

〔西德〕U. 贡泽尔 编

穆斯堡尔谱学



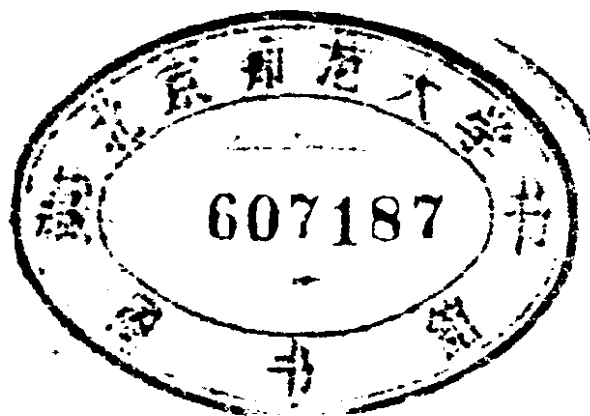
科学出版社

穆斯堡尔谱学

(西德) U. 贡泽尔 编

徐英庭 李哲 译
李国栋 应育浦

7:11/107/05



科学出版社

1979

内 容 简 介

穆斯堡尔谱学是新发展的一种谱学技术，在基本学科研究和应用科学研究方面有着广泛应用。本书介绍穆斯堡尔谱学的基本原理和穆斯堡尔谱学技术在化学、磁学、生物学、月球地质学和矿物学以及物理冶金学上的应用。各章的作者都是这方面有实际工作经验的科学家工作者。

本书可供大专院校师生及有关研究工作者参阅。

U. Gonser (ed.)

Mössbauer Spectroscopy

Springer, 1975

穆 斯 堡 尔 谱 学

[西德] U. 贡泽尔 编

徐英庭 李 哲 译
李国栋 应育浦

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

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

*

1979年5月第一版 开本：787×1092 1/32

1979年5月第一次印刷 印张：8 7/8

印数：0001—15,460 字数：197,000

统一书号：13031·968

本社书号：1369·13—3

定 价： 0.92 元

译 者 的 话

自然科学的发展首先是和社会生产的发展密切相联系的。但是,自然科学各学科间的相互渗透和相互促进,对推动整个自然科学的发展也是十分重要的。穆斯堡尔效应的发现以及穆斯堡尔谱学技术在自然科学几乎所有领域中的广泛应用,就是核物理学与其它许多学科相互渗透和相互促进的一个突出例子。

穆斯堡尔效应是一种原子核无反冲的 γ 射线共振吸收或共振散射现象,是1957—1958年由德国人穆斯堡尔发现的。它的主要特点是核共振现象对 γ 射线能量的依赖关系极为灵敏,因此可用来探测 γ 射线能量极为微小的变化;此外,它对核具有选择性,即只对穆斯堡尔核灵敏,这样能够获得有关穆斯堡尔核附近的物理和化学环境方面的知识,例如电子结构、磁结构和阵点对称性等微观结构;其次,穆斯堡尔效应研究工作所需设备简单,一般实验室都有条件开展研究工作。所以,这一效应发现以后,许多实验室开展了大量的研究工作。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、磁矩和电四极矩等,但是,由于它具有上述特点,很快就发展成为穆斯堡尔谱学技术,成为化学、磁学、生物学、矿物学以及冶金学等重要研究手段之一。现在观测到穆斯堡尔效应的元素已达40多种, γ 跃迁100个左右,其中最重要的是 ^{57}Fe 的14.4KeV和 ^{119}Sn 的23.8 KeV能级的穆斯堡尔效应。

虽然发现穆斯堡尔效应已有20年左右的历史,但目前各

个学科中的研究工作仍然极为活跃。鉴于国内尚无比较全面介绍穆斯堡尔谱学的书籍,按照“洋为中用”的方针,我们译出本书,以供读者参考。其中第一章、第六章由徐英庭翻译;第四章由李国栋翻译;第二章由徐英庭、李国栋翻译;第三章由李哲、李国栋翻译;第五章由李哲、应育浦翻译。译完以后不少同志曾详细地阅读译文,提出宝贵意见,我们对此深表谢意。但由于我们水平不高,译文中错误难免,希读者指正。

译 者

1977年6月

序

穆斯堡尔效应的发现,即 γ 射线的发射和吸收能够以无反冲方式发生,初看起来似乎仅是一种有趣的新现象。然而,当普遍认识到穆斯堡尔共振线非常窄,能够以颇为直接的方式分辨超精细相互作用,并给出它的数值后,这个方便的新方法就引起了雪崩似的研究活动。几年之内,自然科学的几乎全部学科都由于应用穆斯堡尔谱学而出现了兴旺景象。某些期刊甚至忙于写出评论来限制穆斯堡尔研究结果的发表。

本书的读者对象是那些希望了解用这个工具已经做了什么和能够做些什么的科技人员。第一章引论介绍了基本原理和列举了穆斯堡尔谱学中的主要参数。以后五章选择不同学科,用实例说明这一测量技术的广泛应用。所有各章作者在他们各自的领域中都是主要人员,并密切参与穆斯堡尔谱学工作至少十年以上。典型例子是精心选择的。目前已有100个以上的核激发态证实有共振效应,其中 ^{57}Fe 的14.4KeV能级当然是最重要的一个,因此在全书中作为最主要例子。然而,不准备作一个包罗万象的讨论。对于有关专门人员,已出版了若干出色的书籍,例如《穆斯堡尔效应资料索引》。

R. 穆斯堡尔在1961年荣获诺贝尔奖金的演讲中,曾对以他的名字命名的效应作过这样的推断:“我们预期物理学的这一年轻分支仅处在它的开始阶段,不仅在扩展已有知识的应用方面,而且在对动人的未知现象和效应作出新的进展方面,在将来还会有发展。”这段话已证明是正确的,今天还保持它的意义,而且可以认为是对未来所作的预测。

U. 贡泽尔

目 录

译者的话	vi
序	viii
第一章 从一个新奇效应的发现到穆斯堡尔谱学	
..... U. 贡泽尔	1
1.1. 引言	1
1.2. 穆斯堡尔效应发现以前	4
1.3. 穆斯堡尔谱线的存在及其强度	15
1.4. 谱线的宽度	19
1.5. 超精细相互作用	25
1.5.1. 同质异能移位	25
1.5.2. 原子核的塞曼效应	28
1.5.3. 四极分裂	30
1.6. 超精细相互作用中的微扰或混合效应	31
1.6.1. 磁偶极和电四极相互作用	32
1.6.2. 点阵振动的各向异性 (Goldanskii-Karyagin 效 应)	32
1.6.3. 弛豫效应	35
1.6.4. 低温下核能级的玻耳兹曼分布	36
1.7. 相对论性效应	36
1.8. 方法学	39
1.8.1. 放射源	39
1.8.2. 吸收体	41
1.8.3. 驱动系统	42
1.8.4. γ 射线探测器	44

1.8.5. 散射技术	44
1.8.6. 极化无反冲 γ 射线	46
1.8.7. 穆斯堡尔偏振测量术	49
1.8.8. 运动的测量	52
参考文献	53
第二章 化学中的穆斯堡尔谱学 P. 居特利希	58
2.1. 超精细相互作用和穆斯堡尔参量	59
2.1.1. 电单极相互作用;同质异能移位	60
2.1.2. 电四极相互作用;四极分裂	64
2.1.3. 磁偶极相互作用;磁分裂	71
2.2. 由同质异能移位得到的化学信息	73
2.2.1. 同质异能移位同氧化态和电子组态间的关系	73
2.2.2. 同质异能移位同化学键性质间的关系	76
2.3. 由四极裂距得到的化学信息	90
2.3.1. $(V_{zz})_{CF}$ 的效应; 电子结构	91
2.3.2. $(V_{zz})_{MO}$ 的效应; 化学键的性质	97
2.3.3. $(V_{zz})_L$ 的效应; 分子的对称性	100
2.4. 结束语	102
参考文献	103
第三章 磁学中的穆斯堡尔谱学: 磁有序化合物的特征	
..... R. W. 格兰特	108
3.1. 引言	108
3.2. ^{57}Fe 超精细结构的分析	110
3.2.1. 混合的磁偶极和电四极相互作用	111
3.2.2. 复杂谱中的同质异能移位的确定	117
3.2.3. 内磁场的符号	118
3.3. 若干典型磁性材料特征的研究	121
3.3.1. 磁有序化温度和磁有序化类型	121
3.3.2. 相的分析	124

3.3.3. 相变	126
3.3.4. 晶位分布的确定	128
3.4. 磁结构研究	130
3.4.1. $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ——一种共线反铁磁结构	135
3.4.2. ErFeO_3 中的自旋重取向	138
3.4.3. FeOCl ——一种非共线的反铁磁结构	144
参考文献	149
第四章 生物学中的穆斯堡尔谱学 C. E. 约翰逊	153
4.1. 生物分子	153
4.2. 穆斯堡尔谱学	156
4.2.1. 样品的制备	157
4.2.2. 同质异能(化学)移位(δ)	157
4.2.3. 四极裂距(ΔE_Q)	158
4.2.4. 磁超精细分裂	158
4.3. 正铁血红素蛋白	162
4.3.1. 低自旋二价铁	163
4.3.2. 高自旋二价铁	164
4.3.3. 低自旋三价铁	165
4.3.4. 高自旋三价铁	166
4.4. 铁-硫蛋白	169
4.4.1. 1-铁蛋白(红氧化还原蛋白)	172
4.4.2. 2-铁蛋白(植物型铁氧化还原蛋白)	175
4.4.3. 4-铁和 8-铁蛋白	180
4.5. 在医学研究方面的可能应用	182
参考文献	183
第五章 月球地质学和矿物学中的穆斯堡尔谱学	
..... S. S. 哈夫内	185
5.1. 引言	185
5.2. 月球表土	190

5.3. 月球“土壤”	190
5.3.1. 土壤的穆斯堡尔谱	191
5.3.2. 土壤的氧化态	195
5.3.3. 土壤中的金属铁	199
5.4. 月球岩石中的矿物	203
5.5. 辉石	204
5.5.1. 晶体结构	204
5.5.2. ^{57}Fe 的超精细谱	207
5.5.3. 铁的氧化态	209
5.5.4. 双重线强度和点阵座占有率	211
5.5.5. Mg^{2+} , Fe^{2+} 的有序-无序	212
5.5.6. 月球玄武岩的冷却历史	214
5.6. 斜长石	215
5.6.1. 晶体结构	215
5.6.2. ^{57}Fe 的超精细谱	216
5.6.3. 铁的氧化态	218
参考文献	218

第六章 物理冶金学中的穆斯堡尔谱学.....F. E. 富伊塔 222

6.1. 引言	222
6.2. 基本概念和谱形分析原理	225
6.2.1. 四种重要的穆斯堡尔参数	226
6.2.2. 合金中原子排列的统计计算	230
6.3. 填隙式合金(碳素钢)	234
6.3.1. 普通碳素钢的淬炼和回火	235
6.3.2. 低温时的马氏体相和马氏体式变化	240
6.4. 替代式合金(磁微扰)	243
6.5. 固溶度的极限	245
6.6. 有序-无序合金	246
6.7. 脱溶	247

6.8. 殷钢	250
6.9. 织构	253
6.10. 非晶态合金	253
6.11. 氧化	255
6.12. 扩散	256
6.13. 位错和点缺陷	257
参考文献	257
常用符号表	261
索引	266

第一章 从一个新奇效应的发现 到穆斯堡尔谱学

U. 贡 泽 尔

1.1. 引 言

各部门科学的快速发展和我们使用的研究工具日益精致，使实验工作者不得不作出两种不同的选择：或者他使用一种方法，把它应用于不同的科学领域；或者他应用各种方法研究一个固定的领域。图 1.1. 表示出这样的两种选择方式。因为在现代要同时成为许多领域和许多方法的专家是不可能的，所以在这两种工作方式中间必须作出选择。人们或许可以用大西洋作为这两个派别的界线，也就是说，在美国的科学工作者习惯于一个时期一组人协同应用一种方法于不同领域

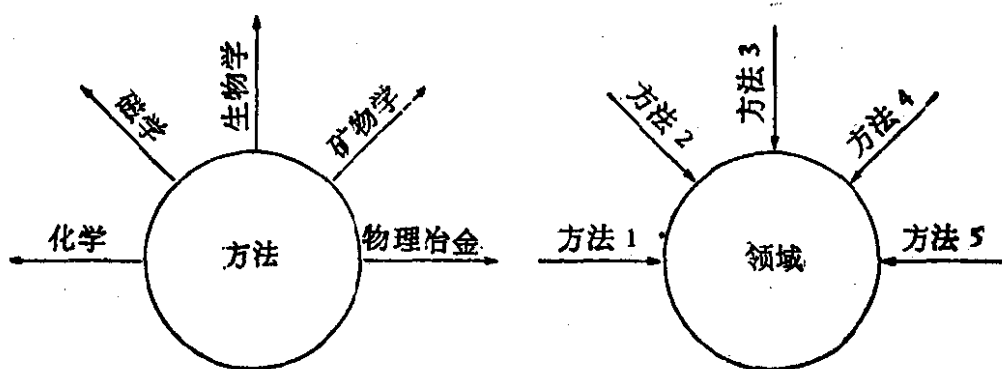


图 1.1 实验工作者的两种选择。

中做工作；而在欧洲，由于科学工作者和学会关系密切，比较倾向于在一个固定领域中做工作。

近二十年来，物理学中发展了许多新的实验方法，它在自然科学许多领域中已具有十分重要的意义，例如：

核磁共振 (NMR)

扰动角关联 (PAC)

离子注入扰动角关联技术 (IMPACT)

电子顺磁共振 (EPR)

核四极共振 (NQR)

电子核双共振 (ENDOR)

低能电子衍射 (LEED)

扫描高能电子衍射 (SHEED)

化学分析电子谱学 (ESCA)

场离子显微术 (FIM)

穆斯堡尔谱学 (Mössbauer Spectroscopy)

这类方法中，只有穆斯堡尔谱学给出了不是缩写的正式名称。当然，这并不意味着这个方法比其他方法更有重要意义，它的名称指明这是一种特殊的发现。

一种新的方法通常是在理论上、实验精确程度上和工程技术上某些方面的进展、改进和彼此结合而产生出来的。大多数情况下，不同实验室的许多科学工作者从事于发展这种方法及其最终应用，要找出导致此方法最终成功的所有各个人的贡献常常是困难的。有时候理论家们作出预言，并用所谓“假想实验”宣称他们所发现的优先权，但要克服实验中的困难却需用许多年的努力。而穆斯堡尔谱学和一般新方法的发展不同，完全是一个年青实验工作者一个新奇(甚至可以说是传奇式的)发现的结果。当 R. 穆斯堡尔做学位论文时，偶然遇到一个新奇的现象。他的伟大在于没有忽略掉他的 γ 射线

计数系统中这个特殊的微小反常，而作了很大努力，从实验和理论角度去充分剖析这个未知的效应。在1958年^[1,2]他发表的第一篇论文中，已经清楚地描述了这一现象的主要特征。然而，一直过了差不多一年的时间，这个效应才被实际上接受和理解。当时科学界突然被这个便利的新工具几乎在自然科学全部领域中都能应用所轰动。几年以后，1961年^[3]授予 R. 穆斯堡尔诺贝尔奖金，以这种方式承认了他的发现。引导发现穆斯堡尔效应的最初实验，其情景和细节在科学史上很象一个神话故事。回顾起来，人们会感到惊讶，这一效应为什么不早一些发现。基本的量子力学应用于核物理和固体物理已有许多年了，没有更早领悟到这一效应的基本原理，可能是由于核物理学界和固体物理学界之间缺乏交往。

穆斯堡尔效应的各种广泛应用，通常称为穆斯堡尔谱学，已成为自然科学大部分领域，从核物理学到生物学的有力工具。一些出色的论文和书籍^[4-16]详细地叙述了这一谱学的基本特点和种类繁多的应用。《穆斯堡尔效应资料索引》(Mössbauer Effect Data Index)^[17]的出版，搜集了全部的参考资料，从中可引用有意义的的数据，对于在穆斯堡尔谱学领域中工作的科学工作者是一件重要的事。在使用一个穆斯堡尔谱仪以前，建议先查阅这类数据索引。

要理解这类核共振现象所需的各方面知识，对于物理学及有关领域的重要原理的教学来说是十分适合的。然而大多数已有的文献都是为从事应用这个工具的专门人员或科学工作者而写作的。这本书的主要对象是非专门人员，即他们想获得这一现象的原理及其在自然科学各种领域中应用的典型例子的一般知识。化学家、生物学家、矿物学家、冶金学家、物理学家和工程师，可以参看和他们自己领域有关的某些章节。为了使这篇引论容易阅读起见，例证中大多数只选择了 ^{57}Fe

为例子.当然,在穆斯堡尔谱学中, ^{57}Fe 也是最重要的同位素.

1.2. 穆斯堡尔效应发现以前

在自然科学中,经常依靠模型来帮助我们理解对自然界的理解.这些模型的尺度从核的微观范围到宏观宇宙.同样,对于 γ 射线的发射和吸收而产生的 γ 射线共振荧光,其中的反冲过程或其反冲的消失(以下我们将会说明),也利用了各种模型来说明.了解到存在后一种过程,以及在 γ 射线发射和吸收中有一定的几率为无反冲过程,这就是穆斯堡尔效应的基本原理.

在我们日常生活中,当身体运动时,和在物理学家的运动方程中一样,要考虑到反冲的作用.图 1.2a 说明反冲的一

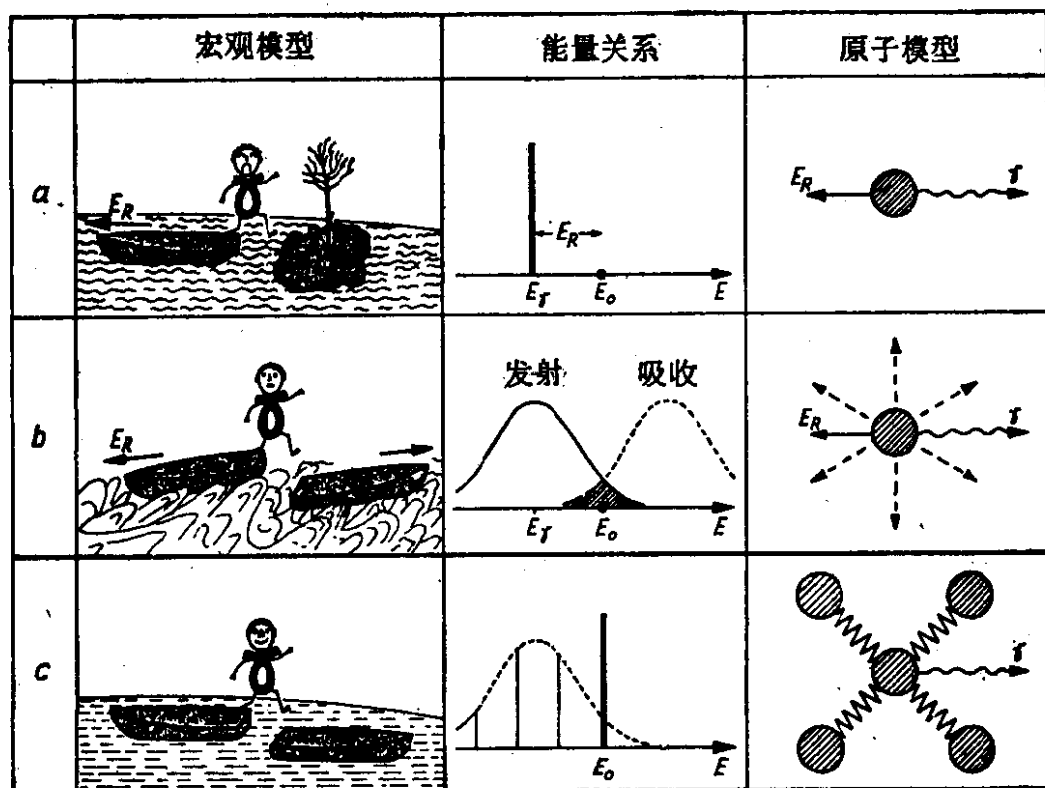


图 1.2 a—c 穆斯堡尔谱学有关的模型及其能量关系.

般概念。“伽玛”用能量为 E_0 的力量从一个船内跳出来。从经验中，知道这样的跳跃会引起一个反冲 E_R ，而它能利用的能量仅为 E_γ 。由于能量守恒，

$$E_0 = E_\gamma + E_R \quad (1.1)$$

在图中示意的表示这一能量关系。假设船代表原来是静止的质量为 M 的原子核，在发射 γ 射线的过程中它将得到一个速度 v_R ，而

$$E_R = \frac{M}{2} v_R^2 = \frac{(M v_R)^2}{2M} = \frac{p_R^2}{2M} \quad (1.2)$$

γ 射线动量的数值为

$$p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c} = \hbar k \quad (1.3)$$

这里 c 是光速， k 是 γ 射线波矢量，而 \hbar 是普朗克常数除以 2π 。

动量守恒要求 γ 射线的动量 p_γ 和原子核反冲系统得到的动量，大小相等符号相反。因为这里所考虑的反冲相当小 ($E_R \ll M c^2$)，问题可以用非相对论方式处理。

由动量守恒得出

$$E_R = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2M c^2} \approx \frac{E_0^2}{2M c^2} \quad (1.4)$$

公式的后部分可以用 E_0 替代 E_γ ，不会使 E_R 的值改变很大。对 $M = 50, 100$ ，和 200 的原子，反冲能量损耗和发射光子能量间的关系表示在图 1.3。当 $E_0 \approx E_\gamma \approx 10^4 \text{eV}$ 和 $M = 100$ 时得到典型的反冲能量数值 $E_R \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{eV}$ 。在图 1.4 中表示出有共振效应的同位素的典型能量范围，箭头是同位素 ^{57}Fe 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的记号。在表 1.1 中列出穆斯堡尔同位素的 E_R 和 E_0 的数值^[17]。

当以速度 v 沿着 γ 射线传播方向运动的原子核发射 γ 射

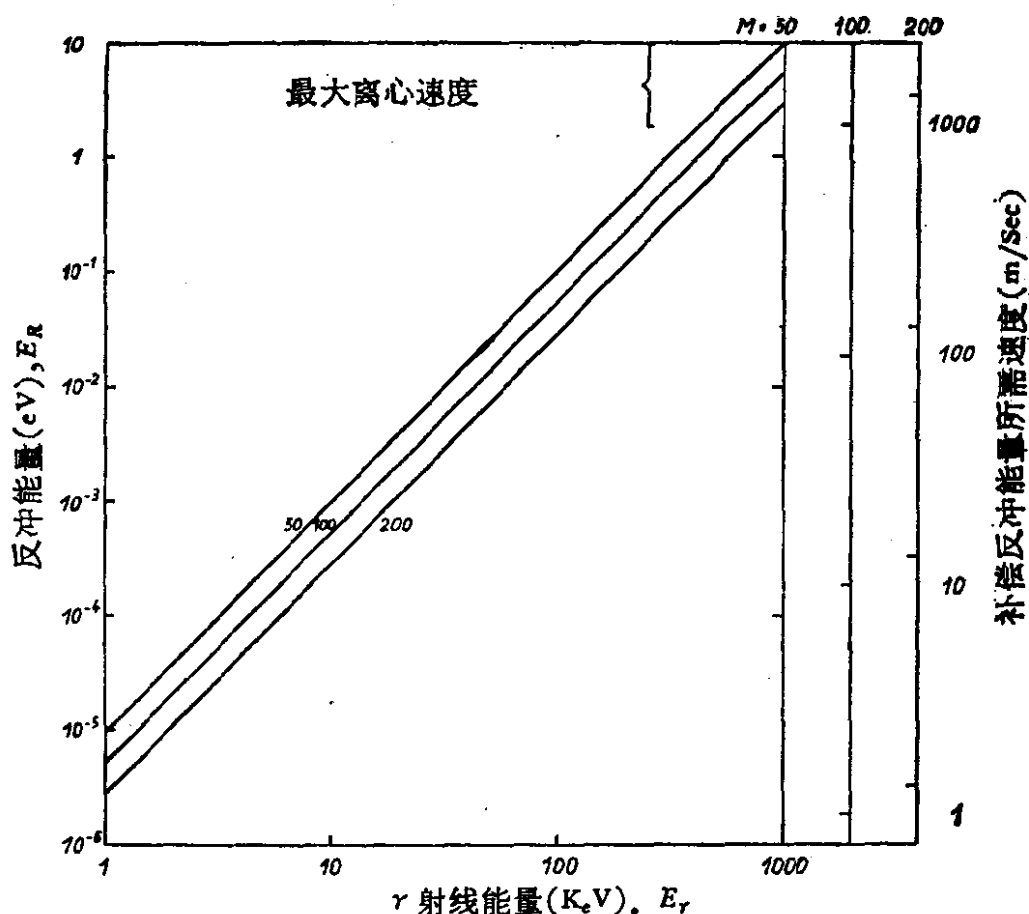


图 1.3 不同质量 ($M = 50, 100, \text{ and } 200$) 的原子核, 其 γ 射线能量 E_γ 和反冲能量损失 E_R 间的关系. 补偿反冲能量损失所需速度表示在右面纵坐标.

线时, 由于一次线性多普勒效应其 γ 射线的能量移动为

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma \quad (1.5)$$

对 $M = 50, 100,$ 和 200 的原子核, 补偿其反冲能量损耗所需的速度表示在图 1.3 的右端. 原子核的热运动, 在图 1.2 b 的模型中用波涛来表示, 它所产生的多普勒移动特别重要. 假设发射 γ 射线过程中原子以 v 速度运动, 其产生的线性多普勒效应为

$$E_D = \frac{\mathbf{p}_n \cdot \mathbf{p}_\gamma}{M} = \frac{v}{c} E_\gamma \cos \alpha \quad (1.6)$$

这里 α 是运动中的原子的动量矢量 \mathbf{p}_n 和光子的动量矢量 \mathbf{p}_γ