\mathbf{P}_l$ 相联系，类似于电子，核的磁矩 μ_l 可写为

$$\mu_l = g_l \frac{e}{2m_p c} \mathbf{P}_l \quad (1-1-8)$$

g_l 称为核的 g 因子， m_p 是质子的质量。

由于 $\mathbf{P}_l$ 在空间给定 z 方向的投影 $P_{lz} = m_l \hbar$ 有 $2I+1$ 个值：

$$m_l = I, I-1, \dots, -I+1, -I$$

所以， μ_l 在给定方向的投影 μ_{lz} 也有 $2I+1$ 个值：

$$\mu_{lz} = g_l \left(\frac{e \hbar}{2m_p c} \right) m_l$$

括号中 $\frac{e \hbar}{2m_p c}$ 为一常量，记为 μ_N ，称为核磁子，其大小为

$$\mu_N = \frac{e \hbar}{2m_p c} = 5.0508 \times 10^{-27} \text{ J/T}$$

因为 m_p 比 m_e 大1836倍，可以看出核磁子 μ_N 只有玻尔磁子 μ_B 的 $\frac{1}{1836}$ 。

需要指出：通常是用核磁矩在给定 z 方向投影的最大值来衡量核磁矩的大小，其最大投影（记作 μ_l' ）为

$$\mu_l' = g_l \mu_N I \quad (1-1-9)$$

μ_l' 常以核磁子 μ_N 作单位。一般文献和书籍中所列核磁矩 μ_l 的大小就是指以 μ_N 作单位的 μ_l' 值。例如：质子和中子的磁矩分别为

+2.793和-1.913, 这就是说质子和中子的 μ_I' 是+2.793 μ_N 和-1.913 μ_N 。

4. 核四极矩

原子核是接近于球形的。进一步实验表明, 大多数原子核的形状是偏离球形不大的轴对称椭球。

椭球形状不同, 大小不同, 也就造成电荷分布不同, 因此产生的电势也不同。

如果核的电荷均匀分布于轴对称椭球形的核内, 对它所产生的电势作如下分析。

考察在原子核的对称轴 z' 上的 z_0 点的电势 (见图1-1-1), 可以得到

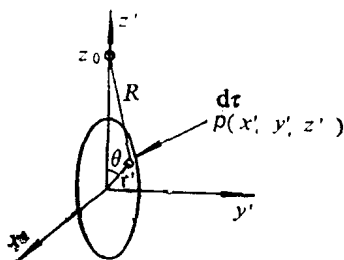


图 1-1-1 原子核产生的电势

$$V = \int_V \rho(x', y', z') \frac{d\tau}{R} = \rho \int_V \frac{d\tau}{R} \quad (1-1-10)$$

式中 $\rho(x', y', z')$ 是核内 (x', y', z') 点处小体积元 $d\tau$ 中的电荷密度, 由于核内电荷均匀分布, 则 ρ 为常数。积分遍布原子核体积 τ 。由于

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{(z_0^2 + r'^2 - 2z_0 r' \cos\theta)^{1/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r'^l}{z_0^{l+1}} P_l(\cos\theta) \quad (1-1-11)$$

$P_l(\cos\theta)$ 是勒让德多项式

$$P_0(\cos\theta) = 1$$

$$P_1(\cos\theta) = \cos\theta$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

...

则(1-1-10)式可写为

$$\begin{aligned}
V &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{z_0^{l+1}} \rho \int_{\tau} r'^l P_l(\cos\theta) d\tau \\
&= \frac{1}{z_0} \rho \int_{\tau} d\tau + \frac{1}{z_0^2} \rho \int_{\tau} r' \cos\theta d\tau \\
&\quad + \frac{1}{2z_0^3} \rho \int_{\tau} r'^2 (3\cos^2\theta - 1) d\tau + \dots \\
&= \frac{Ze}{z_0} + \frac{1}{z_0^2} \rho \int_{\tau} z' d\tau + \frac{1}{2z_0^3} \rho \int_{\tau} (3z'^2 - r'^2) d\tau + \dots
\end{aligned} \tag{1-1-12}$$

式中，第一项是单电荷的电势，即核的总电荷集中于核中心时所产生的电势，或者说电荷为球对称分布时所产生的电势；第二项是偶极子的电势；第三项是四极子的电势。以后各项可以忽略。

实验和理论分析表明，对原子核来说，电偶极矩 $\int_{\tau} \rho z' d\tau$ 为零。我们定义

$$Q = \frac{1}{e} \int_{\tau} \rho (3z'^2 - r'^2) d\tau \tag{1-1-13}$$

Q 称为核的电四极矩。注意它有面积的量纲，常用 cm^2 或靶恩 (b) 作单位， $1\text{b} = 10^{-28} \text{cm}^2$ 。

由上式可以看出，如果原子核的电荷均匀分布于轴对称椭球形的核内，则它在对称轴方向所产生的电势可以看作一个单电荷电势和四极子电势之和。而四极子电势与电荷分布状况密切相关，即原子核的形状决定着电四极矩的大小，所以核电四极矩是原子核的重要特征之一。

设椭球对称轴的半轴为 c ，另外两个半轴为 a 。由于电荷均匀分布时 $\rho = \frac{Ze}{\tau}$ ，则上式可写成一个简单的表达式

$$Q = \frac{\rho}{e} \int_{\tau} (3z'^2 - r'^2) d\tau = \frac{Z}{\tau} \int_{\tau} (2z'^2 - x'^2 - y'^2) d\tau$$

$$= \frac{Z}{\tau} \left(\frac{2}{5} c^2 \tau - \frac{2}{5} a^2 \tau \right) = \frac{2}{5} Z (c^2 - a^2) \quad (1-1-14)$$

从(1-1-14)式可知, 当 $c=a$ 时, $Q=0$, 即球形核的电四极矩为零, 见图1-1-2(a); 当 $c>a$ 时, $Q>0$, 即长椭球形原子核具有正的电四极矩, 见图1-1-2(b); 当 $c<a$ 时, $Q<0$, 即扁椭球形原子核具有负的电四极矩, 见图1-1-2(c)。所以根据电四极矩 Q 值的大小和符号, 可以推知原子核偏离球形的程度和方向。

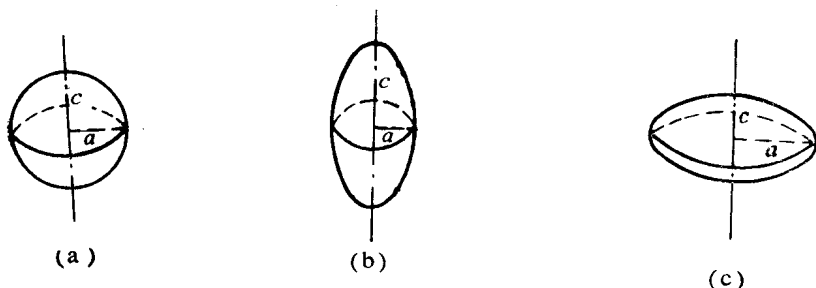


图 1-1-2 电四极矩与核形状的关系
(a) $Q=0$, 球形; (b) $Q>0$, 长椭球形; (c) $Q<0$, 扁椭球形

实验表明大多数原子核是非球形的, 但偏离球形的程度都不大 (见附录)。从原子光谱超精细结构的变化可以测得原子核的 Q 值。

5. 核的字称

宇称是微观体系所处状态的一种描述, 对由多种核子组成的原子核当然也有宇称问题。由于物理规律的左右对称性 (或反演对称性), 又因为几率密度和波函数 ψ 的振幅的平方成正比, 所以在保持几率密度的左右对称性时, 波函数却可以取正号或负号。因此波函数可以有两种表现:

$$\psi(-x, -y, -z) = \psi(x, y, z) \quad (1-1-15)$$

$$\text{或 } \psi(-x, -y, -z) = -\psi(x, y, z) \quad (1-1-16)$$

这代表粒子状态的两种性质, 称为宇称。具有(1-1-15)式的性质时, 称为偶宇称, 符号记为 $+1$ 或 $+$; 具有(1-1-16)式的性质时,

称为奇宇称，符号记为-1或-。

要确定一个粒子的宇称是很复杂的。区别原子核在不同状态下的宇称是奇性或偶性，由组成这个核的各核子的性质而定。在光子发射或吸收等作用中，整个体系（包括被发射或吸进的粒子）的宇称是守恒的。这与本书无直接关系，在此不再赘述。

§ 1-2 放射性的一般性质

原子核自发地放射各种射线的现象称为放射性。能自发放射各种射线的核素称为放射性核素。放射性与原子核衰变密切相关。

α 放射性与 α 衰变相联系。原子核自发放射出 α 粒子而发生的转变，叫做 α 衰变。

β 放射性与 β 衰变相联系。原子核自发放射出电子或正电子或俘获一个轨道电子而发生的转变，统称为 β 衰变。细分之，放射负电子的称为 β^- 衰变；放射正电子的称为 β^+ 衰变；俘获轨道电子的称为轨道电子俘获。

γ 放射性既与 γ 跃迁相联系，也与 α 衰变或 β 衰变相联系。 α 和 β 衰变的子核往往处于激发态，处于激发态的原子核要向基态跃迁，这种跃迁称为 γ 跃迁。也就是说 γ 跃迁的子核和母核，其电荷数和质量数均相同，只是内部状态不同而已。

实验表明，任何放射性物质在单独存在时都服从指数衰减规律，即

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1-2-1)$$

式中的 λ 称为衰变常数，定义为在单位时间内每个原子核的衰变几率，它的量纲是时间的倒数。它的大小决定了衰变的快慢，是放射原子核的特征量，具有统计意义。

放射性原子核数衰减到原来数目的一半所需的时间 $t_{1/2}$ 称为半衰期，它与 λ 的关系为

$$\frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-\lambda t_{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{得} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (1-2-2)$$

可见 $t_{\frac{1}{2}}$ 与 λ 成反比。对不同的物质，半衰期可短到 10^{-10} s，也可以长达 10^{15} 到 10^{17} Y，差别巨大。可参见附录。

平均寿命 τ 是指放射性原子核的平均生存时间。对大量放射性原子核而言，有的早衰变，有的晚衰变。由(1-2-1)式可知，在间隔 dt 内有一 dN 个寿命是 t 的核发生衰变，则寿命和是 $(-dN)t = t\lambda N dt$ 。由于 $t = 0$ 时的原子核数是 N_0 ，所以平均寿命为

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t\lambda N dt = \int_0^{\infty} \lambda t e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda} \quad (1-2-3)$$

可见平均寿命和衰变常数互为倒数。

由(1-2-2)和(1-2-3)式，可以得到 $t_{\frac{1}{2}}$ 与 τ 的关系

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \tau \ln 2 = 0.693 \tau \quad (1-2-4)$$

由附录中可看出各种放射性核素的衰变常数或半衰期的差别很大。

核衰变也可用图表示，这种图叫做衰变纲图。如 $^{65}_{30}\text{Zn}$ 、 $^{64}_{29}\text{Cu}$ 的衰变纲图分别由图1-2-1、图1-2-2所示。图中横线表示原子核的能级，对应每种核素的最低一条横线表示基态，在它上面的横线表示激发态。箭头向右的斜线表示 β^- 衰变，箭头向左的斜线表示 β^+ 衰变或轨道电子俘获。斜线旁标有衰变类型、能量和分支比。如图1-2-2中右边那条斜线旁的标字： $\beta^- 573; 40\%$ ，分别表示衰变类型为 β^- 衰变， β^- 粒子的最大能量为573 keV，分支比为40%。两能级之间的垂线表示 γ 跃迁，线旁的数字为 γ 跃迁的能量。应当说明，衰变纲图一般根据原子质量差（不是原子核的质量差）画出。所以，对于 β^+ 衰变，由于母核与子核的原子质量差所对应的能量减去两个电子的静止质量后才等于 β^+ 粒子的最大动能，因而在代表