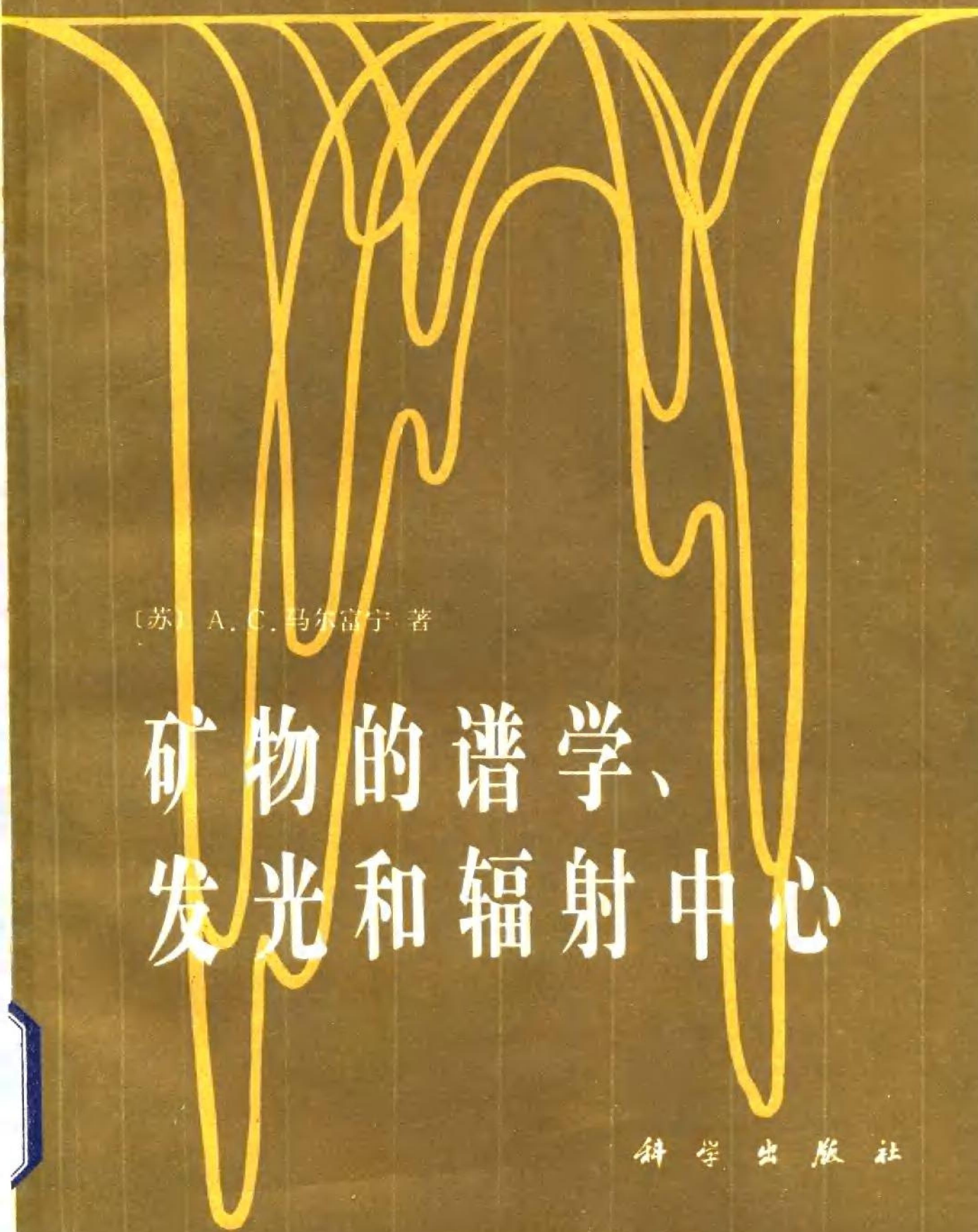




〔苏〕A. C. 马尔富宁 著

矿物的谱学、 发光和辐射中心

科学出版社

15093



00266086

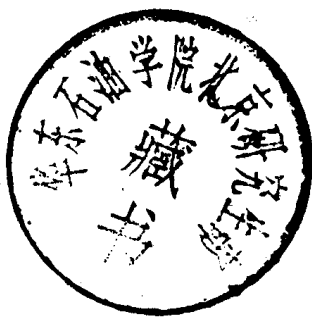
矿物的谱学、发光和辐射中心

5309/12
[苏] A. C. 马尔富宁 著

蔡秀成 富毓德 叶先贤 译
阚学敏 林传易



200392896



科学出版社

1984

内 容 简 介

本书是矿物谱学方面的一部专著,它反映了矿物学研究的一个新领域。书中系统地介绍了一系列矿物谱学方法(主要有穆斯鲍尔效应,X射线谱学和X射线电子能谱学,电子顺磁共振,核磁共振,核四极矩共振以及发光和热发光)的基本概念和它们在矿物学和无机材料科学研究中的应用,还较详细地描写了矿物和无机化合物中辐射电子空穴中心(自由基)的特性、模型和分类。

本书可供矿物学、地球化学、岩石学、无机材料学和固体物理学等领域的科研、教学人员以及有关专业的研究生、高等院校学生参考。

A. C. Марфунин

СПЕКТРОСКОПИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
И РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ В МИНЕРАЛАХ
МОСКВА «НЕДРА» 1975

矿物的谱学、发光和辐射中心

〔苏〕A. C. 马尔富宁 著

蔡秀成 富毓德 叶先贤 译

阚学敏 林传易

责任编辑 李增全 谢洪源

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

*

1984年4月第一版 开本:787×1092 1/16

1984年4月第一次印刷 印张:18 1/2

印数:0001—2,750 字数:424,000

统一书号:13031·2550

本社书号:3500·13—14

定价: 2.90 元

译 者 的 话

矿物学是一门古老的基础学科。但是,描述性研究却差不多占去了它漫长发展史的绝大部分时间。从十九世纪中叶到本世纪六十年代初,由于人类社会生产力和整个科学技术的迅猛发展,矿物学经历了三次重大变革,开始逐渐步入了近代矿物学的范畴。特别是近二十年来,由于近代化学键理论(晶体场理论、配位场理论、分子轨道理论和能带理论)和谱学技术的引入,矿物学又在发生一次更深刻的变革。矿物学研究的理论和方法的发展和更新,矿物学和物理学的进一步相互渗透,业已形成了一门新兴的边缘学科——矿物物理学或物理矿物学,从而使矿物学研究已从原子的水平跃入利用量子理论和谱学技术探索原子内部的电子壳层结构(包括部分核性质)及其在外磁场和外电场作用下所发生的变化新阶段。

矿物谱学是矿物物理的重要组成部分,是当今矿物学研究的新方向。目前,矿物谱学主要包括:矿物的穆斯鲍尔谱学、X射线谱学、X射线电子能谱学、紫外光谱学、可见-近红外光谱学、红外光谱学、电子顺磁共振波谱学、核磁共振波谱学和核四极共振波谱学等。

各种矿物在外场中或无外场时,通过其内部的电子、原子、分子、甚至原子核,与不同波长的电磁辐射相互作用,产生各自的特征吸收谱、发射谱或反射谱。借助谱学技术并利用近代化学键理论来研究这些相互作用过程和它们提供的矿物内部电子壳层结构(和部分核性质)与矿物的化学成分、结构、宏观物理-化学性质之间的关系等等,是矿物谱学研究的基本课题。显然,矿物谱学为研究矿物中各种原子的价态、配位、化学键性、局部晶场对称性、电子-空穴心等问题提供了更为可靠的理论和实验基础,同时也为从矿物的微观性质出发解释许多宏观地质现象展现出广阔的前景。因此,矿物谱学(包括矿物的发光和辐射中心)是量子物理和量子化学的矿物学应用,它不仅是矿物学基础研究的重要内容,而且对于地球化学、地质学以及材料科学等的发展都会起到很大的推动作用。

本书作者 A. C. 马尔富宁,早在六十年代初就看到了矿物物理(特别是矿物谱学)这个新方向,在坚持这一新领域研究十几年之后,于 1974—1975 年先后出版了《矿物物理导论》和本书,在国际矿物学界享有一定的声誉。本书几乎囊括了矿物谱学的全部内容。虽然这方面的研究工作近二十年来在地学杂志里已有过许多报道,但对已有资料进行系统的总结和提高而写成专著,在国际上至今尚属首次。作者对于理论基础、各种谱学方法及其矿物学应用的主要方向都作了全面的综述,并以比较丰富的实验资料给予了深入浅出的说明,对于基本概念和谱学参数也着重于阐明其物理意义而避免采用繁杂的数学推导,书末所附一千多篇文献,也颇有参考价值,这些都是本书的可贵之处。但本书的缺点在于,虽然矿物的可见-近红外光谱学在《矿物物理导论》中有所论述,但对于红外光谱学并未给予必要的介绍,致使矿物谱学的完整性稍感不足;错漏地方较多(译文中已作了更正);文字也欠精练。尽管如此,本书对于矿物学和地球化学工作者以及其他有关学科的研究人员,仍很有参考价值。译者希望,本书的翻译出版将对矿物谱学这一新领域在我国

的发展起到促进作用。

全书各章的翻译分工如下。第一章：阚学敏；第二、七章：富毓德；第三、六章，序言：蔡秀成；第四章：林传易；第五章：叶先贤、蔡秀成。全书校对：蔡秀成、富毓德。

在翻译过程中，曾得到涂光炽先生和傅平秋、陈爱珍、李锡林、曾饶明等同志的热情关心和支持，所内外许多同志也给予了积极的鼓励。全书的插图由陆宝林、田喜俊二同志清绘。谨在此表示深切的谢意。

限于译校者的水平，译文中难免有疏误和不妥之处，恳请读者批评指正。

译 者

一九七九年十二月于贵阳

序 言

矿物学的发展,人们对于地球矿物质认识的演化,都是同研究方法的发展紧密相联的。

在两个半多的世纪里,从矿物的测角和几何结晶学开始,化学矿物学和光性矿物学,显微镜岩石学,矿物的晶体化学,电子显微镜和电子照相术,电学、磁学和机械性质的研究,使人们建立了矿物学的现有体系、概念、理论和矿物的描述。

但是,尽管矿物学中所用的各种方法如何繁多,但归结起来,它们都只不过是几个方面用来鉴定物质的,也就是用来观察矿物和测定矿物成分、结构和性质的。例如,X射线微分析器、原子吸收分析、中子活化分析、色谱分析等,为测定矿物的元素成分提供了新的可能性。

在最近 10—15 年,又增添了固体谱学*方法。它们在认识物质,尤其在认识矿物质方面,开创了新的局面。固体谱学包括:在发现新的物理现象基础上兴起的电子顺磁共振、核磁共振和核四极共振、穆斯鲍尔(核 γ 共振)谱学;在建立和完善新型谱仪之后获得了发展的 X 射线谱学和 X 射线电子能谱学;由于晶体场理论的应用而具有全新意义的光学光谱学和发光。

这些方法,包括了频谱的所有区间,即从 γ 射线和 X 射线,经过紫外—可见—红外到超高频和射频区,它们都是以核、电子、振动和自旋的跃迁为基础的,并且使用类型完全不同的谱仪,因而它们都具有区别于所有其他方法的主要的共同特征。

固体谱学所有分支的共同特征,就是观测实际晶体和化合物中呈束缚状态的原子,因而可以全面地鉴定晶体和化合物:它们的成分,原子在结构中的配置,这些原子在给定结构中的性质(电子结构)和取决于成分、原子结构和电子结构的整个晶体性质。

谱学参数是有可能直接测量化学键状态的唯一参数,自然也是晶体场理论、分子轨道理论和能带理论等近代化学键理论的实验基础。而这些理论同时也是谱学的理论。

固体谱学不仅是认识物质的一个新领域,而且,如果可以这样表达的话,在所观察的“物理世界”范围内,它是完善的、综合性的方法;在表明成分、结构和性质之间因果关系以及阐明和估价这些性质等方面,它又是独一无二的手段。这些晶体和化合物,本身是原子的电子性质自相协调的产物。这种自相协调使原子在结构中具有给定的配置,并且它既决定原子在这种晶体中的特点,也决定晶体本身的性质。

在矿物学中,正是依靠这些谱学方法,在最现代的理论和技术水平上进行了非常具体的研究。已经取得了极为重要的基本数据和适用于个别造岩矿物族和金属矿物族的资料。

举例说,除了对矿物化学键总的见解有了变化之外,利用 X 射线电子能谱和 X 射线谱

* “спектроскопия”,在这里我们把它译为“谱学”,作为光谱、波谱、能谱的总称。——译者注

建立了硅酸盐造岩矿物的分子轨道图;根据核磁共振谱测量了内晶场;按照电子顺磁共振谱测定了化学键的离子性-共价性。硫化物的化学键状态是依据穆斯鲍尔谱和反射光谱来估计的,而砷、锑、铋的硫盐的化学键状态,则是按核四极共振谱资料估价的。

利用谱学方法,确立了橄榄石、辉石、闪石、云母和其他矿物结构中阳离子在不等价位置上的分配;并以其中的一些作为基础,选定了地质温度计;测定了矿物中水的类型和位置;得到了所有关于杂质元素的信息;解释了颜色和发光的原因;尤其具体地描写了铁的状态(价态,磁性,超细微粒的超顺磁性,金刚石、磷灰石中的嵌入铁等)。这些研究的结果已被用于划分侵入岩体、沉积和变质杂岩;区分岩相变异;测定相对年龄和形成的温度条件,以及查明找矿标志等。

仅仅应用电子顺磁共振,就使我们能发现矿物中广泛分布的多种多样的辐射电子-空穴心,并解释它们的模型。至今的应用表明,这些心具有地质和找矿的意义。它们影响矿物的浮选性;决定着一些晶体(包括方钠石)用于电视屏的光色性、热发光剂量测定机理;也决定着辐射稳定的激光晶体和压电晶体的选择以及反应堆材料的使用;加强和改变宝石的颜色。

整个一套谱学方法,在月球的岩石和矿物的深入研究中占有显著地位。

天然矿物和人工合成的类似矿物,在许多固体谱学分支中,例如萤石、白钨矿、磷灰石、红宝石在电子顺磁共振和发光中,尖晶石-铬铁矿-自然铁在穆斯鲍尔谱中等,都是研究得最好的体系。

矿物学中任何一次新方法的引进,都首先要求这些方法能适应于矿物质的特点和适用于解决矿物学、岩石学、沉积岩石学、金属矿床学、矿物原料勘探及选矿中的问题。近十年来,基本上确定了每种谱学方法在这个研究系统中应用的可能性和方向;选择了概念、测量方法和解释方法;并积累了一些最重要矿物族的资料。对这些资料进行系统叙述,就是本书的意图。

作者在以前所著的一书¹⁾中探讨的晶体场理论和分子轨道理论,就是本书各章共同的理论概述。在那本书里,还讨论了矿物的光学光谱学。

本书所列的文献是经过选择的一些代表性著作,它们反映了矿物谱学领域里的主要研究方向,几乎没有重复援引《矿物物理导论》一书中已经列出的著作,因此一些相邻问题(谱学和化学键,谱学和晶体场理论、分子轨道理论等)的文献,应在该书中查阅。

作者感谢 Л. Б. 别尔索夫 (Бершов), В. М. 维诺库罗夫 (Винокуров), И. Н. 佩尼科夫 (Пеньков), А. Н. 普拉托诺夫 (Платонов), А. Н. 塔拉向 (Тарашан), С. А. 阿利特舒列尔 (Альтшулер), М. М. 扎里波夫 (Зарипов), М. Н. 萨莫伊洛维奇 (Самойлович), В. И. 涅费多夫 (Нефедов), А. М. 邦达里 (Бондарь), В. О. 马尔季罗相 (Мартиросян), М. Л. 麦伊利曼 (Мейльман), Р. М. 米涅叶娃 (Минеева), А. Р. 姆克尔特昌 (Мкртчян), М. Я. 谢尔巴科娃 (Шербакова), А. В. 斯佩兰斯基 (Сперанский), 感谢他们对矿物谱学的许多问题进行了卓有成效的讨论,帮助了作者撰写成本书。

1) “矿物物理导论” (А. С. Марфунин: Введение в физику минералов, М., «Недра», 1974, 324с.).

目 录

序言	vii
第一章 穆斯鲍尔谱学(核 γ 共振谱学)	1
1.1 现象的本质与实验装置	1
同质异能转变与 γ 辐射	1
共振荧光	2
穆斯鲍尔效应——无反冲的 γ 共振荧光	2
都卜勒速度	3
实验装置(核 γ 共振谱仪)	3
穆斯鲍尔谱——速度谱	4
方法的发展	4
1.2 穆斯鲍尔核	5
1.3 穆斯鲍尔参数	6
同质异能移(化学移)	6
四极矩分裂	12
磁超精细结构	14
1.4 矿物的穆斯鲍尔谱	16
Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在造岩硅酸盐矿物中的分配	17
硫化物的穆斯鲍尔谱	24
铁的氧化物与氢氧化物的穆斯鲍尔谱	26
各类矿物、陨石、似曜岩类(玻璃陨石)以及月球样品中铁的穆斯鲍尔谱	28
第二章 X 射线谱学和 X 射线电子能谱学	30
2.1 基本概念	30
发展阶段	30
X 射线谱学和 X 射线电子能谱学的分类法	31
X 射线发射谱	34
X 射线吸收谱;量子逸出谱;反射谱;等色谱	39
X 射线电子谱学(“化学分析电子谱学”);俄歇谱学	43
2.2 X 射线谱学和 X 射线电子谱学在矿物化学键研究中的应用	45
根据 X 射线谱和 X 射线电子谱确定分子轨道图和能带图	47
X 射线谱和 X 射线电子谱中的化学位移及有效电荷的测定	54
第三章 电子顺磁共振 (ЭПР)	58
3.1 电子顺磁共振现象的本质	58
获得 ЭПР 谱的方法	58
能级图	62
用 ЭПР 可以研究的物质	65
ЭПР 莱塞和麦塞	66

3.2	ЭПР 谱参数的物理意义	67
	测量顺序和所得参数	67
	g 因子, 自旋能级在磁场中的分裂	69
	ЭПР 谱的精细结构; 精细结构参数 B_0'' (或 D, E); 初始分裂	71
	超精细结构参数; 与顺磁离子磁性核的相互作用	79
	自旋哈密顿; 关于顺磁离子谱计算的概念	85
3.3	根据 ЭПР 谱研究矿物	87
	ЭПР 波谱学在矿物学和地球化学中应用的主要方向	87
	矿物中顺磁性杂质的 ЭПР 资料概述	88
第四章	核磁共振(ЯМР)和核四极共振(ЯКР)	90
4.1	核磁共振现象的实质及其中相互作用的类型	90
	核类型的 ЯМР 分类	92
	两类 ЯМР 研究	93
	ЯМР 中表现的基本的相互作用机制	93
	固体中 $I = 1/2$ 的核(H^1 、 F^{19})的谱	95
	固体中 $I \geq 1$ 的核的谱	96
	固体高分辨 ЯМР 波谱学	97
4.2	矿物的核磁共振	98
	矿物中水的类型和行为, 质子的结构位置	98
	核磁共振的结构应用	100
	晶场梯度的实验估计	102
4.3	核四极共振	102
	ЯКР 中的能级图和共振条件	102
	有四极矩的核和对被研究物质的要求	103
	ЯКР 谱的参数	104
	所研究过的矿物和所得的信息	104
第五章	发光	106
5.1	现状、发展的特点	106
	发光在矿物学中的应用	106
	发光研究史的主要阶段 [607, 636, 724, 793, 769, 814]	107
5.2	一般概念, 基本过程, 参数	110
	理解发光过程的理论基础	110
	吸收谱、发光谱、激发谱——实验示意图和能级	111
	能级图和位形曲线图	113
	晶体中离子的发光动力学, 萤光和磷光	116
	发光时的能量传输, 敏化和猝灭	120
	能带图中的发光概念和结晶磷光体的发光特点	132
	发光的激发方法	140
5.3	矿物发光体系的类型	145
	过渡金属离子, 晶体场理论和发光谱 [755, 821, 827, 838, 865]	145
	稀土, 吸收谱和发光谱 [707, 717, 721, 748, 761, 777, 864, 866, 893, 902, 806, 810, 825, 835, 842, 849]	147
	铜系元素, 吸收谱和发光谱	158

类汞离子,长石和方解石中的 Pb^{2+}	160
分子离子 S_2^- 、 O_2^- 和 F 心	161
ZnS 型结晶磷光体,天然闪锌矿和其他硫化物	162
金刚石发光	164
第六章 热发光	167
6.1 热发光的机理和参数	167
发光中心的性质	168
捕获电子的中心的性质	169
热发光参数的测定 ^[737, 743, 751, 830, 852, 901]	170
6.2 实验资料及其解释和在地质学中的应用	173
碱卤化物晶体 ^[624, 642, 724, 960]	173
萤石	174
硬石膏	176
石英	177
长石	177
方解石和白云石	178
锆石	178
热发光在地质学中的应用	178
年龄的依赖关系	179
第七章 矿物中的辐射电子-空穴心(自由基)	181
7.1 基本概念和方法	181
矿物中自由基的发现及其广泛分布	181
缺陷和心	183
晶体中的自由基	184
分子轨道图和 ΔPP 参数	185
如何根据 ΔPP 谱辨别电子-空穴心	186
矿物和无机化合物中电子-空穴心的分类法	190
7.2 心的特性	192
氧心: O^- 、 O_2^- 、 O_2^{1-} 、 O_3^- (表 17)	193
碳酸盐的心: CO_3^{1-} 、 CO_3^- 、 CO_2^-	196
硫酸盐和硫化物的心: SO_4^- 、 SO_3^- 、 SO_2^- 、 S_2^- 、 S_3^-	197
硅酸盐的心: SiO_4^{1-} 、 SiO_4^{2-} 、 SiO_3^{1-} 、 SiO_3^- 、 SiO_2^-	198
磷酸盐的心: PO_4^{1-} 、 PO_4^{2-} 、 PO_3^{1-} 、 PO_2^{1-} 、 PO_2^0	199
杂质阳离子心(见表 18)	199
空穴心 S^-	200
晶体中的原子氢	201
7.3 矿物中心的模型	202
矿物中心的普遍性和意义	202
矿物中心的结构类型和模型的特点	203
石英	204
长石	211
具有附加阴离子的架状铝硅酸盐: 方柱石族、钙霞石族、方钠石族、紫脆云母族	212

沸石	213
锆石	213
绿柱石	214
黄玉、硅铍石、蓝柱石、蓝晶石	214
赛黄晶、硅硼钙石	214
方解石	214
硬石膏	214
重晶石和天青石	215
磷灰石	216
白钨矿	216
萤石	217
7.4 碱卤晶体中的心	218
F 心	218
F 心的顺磁共振	221
其他化合物中的 F 心	223
F 聚集心	226
V 心和分子离子 Hal_2^- 、 Hal_3^-	229
参考文献	232
索引	273

第一章 穆斯鲍尔谱学(核 γ 共振谱学)

1.1 现象的本质与实验装置

同质异能转变与 γ 辐射

原子核也和原子一样,具有不连续的(量子化的)基态能级与激发态能级。原子核由高能级向低能级的跃迁,产生 γ 射线。核 γ 射线的线状谱可与原子的发射光谱相比拟。原子的发射光谱是电子由高能级向低能级跃迁的结果。

原子核在某一激发态的驻留时间,决定了它的平均寿命 τ ,在这个时间内,原子核完成从某一能级向基态或其他能量较低的激发态的跃迁。

若两种核具有相同的电荷与相同的质量数,但它们分别处于不同的激发状态,这些激发状态又具有可以测量的寿命,则称它们为同质异能核。同质异能态是一种具有很长寿命(相对于核内部的过程而言。这种内部过程的时间大约是 10^{-23} 秒)的激发态。

图1表示了Fe、Ir和Sn三种元素核的穆斯鲍尔谱学所使用的同质异能跃迁。例如,图中 Fe^{57} 14.4千电子伏的 γ 射线,是由于 Fe^{57} 核从激发态向基态发生同质异能跃迁而产生的。激发态的核自旋 $I = 3/2$,平均寿命 1.4×10^{-7} 秒,能量 $E = 14.4$ 千电子伏,而基态核自旋 $I = 1/2$ 。在晶体内部电场和内磁场的作用下,核激发态与基态能级分裂的情况取决于它们的自旋量子数;平均寿命决定了谱线的自然宽度。

对于 Fe^{57} 来讲,14.4千电子伏同质异能体的寿命大约只有 10^{-7} 秒,所以,实际上是用半衰期为270天的放射性同位素 Co^{57} 作为 γ 射线源。 Co^{57} 在捕获电子后,转变为激发态的同质异能体 Fe^{57} 。因此,由于 Co^{57} 不断衰变的结果,在实验装置内就不断产生发射 γ 射线的 Fe^{57} (见图1)。

由于放射性同位素 Os^{191} 衰变的结果,也同样地不断产生Ir的激发态同质异能体。而对于 Sn^{119} ,则直接使用它的一种长寿命(250天)的激发态同质异能体。

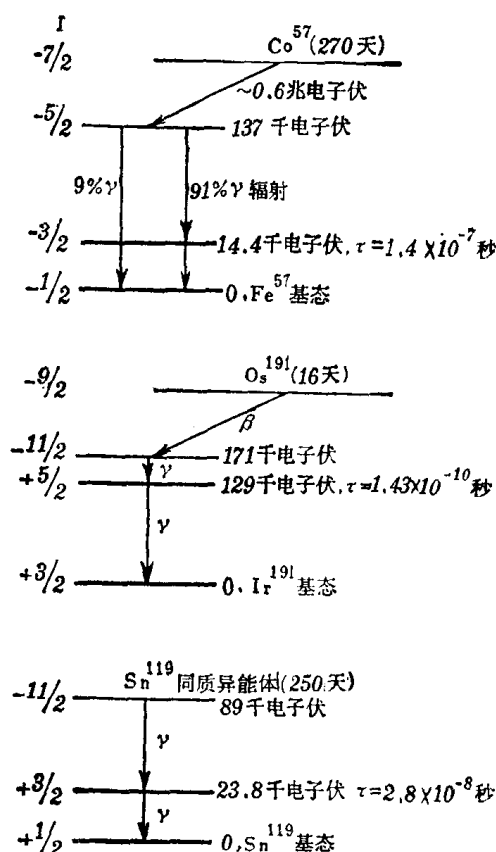


图1 Fe^{57} 、 Ir^{191} 、 Sn^{119} 原子核的同质异能跃迁
特别标出的跃迁能量是穆斯鲍尔谱学中所使用的: Fe^{57} 14.4千电子伏; Ir^{191} 129千电子伏; Sn^{119} 23.8千电子伏。

τ : 决定谱线自然宽度的平均寿命; I : 基态或激发态的核自旋。

共振荧光

原子的(光学的)共振荧光 如果用钠的黄色射线(580 毫微米)照射充有低压钠蒸气的容器,那末,Na 原子由低能级 $^3S_{1/2}$ 跃迁到高能能级 $^3P_{1/2, 3/2}$,就要吸收这种黄色入射光,然后,由于相反跃迁的结果,再放出黄色的光。这种现象就称为共振荧光(初级辐射与次级辐射具有相同的频率)。

核 γ 共振荧光现象中自由原子核的行为 如果处于激发态的同质异能体 Fe^{57} 从能量 $E = 14.4$ 千电子伏的能级向基态($I = 1/2$)能级跃迁而产生的 γ 射线射向相同的 Fe^{57} 自由原子核,则后者会吸收 γ 射线,由基态跃迁到激发态($I = 3/2$),于是就应出现共振荧光现象。但实际上这种现象并没有发生。

观察原子的(光学的)共振荧光与观察核的(γ 射线的)共振荧光现象对实验条件要求不同的原因 当原子核发射出 γ 光子时,核本身要产生反冲(这正如射击过程中枪体本身要产生后坐现象一样),这个过程要消耗原子核由激发态向基态跃迁的一小部分能量。此外,吸收 γ 光子的原子核,由于要受到 γ 光子的驱赶也要消耗掉同样的一小部分能量。因此, γ 光子的能量就不再等于吸收体原子核实现跃迁所需要的能量,而是少了两倍的反冲能量。两倍反冲能量已大大超过由激发态能级范围所决定的谱线宽度。因此,共振的条件(这种条件就是要求辐射体原子核与吸收体原子核能级的能量之差相等*)就不能实现,也就观察不到共振荧光现象。

例如,对于 Fe^{57} ,它辐射的 γ 光子能量为14.4千电子伏,反冲能量 $R = 0.19 \times 10^{-2}$ 电子伏,谱线宽度 $\Gamma = 4.9 \times 10^{-9}$ 电子伏¹⁾(见表1)。

对于谱线 $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ (16978 厘米^{-1})的Na原子, $E = 2.1$ 电子伏, $R = 10^{-10}$ 电子伏, $\Gamma = 4.4 \times 10^{-8}$ 电子伏。因此,在Na原子情况下,反冲能量 $2R$ 远远小于谱线宽度 Γ ($2R \ll \Gamma$)。所以,反冲能量的存在并不影响共振荧光现象的产生。而 Fe^{57} γ 辐射则与此不同,它辐射的 γ 光子的能量要大得多,反冲能量也相应地大得多(虽然它只相当于射线能量的非常微不足道的一小部分),反冲能量也要比谱线宽度大得多: $2R \gg \Gamma$ 。因此,共振荧光现象不能产生。

穆斯鲍尔效应——无反冲的 γ 共振荧光

在辐射与吸收 γ 光子的过程中,避免原子核的反冲原来是可能的。穆斯鲍尔效应的本质就在于:如果原子核处在固体晶格中,则反冲作用就不再由单个原子核而是由整个晶格来承受。这样,固定于晶体中的原子核在发射或吸收 γ 光子的时候,实际上就不会因为反冲而消耗能量,因此,上述 Fe^{57} 的 γ 共振荧光现象就可能发生。为此,只要将同一元素的辐射核(如 Fe^{57} 、 Os^{191} 、 Sn^{119} 等)和吸收核引进固体中就可以了。

* 应当说这种条件是要射线能量等于吸收体跃迁能量与反冲能量之和。——译者注

1) 按照海森堡测不准关系: $\tau\Gamma = \hbar$, τ 为平均寿命, Γ 为激发态能量的测不准量,它决定着激发态的能级宽度,因而也就决定着谱线宽度。 $\hbar$ 为普朗克常数,对于 Fe^{57} , $\tau = 1.4 \times 10^{-7}$ 秒(见图1), $\hbar = 1.05 \times 10^{-27}$ 尔格/秒。因此 $\Gamma = \hbar/\tau = 0.75 \times 10^{-10}$ 尔格 $= 4.6 \times 10^{-9}$ 电子伏。

无反冲 γ 辐射的最重要性质是,与射线本身的能量比较起来,谱线的能量宽度是很小的。例如,对于 Fe^{57} , $\Gamma = 4.6 \times 10^{-9}$ 电子伏,而射线能量 $E = 14.40$ 千电子伏, $\Gamma/E = 3.2 \times 10^{-13}$ 。这就是说,测量该射线能量的准确度可以达到 10^{-13} 的数量级。由于这个原因,与其他所有的电磁辐射相比,测量无反冲 γ 辐射能量的准确度是最高的。

都卜勒速度

由于当辐射核同吸收核之间出现能量差别的时候,共振条件就要受到破坏,因此,吸收核化学状态的微小改变或所受到的外界影响都可以被觉察出来。为了测定这些能量差别,就必须恢复共振条件。为此要利用都卜勒效应:当放射源向着观察者以速度 v 运动时,射线的能量增加;而当射线源沿着远离观察者的方向运动时,则射线的能量减小。这种能量的改变可以表示为:

$$\Delta E = \pm \frac{v}{c} E$$

改变样品相对于放射源的运动速度,可使辐射核与吸收核之间的能量差别得到补偿。

对于 Fe^{57} , 当吸收体与辐射体之间的相对速度为 1 毫米/秒时,与之相当的能量差为:

$$\Delta E = \pm 1 \text{ 毫米/秒} \times 14.4 \text{ 千电子伏} \times \frac{1}{3 \times 10^{11} \text{ 毫米/秒}} = \pm 4.8 \times 10^{-8} \text{ 电子伏}$$

对于 Sn^{119} ($E = 23.8$ 千电子伏) 1 毫米/秒 $= 7.9 \times 10^{-8}$ 电子伏。

对于 Ir^{191} ($E = 129$ 千电子伏) 1 毫米/秒 $= 4.3 \times 10^{-7}$ 电子伏。

实验装置(核 γ 共振谱仪)

测量穆斯鲍尔谱和测量任一种吸收谱一样,实验装置中必须包括放射源和吸收体,并让射线穿过吸收体样品。此外,对穆斯鲍尔谱仪还需要一个特殊的部分,这就是保证放射源与吸收体之间产生相对运动的系统(见图 2)。

穆斯鲍尔效应的发现给研究工作者提供了无反冲的单色 γ 射线源。可以将放射性同位素引入各种制备放射源的固体物质之中,例如,可以将 Co^{57} 引入金属铁、不锈钢或金属铂中。在这些物质中,放射性同位素将按图 1 的方式辐射出无反冲的 γ 射线。

穆斯鲍尔谱的特点是,在被测样品(呈粉末或单晶形式)中产生共振荧光的核和放射源中辐射出 γ 射线的核是相同的(是同一种同位素)。例如,使用 Fe^{57} 的 γ 射线只能研究样品中的铁(Fe^{57} 的自然丰度为 2.17%),若要观察 Sn^{119} 的穆斯鲍尔谱,则实验装置中必须有同位素 Sn^{119} 放射源,其他也是如此。

可以测量样品的散射谱、发射谱或吸收谱,但通常测量的都是吸收谱。

为了记录穆斯鲍尔谱,要使用 γ 光子计数器,它的主要部分是 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 闪烁晶体和光电倍增管,其主要作用是将微弱的闪光讯号转变为足够强的电脉冲。

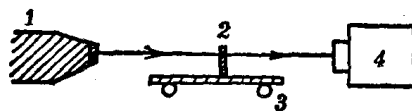


图 2 穆斯鲍尔吸收谱实验装置

1. γ 射线源; 2. 样品,其中含有与放射源相同的核; 3. 运动系统; 4. γ 光子计数器。

使样品相对于放射源产生运动(其目的是,通过都卜勒效应的作用把放射源辐射的 γ 光子的能量与吸收体中原子核的跃迁能量调整为相等)以及对运动速度的测量,是由运动系统来完成的。运动装置可分为两大类:一类是样品或放射源以恒定的速度运动,在运动的过程中记录穿过吸收体进入探测器的 γ 光子数,然后再用另一种恒定速度重新进行记录,等等。

第二类运动装置是使样品以交变速度产生运动,运动的速度以一定的方式平稳地增加或减少。用专门的电子技术设备——多道脉冲分析器记录脉冲数。在不同的预定速度区间内所得到的 γ 光子记数,分别记入多道脉冲分析器的不同道位之中。依照产生运动的不同方法,这种运动装置又可分为电动的与机械的两类。

穆斯鲍尔谱——速度谱

在样品相对于放射源运动的不同速度下所测得的 γ 光子的计数就是穆斯鲍尔谱。透过样品的 γ 光子数最少(也就是 γ 光子被吸收最多)时的都卜勒速度,就是实现共振吸收的速度。与最大吸收相对应的都卜勒速度值,表征原子核在放射源中与在吸收体中所处环境的差异程度(如果穆斯鲍尔核在放射源中与在吸收体中所处的环境完全相同,则与最大吸收相对应的速度值为零)。实验测得的与最大吸收相对应的速度值的位移,具有相对性。因此,在测量结果中一定要指明所使用的是什么样的放射源(例如,在测量 Fe^{57} 的穆斯鲍尔谱时,应说明放射源是不锈钢或其他材料中的 Fe^{57})。吸收线的位置通常是用速度值毫米/秒或厘米/秒来标记的。当然,把它换算成以电子伏作为量度单位是很容易的。

方法的发展

在穆斯鲍尔效应被发现之前,曾研究过自由原子核产生 γ 共振荧光的可能性。起初使用过速度约为几百米/秒的超高速离心机,曾成功地观察到共振荧光。也曾研究过由于热振动引起的都卜勒频率移动,从而使谱线变宽。例如, Ir^{191} 在发射 γ 线时,反冲能量 $R = 0.05$ 电子伏,而由于热振动所产生的都卜勒线宽 Γ 可达0.1电子伏。在这种情况下,可观察到自由 Ir^{191} 核的共振荧光。

1958年,R. L. 穆斯鲍尔在研究放射性同位素 Ir^{191} 的 γ 共振散射时,发现了无反冲的核 γ 共振荧光现象。这是利用将辐射体与吸收体原子核都束缚于固体之中的方法得到的。为了解释这一现象,当时使用的理论是慢中子同晶格中束缚原子之间相互作用的朗布(Lamb)理论。

同位素 Ir^{191} 的穆斯鲍尔效应很微弱,而且实验必须在低温下进行。这使得实验变得十分复杂。只是到了1959年,在发现了 Fe^{57} 的穆斯鲍尔效应之后,这种效应才得到真正的承认与广泛的应用。 Fe^{57} 的特点是,它的穆斯鲍尔效应很强,因而便于观察。它的谱线自然宽度很窄, Γ/E 比值很小,在室温甚至更高的温度下均可进行观察。利用 Fe^{57} 的无反冲 γ 射线,曾完成了许多具有重要理论意义的物理实验(γ 光子的频率重力红移与温度移动;原子核激发态寿命的测量等)。自从发现了 Fe^{57} 与 Sn^{119} 等同位素的穆斯鲍尔效应之后,这一方法在固体物理、固体化学以及矿物学中已得到日益广泛的应用。

关于本节所谈到的这一现象的基础理论,以及它在核物理、相对论和固体物理等方面的应用研究,已有很多报道^[6,8,23,42,45,46,71,133,134,135,156,171,172]。

1.2 穆斯鲍尔核

穆斯鲍尔谱学应用于矿物与无机化合物的可能性日益扩大,当然这取决于这种方法所研究的元素的数目。

该方法的使用受到下述情况的限制:

1. 对某种被研究的元素,必须有放射源,即母核,由于它的衰变而产生激发态的同质异能核(见图 1)。

2. 穆斯鲍尔核的 γ 射线能量应在几千电子伏至几百千电子伏的范围内。随着射线能量的增大,实验中观察到穆斯鲍尔效应的机率也就降低。因此,具有兆电子伏数量级 γ 跃迁的轻元素核,就不可能成为穆斯鲍尔核或潜在的穆斯鲍尔核。

3. 所用的放射性同位素(母核)应具有较长的半衰期。

4. 激发态同质异能核的寿命应在 $\tau = 10^{-6} - 10^{-13}$ 秒的范围内。寿命直接决定了谱线的宽度 ($\Gamma = \hbar/\tau$),也相应决定了线宽与跃迁能量的比值 Γ/E (有时也使用比值 E/Γ)。最合适的比值是 $\Gamma/E = 10^{-10} - 10^{-14}$ (对 Fe^{57} 而言, $\Gamma/E = 3.2 \times 10^{-13}$)。当寿命增大、 Γ 和 Γ/E 减小(例如对于 Zn^{67} , $\Gamma/E = 5 \times 10^{-16}$)时,都卜勒速度变得很小,以致测量它也是困难的(对于 Zn^{67} 是 0.15 微米/秒)*。如果实验装置具有振幅为 1 Å 的振动,也会破坏共振条件**(不过, Zn^{67} 的穆斯鲍尔效应还是被观察到了)。相反,若 Γ/E 的值增大,则共振的选择性就要降低。

因此,对穆斯鲍尔核最重要的要求是,它必须具有合适的射线能量和第一激发态寿命。

Fe^{57} 、 Sn^{119} 、 Te^{125} 、 I^{127} 、 Au^{197} 、 Ir^{191} 、 Ir^{193} 以及许多稀土元素都是典型的穆斯鲍尔核。在许多评论与专著中^[45, 71] 列有全部穆斯鲍尔核的性质。

现将穆斯鲍尔谱学中最重要 Fe^{57} 核的性质列举如下:

Fe^{57} 的自然丰度	2.17%
第一激发态的能量 E	14.36 千电子伏
能级寿命	1.4×10^{-7} 秒
线宽 $\Gamma = \hbar/\tau$	4.6×10^{-9} 电子伏
线宽与跃迁能量的比值 Γ/E	3.1×10^{-13}
基态自旋	1/2
第一激发态自旋	3/2
基态磁矩	$0.0903 \mu_{\text{核}}$
第一激发态磁矩	$-0.153 \mu_{\text{核}}$
基态四极矩	0
第一激发态四极矩	0.29 巴
反冲能量 R	0.19×10^{-2} 电子伏
转换系数 α	15

* 正确的说法应当是:这时对都卜勒速度值之精确度的要求极高,例如,对于 Zn^{67} ,都卜勒速度值的误差应小于 0.15 微米/秒。如此精确地控制运动速度,在实验技术上是很困难的。——译者注

** 在讨论实验装置本身的机械振动对共振条件的影响时,至少还应考虑到振动的频率。——译者注

穆斯鲍尔吸收截面 $\sigma_0/(1+\sigma)$	$15 \cdot 10^{-19}$ 厘米 ²
母核	Co ⁵⁷
母核半衰期 $T_{1/2}$	270 天

1.3 穆斯鲍尔参数

同质异能移(化学移)

核能级的位移与穆斯鲍尔谱线的同质异能移 由于放射源与吸收体中的同一种原子核所处的环境不同,使得吸收体中核的激发态和基态能级之间的能量差与放射源中的

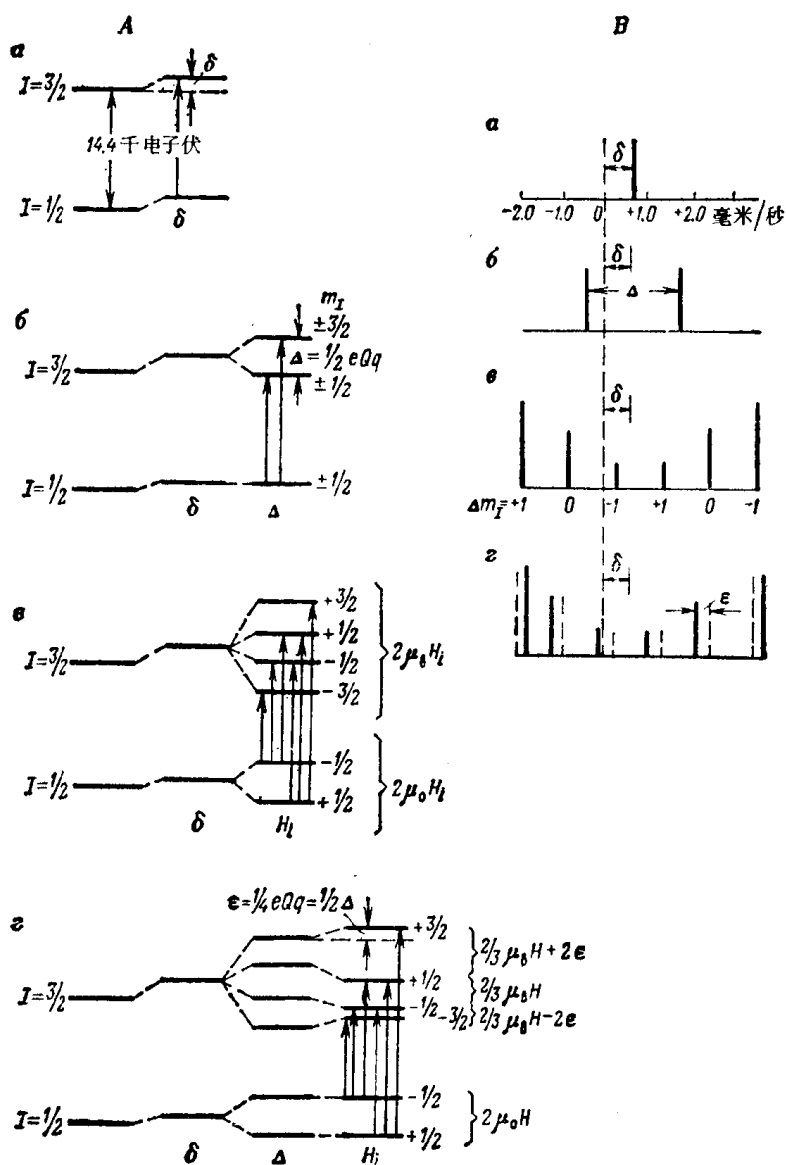


图3 A. Fe⁵⁷ 的能级分裂 B. 与能级分裂相应的谱

a. 同质异能移 δ ; b. 四极矩分裂 Δ ; c. 磁超精细结构 H_i ;
d. 四极矩分裂与磁超精细结构。