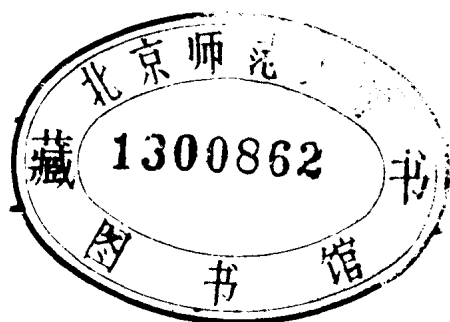


穆斯堡尔效应及其应用

夏元复 叶纯灏 张 健 编著

J411.67/04



原子能出版社

内 容 简 介

本书内容分为四部分。第一部分介绍一些必要的原子核物理方面的基础知识；第二部分叙述穆斯堡尔效应及穆斯堡尔谱学的基本原理；第三部分叙述基本实验技术与设备，以及一些新的专门技术；第四部分介绍在各个领域中的一些典型应用。每章后附有参考文献目录，书后附录列出必要的资料和数据。

穆斯堡尔效应及其应用

夏元复，叶纯灏，张健 编著

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

八九九二〇部队印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 850×1168 $1/32$ ·印张 $13\frac{1}{2}$ ·字数362千字

1984年11月第一版·1984年11月第一次印刷

印数1—3,400·统一书号: 15175·515

定价: 2.00元

序

物理学史上曾有过许多重大发现，有的在理论上具有深刻的意义，有的具有广泛的应用价值。穆斯堡尔效应是兼有这两种意义的少有的重大发现之一。穆斯堡尔效应刚发现不久，就激起了物理学界和科学界的研究热情。在其刚发现的两三年内，穆斯堡尔效应的研究就达到了高潮，而更为重要的是，这种研究竟经久不衰，至今仍是一个十分活跃的研究领域。从验证引力红移这类具有重大理论意义的工作到固体物理、生物物理甚至考古学这样广泛的应用领域，穆斯堡尔效应均起了十分重要的作用。

尤其值得注意的是，穆斯堡尔效应用得最广泛的领域是在应用科学方面，而现在已经深入到工程技术领域。目前，这项工作已在我国广泛地开展起来，已经并且必将继续在“四个现代化”的宏伟事业中起到积极作用。然而，与此不相适应的是，目前国内还没有一本系统阐述穆斯堡尔效应的书。夏元复、叶纯灏和张健同志编写的《穆斯堡尔效应及其应用》这本书，正好可适应这一需要。

我个人在穆斯堡尔效应发展初期做过一点工作，后来就转入其它领域，对其近年的发展不太熟悉，但我仍然极有兴趣地阅读了这本书的初稿。这本书基本原理的阐述清晰明了，测量技术的讨论详尽具体，应用事例的收集广泛实用，确实是一本好书。加之作者均已在这个领域做过多年研究工作，有丰富的实践经验，许多前沿内容也已经写入书中。书末列出了八十余个穆斯堡尔核素，一百余个穆斯堡尔跃迁的详尽特性和参数，供从事这方面工作的读者选用；也列出了大量参考文献，为广大读者进一步查阅提供了方便。

我相信广大读者一定会从这本书中获得裨益。

陆 埏

1981.11.25

前 言

物理学是一门实验科学。在二十世纪的物理学史上，有着很多出色的实验工作，它们有的开拓了物理学中的新领域，有的使人们对本领域得以新的深刻见解。1957年穆斯堡尔(Rudolf L. Mössbauer)的工作已被公认为二十世纪物理学实验的里程碑之一，而这项工作的意义还远不止在核物理领域中。事实表明，它很快成为广义相对论的一个重要实验证据，也为固体物理理论提供了新的数据，使原来无法进行的实验能够成功。并且它逐渐应用于化学、生物学、地质学、冶金学、材料科学甚至考古学的领域。今天，几乎在所有研究物质微观结构的自然科学领域中都可以找到它的踪迹。穆斯堡尔效应已被不少学者认为是自1912年发现X射线衍射，1938年建立第一架电子显微镜以来在固体物质微观结构分析方面的又一重大发现。目前，世界上已有六十余个国家的五百多个实验室从事穆斯堡尔谱学研究工作，有七千多名科学家的工作涉及穆斯堡尔谱学研究，而且普遍预计它将“继续是一个极为活跃的领域”。在我国，近年来穆斯堡尔谱学研究工作也发展较快，已有不少研究所和高等学校开展或将要开展这方面的工作。可以预计我国的穆斯堡尔谱学研究工作将会很快发展起来。

本书内容大致可以分为四部分。第一部分介绍一些必要的原子核物理方面的基础知识(第一章);第二部分叙述穆斯堡尔效应及穆斯堡尔谱学的基本原理(第二、三章);第三部分叙述基本实验技术与设备(第四至六章)及一些新的专门技术(第十章);第四部分介绍在各个领域中的一些典型应用(第七至九章)。每章后附有参考文献目录，以备查阅，书后附录列出必要的资料和数据。

我们希望，读者通过阅读本书，能对穆斯堡尔谱学的基本原理和实验方法获得基本的了解，以便在开始着手进行实验研究时不会有太多的困难。

本书的编写得到了施士元先生的关心和支持，本书第二、三、六、七、十章及附录由夏元复编写，第一、四章由叶纯灏编写，第九章由夏元复和叶纯灏共同编写，第五、八章由张健编写。全书最后由夏元复集中整理。初稿完成后，陆埏教授仔细校阅了全稿，并提出宝贵意见，在此我们深表谢意。本书的若干主要章节，已在我校研究生课程《穆斯堡尔谱学》上采用。中山大学、南京化工学院、华中师范学院、石油科学研究院、南开大学和郑州大学的同志也曾阅读部分初稿并提出有益的建议，我们在此谨表感谢。作者并感谢杨永顺同志为本书清稿所作的巨大努力。

本书涉及面比较广，作者学识有限，实践经验不多，书中难免有错误或不当之处，敬希读者多加批评指正，以求得进一步改进。

作 者

一九八一年八月

于南京大学物理系

目 录

第一章	原子核的共振荧光	1
1.1	原子核的性质	1
1.2	共振吸收与共振散射现象	7
1.3	多普勒效应及谱线热加宽	12
1.4	共振荧光截面	17
第二章	穆斯堡尔效应	22
2.1	穆斯堡尔的实验	22
2.2	穆斯堡尔实验的基本解释	26
2.3	穆斯堡尔效应的经典理论	30
2.4	穆斯堡尔效应的量子力学理论	39
2.5	原子运动的动力学	51
2.6	穆斯堡尔分数的进一步讨论	63
2.7	穆斯堡尔效应的意义	75
第三章	穆斯堡尔谱学	78
3.1	周围环境对核能级的影响	78
3.2	同质异能移	79
3.3	四极分裂	88
3.4	磁超精细分裂	94
3.5	超精细相互作用中的混合效应	103
3.6	谱线强度和谱线形状	106
3.7	与其它方法的比较	115
第四章	穆斯堡尔实验技术(I)——放射源和探测系统	120
4.1	穆斯堡尔源	120
4.2	探测器和核谱学	141
第五章	穆斯堡尔实验技术(II)——速度谱仪	167
5.1	速度调制	167
5.2	等速谱仪	171

5.3	速度扫描谱仪	174
5.4	电动换能器(双扬声器型)	176
5.5	驱动线路	182
5.6	速度扫描谱仪装置	189
5.7	速度标定	195
第六章 穆斯堡尔实验技术(Ⅱ)		
	——附属装置和数据处理	203
6.1	吸收体样品制备	203
6.2	低温装置	208
6.3	高温装置	221
6.4	磁铁	226
6.5	高压实验装置	228
△6.6	数据处理	233
第七章 穆斯堡尔谱学在物理学上的应用		
7.1	穆斯堡尔谱学与相对论	249
7.2	穆斯堡尔谱学与核物理	255
7.3	穆斯堡尔谱学与固体物理	258
第八章 穆斯堡尔谱学在生物学上的应用		
8.1	解释铁穆斯堡尔谱的一般考虑	281
8.2	血红素蛋白	283
8.3	非血红素铁蛋白	298
第九章 穆斯堡尔谱学在化学、矿物学 上及其它方面的应用		
9.1	穆斯堡尔谱学与化学	304
9.2	穆斯堡尔谱学与矿物学	318
9.3	在考古学、环境科学等其它方面的应用	331
第十章 穆斯堡尔谱学方法的发展		
10.1	超低温穆斯堡尔谱学	340
10.2	孤立分子和非晶形薄膜的穆斯堡尔谱学	350
10.3	极化穆斯堡尔谱学	353
10.4	核反应后的穆斯堡尔谱学	360

10.5	穆斯堡尔双共振	364
10.6	铀系元素的穆斯堡尔谱学	378
10.7	穆斯堡尔发射谱学	385
10.8	高分辨本领的穆斯堡尔谱学	388
10.9	穆斯堡尔效应与 γ 激光	391
10.10	展望	394
附录一	参考资料	401
附录二	物理常数	405
附录三	穆斯堡尔核素表	406

第一章 原子核的共振荧光

穆斯堡尔效应是 γ 射线的共振荧光现象，也称为 γ 射线无反冲发射及共振吸收效应，或 γ 射线零声子发射及共振吸收效应。由于它对 γ 射线能量的细微变化十分敏感，因此可以利用穆斯堡尔效应来探测由于共振原子核附近的物理和化学环境变化而引起的共振 γ 射线能量的细微改变。从1957年德国青年物理学家穆斯堡尔(Rudolf L. Mössbauer)^[1]发现此效应起，二十多年来这方面发展极其迅速。

在深入介绍穆斯堡尔效应之前，我们先简要介绍与穆斯堡尔效应有关的基本概念：原子核的性质，共振现象，多普勒效应，共振荧光截面等等，这对想了解穆斯堡尔谱学有关知识，但过去对核物理接触很少的读者，是会有好处的。

§1.1 原子核的性质

原子核是由质子和中子组成的。原子核中所含的质子数 Z 决定了原子核所带的正电荷数，它也是所属原子的原子序数。质子和中子统称为核子。原子核中的核子总数 A 即质子数 Z 与中子数 N 的总和，也就是它所在原子的质量数。具有确定质子数和中子数的原子核所对应的原子叫做核素。我们可以这样来表示某一种核素的原子核：先写下它所属原子的化学符号，再以它的质量数 A 作为左上标，以它的原子序数 Z 作为它的左下标。例如 ${}^{57}_{26}\text{Fe}$ 就表示这种原子核是由26个质子及 $N=57-26=31$ 个中子组成，总共有57个核子。由这种原子核所构成的原子属铁元素。由于化学符号与原子序数是一一对应的，因此通常也可省去左下标不

写，如 $^{56}_{26}\text{Fe}$ 可简写为 ^{56}Fe 。

最简单的核素是 ^1_1H 。它的原子核实际上只含有一个质子。它就是氢元素的最常见的原子核。氢元素还有两种核素分别是 ^2_1H 及 ^3_1H 。它们的原子核与 ^1_1H 一样都含一个质子，但所含中子数不一样。 ^2_1H 原子核中还含有一个中子， ^3_1H 原子核中还含有两个中子。像这样质子数相同，中子数不同的核素互称为同位素。例如 ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Fe 就是铁的几种同位素。

并不是任意数目的中子和质子都能结合成一个稳定的原子核。只有当两者维持适当比例时，原子核才稳定（一般说来，原子序数低的原子核两者数目接近相等，随着原子序数升高，则中子数要适当多于质子数，原子核才是稳定的。 $^{238}_{92}\text{U}$ 是自然界存在的最重核素，它的中子数与质子数之比接近 1.6）。如果中子数与质子数之比 N/Z 不满足稳定性的要求，则这种原子核就是不稳定的，我们称它为放射性原子核，因为它的结构会自发地发生变化，通过释放 β^- 粒子（即高速运动的电子）， β^+ 粒子（即高速运动的正电子）， α 粒子（高速运动的 ^4_2He 原子核）衰变为 N/Z 较符合稳定性要求的另一种原子核。但是新生成的原子核常常也是不稳定的，它或者还会继续发生原子核结构的变化而衰变成另一种新的原子核；或者是处于拥有较高能量的状态，它会放出特征能量的 γ 光子或内转换电子，而跃迁到能量较低的状态。后一种过程称为 γ 跃迁（或称为 γ 衰变）。寿命大于 0.1 秒的激发态称为长寿命的同质异能态。长寿命的同质异能态通常用质量数后面加上 m 来表示。

原子核与原子一样，不能处于任何能量的状态，而只能处于彼此分立的特定能量状态。每一个能量状态简称为一个能态。能量最低的能态叫基态，高于基态的能态叫激发态（见图 1.1）。通常我们用一系列平行横线来表示核能态，或叫核能级。最低的线代表基态。代表激发态的各横线与基态线的距离表示它们间的能量差。在核物理中，能量的单位常以 eV（电子伏），keV（千电子

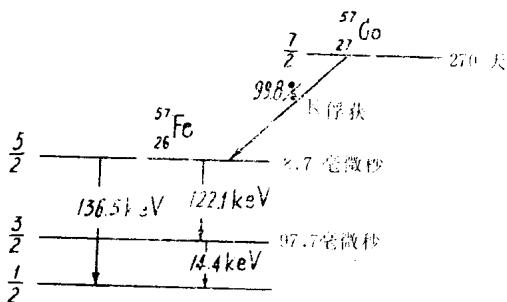


图1.1 $^{57}_{27}\text{Co}$ 的衰变图

伏), MeV (兆电子伏) 来表示。

1 电子伏 = 1.6×10^{-12} 尔格

1 千电子伏 = 10^3 电子伏 = 1.6×10^{-9} 尔格

1 兆电子伏 = 10^6 千电子伏 = 1.6×10^{-6} 尔格

下面我们以 $^{57}_{27}\text{Co}$ 的衰变来说明放射性核素的衰变。 $^{57}_{27}\text{Co}$ 是钴的一种不稳定同位素。它的原子核中有 27 个质子, 30 个中子, 它会发生 K 俘获过程而衰变成 $^{57}_{26}\text{Fe}$, 也就是说 $^{57}_{27}\text{Co}$ 会从核外俘获一个 K 层电子, 使原子核内一个质子转变成中子而衰变成处于激发态的 $^{57}_{26}\text{Fe}$ 原子核。后者是不稳定的, 有 9% 的几率会辐射出 136.5 keV 的 γ 射线而跃迁到稳定的 $^{57}_{26}\text{Fe}$ 基态, 有 91% 的几率是先辐射出 122.1 keV 的 γ 射线跃迁到第一激发态, 接着再辐射出 14.4 keV 的 γ 射线而跃迁到稳定的 $^{57}_{26}\text{Fe}$ 基态。其中 14.4 keV 的 γ 射线就是穆斯堡尔实验中使用得最多的 γ 射线。在上述从较高激发态跃迁到较低激发态或基态的退激过程中也可以不放出 γ 光子, 而是把相应的能量交给核外原子轨道上的电子, 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

$$E_e = E_0 - E_K \text{ 或 } E_0 - E_L \text{ 或 } E_0 - E_M \text{ 等}$$

这里 E_0 是核跃迁的能量。 E_K, E_L, E_M 分别代表原子 K, L, M 壳

层电子的结合能。由此可见，来自不同原子壳层的内转换电子的能量是不同的。通常主要发射 K 层内转换电子（如果能量允许的话）。

以内转换过程退激的几率 n_e 与以发射 γ 光子方式退激的几率 n_γ 之比叫内转换系数 α ：

$$\alpha = \frac{n_e}{n_\gamma}$$

例如 $^{56}_{26}\text{Fe}$ 的 14.4 keV 跃迁的内转换系数是 8.18，K 壳层电子结合能是 7.1 keV，也即第一激发态至基态的跃迁有将近 90% 的几率是发射 7.3 keV ($= (14.4 - 7.1) \text{ keV}$) 的内转换电子，只有将近 10% 的几率才是发射 14.4 keV 的 γ 射线。

我们可以用如图 1.1 所示的所谓衰变能级图来表示从 $^{60}_{27}\text{Co}$ 衰变到 $^{60}_{26}\text{Fe}$ 的过程。图中每个能级右边的数字是所在能级的半衰期 $t_{1/2}$ 。它表示不稳定的原子核衰变掉一半所需的时间。我们知道物质中的放射性原子核数目由于放射性衰变会随时间按指数下降：

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.1)$$

这里 N_0 及 N 分别是初始时刻 ($t=0$) 及时刻 t 时的放射性原子核数目。 λ 称为衰变常数，代表单位时间里每个放射性原子核的衰变几率。

放射性强度表示单位时间里发生的原子核衰变事件数，通常以居里（简记为 Ci）作单位来表示。1 居里是指每秒发生 3.7×10^{10} 次衰变。有时也用毫居里，微居里为单位，即

$$1 \text{ 居里} = 3.7 \times 10^{10} \text{ 次衰变/秒}$$

$$1 \text{ 毫居里} = 10^{-3} \text{ 居里} = 3.7 \times 10^7 \text{ 次衰变/秒}$$

$$1 \text{ 微居里} = 10^{-6} \text{ 居里} = 3.7 \times 10^4 \text{ 次衰变/秒}$$

在国际单位制 (SI) 中，放射性强度用贝可勒尔（简称贝可，记以 Bq）作单位：

$$1 \text{ 贝可} = 1 \text{ 次衰变/秒}$$

因为放射性强度正比于物质中尚未衰变的放射性原子核数目，因此，放射源的放射性强度也是按指数下降的：

$$I = I_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2)$$

其中 I_0 及 I 分别表示初始时刻 ($t=0$) 及时刻 t 时的放射性强度。显然，半衰期也就是放射性强度降到原有强度一半所需的时间。半衰期愈长，表示这种放射性核素衰变愈慢，半衰期愈短，表示衰变愈快。例如 ^{60}Co 的半衰期是 270 天，这意味着，每隔 9 个月， ^{60}Co 放射源的放射性强度就会减为一半。每隔二年半放射性强度将减弱一个数量级。

顺便可提一下，也常用 τ 来表示某种放射性原子核的平均生存时间，通常称为平均寿命，它等于放射性原子核数目（或放射性强度）下降到原有的 $1/e$ 所需的时间。它与半衰期 $t_{1/2}$ 之间显

然存在着 $\tau = \frac{t_{1/2}}{0.693}$ 的关系。对 γ 跃迁来说，平均寿命相应于激

发态的平均生存时间。

在图 1.1 中，每条能级线左边的数字，代表处于这个能级状态时原子核的自旋量子数 I 。它表示原子核的本征角动量是 $\sqrt{I(I+1)}\hbar$ 。 $\hbar$ 叫约化普朗克常数，是量子力学基本常数，今后我们还会使用到它。如果用经典力学图象来粗略描述核自旋，我们可把每个原子核看作是绕中心对称轴旋转的陀螺。但是量子力学告诉我们，与核能量状态一样，原子核自旋状态也是量子化的。在数值上，自旋量子数 I 只能是整数或半整数。此外，自旋角动量在空间取向上也是量子化的。即如果某种原子核的自旋角动量是 $\sqrt{I(I+1)}\hbar$ ，则它在某一指定方向上，例如在 Z 轴方向上的投影只能是 $m_I\hbar$ ，其中 m_I 叫磁量子数，它只能取 $m_I = I, I-1, \dots, -(I-1), -I$ 共 $2I+1$ 个数值（参见图 1.2）。例如 ^{57}Fe 的

基态自旋量子数 $I = \frac{1}{2}$ ，那么它只能有两种取向，在 Z 轴上的投

影分别是 $+\frac{1}{2}\hbar$ 和 $-\frac{1}{2}\hbar$ 。它的第一激发态自旋量子数是 $I=\frac{3}{2}$,

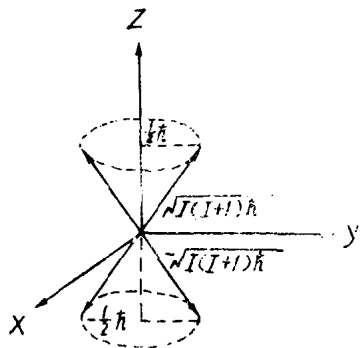


图1.2 空间量子化

图中以 $I=\frac{1}{2}$ 为例。

那么它只能有 $2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$ 种取向, 在 Z 轴上的投影分别是 $+\frac{3}{2}\hbar, +\frac{1}{2}\hbar, -\frac{1}{2}\hbar, -\frac{3}{2}\hbar$, 也就是说它们的磁量子数分别是 $m_I = +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ 。一般说来, 无外场 (电

场或磁场) 情况下, 核自旋的各种不同取向虽然分别代表原子核不同状态, 但原子核拥有相同的能量值, 即仍处于同一

能级。象这种原子核有相同能量值, 而 m_I (或其它的物理量) 不同的状态, 我们称它们彼此为能量简并态。

但是在外场 (电场或磁场) 中, 由于原子核与外场的相互作用能的大小是与原子核自旋的取向有关的, 结果就会使本来对核自旋取向简并的能级分裂成若干个能量有细微差别的亚能级 (参阅第三章)。

正如前面所述, 原子核是由质子与中子所组成的, 而且这些质子与中子在核内处于高速运动状态。因此, 原子核在空间不是一个点, 粗略地可以被看作是一个球体或旋转椭球体。每个原子核都有它的平均核半径。它处于不同能级时, 核半径是不一样的。

当 $I \geq 1$ 时, 原子核中的电荷常常呈旋转椭球体状分布, 因此 $I \geq 1$ 的原子核常具有电四极矩 Q 。如果原子核沿对称轴方向

伸长呈椭球体状，则 $Q > 0$ ；当原子核是沿对称轴压扁的扁椭球体时，则 $Q < 0$ 。所以核电四极矩 Q 是原子核偏离球对称程度的量度。大多数原子核的电四极矩不大，表明原子核的形状偏离球对称的程度不大。

另一方面，既然原子核内部有电荷分布，同时又有自旋角动量 $\sqrt{I(I+1)}\hbar$ ，因此它必然像其它任何旋转带电体一样具有磁矩。实验上完全证实了这一点，而且可以证明核自旋 I 与核磁矩 μ 之间有下列关系：

$$\mu = g\mu_n I \quad (1.3)$$

其中 $\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_p c}$ 叫核磁子，常作为核磁矩的单位。 m_p 是质子质量。

常数 g 称为原子核的 g 因子，它的数值与原子核的内部结构有关。

§1.2 共振吸收与共振散射现象

共振现象是自然界普遍存在的现象。例如，我们把两个单摆悬于同一细线上，调节两个单摆长度，使它们有相同的本征频率。如果只使其中一个单摆振动，而使另一个单摆于初始时刻在其平衡位置上静止不动，于是我们发现，原来静止的单摆会“拾取”振动。它的振幅由零逐渐增大到某一最大值，而初始在振动的单摆振幅逐渐变小，直到静止。以后两个单摆又反复交换振动状态，振动能量就这样在两个频率相同的单摆之间来回传递。这就是大家熟知的机械共振。

声的共振现象也十分容易观察到。我们把两只音叉调到同样本征频率后，将它们分开放置。敲打其中任一只音叉，例如音叉 A，使它发出具有固有频率的声音，随后按住音叉 A，使它停止振动，它就停止发音。但是我们发现另一只原先未经敲击的音叉 B 却在振动，并且发出与音叉 A 相同频率的声音。这是因为音

叉 B 共振吸收了音叉 A 发出的声振动能量而使它自己振动起来。这就是熟知的声共振现象。我们进一步还可发现，共振现象具有高度的选择性。如果逐渐改变音叉 B 的固有频率，使它与音叉 A 的频率逐渐失调，则振动能量从一个音叉到另一个音叉的传递立即变弱，甚至几乎完全觉察不出来。

早在上世纪末，瑞利 (L. Rayleigh) 就曾指出过，光应该也存在共振吸收与共振散射 (共振荧光) 现象。十年后，于 1904 年，伍德 (R. W. Wood) 从实验上证实了原子体系的确存在着共振荧光现象。如图 1.3 所示，来自钠光源的一束钠黄光 (即 Na-D 线) 通过光栏经透镜 1 聚焦于玻璃瓶中心，再经过透镜 2 在光屏上成象。如果玻璃瓶是空的，则我们可以在光屏上看到一个明亮的黄色光斑。当玻璃瓶中引入钠蒸气后，光屏上黄色斑点的强度明显减弱，但是我们可以看到玻璃瓶中的钠蒸气却发出黄色的荧光。这是因为，玻璃瓶中的钠蒸气原子选择吸收发自钠光源的 Na-D 线的可见光子后，就跃迁到激发态。处于激发态的钠原子是不稳定的，隔非常短的时间 (激态寿命约 1.5×10^{-8} 秒) 它会再发射出一个 Na-D 线可见光子而回到基态。由于再发射光子的方向可以是任意的，结果就出现了可见光的共振散射现象，使钠蒸气发出黄色的共振荧光。从本质上来说，可见光、紫外光、X 射线和 γ 射线都是处于不同波长范围的电磁辐射，只是可见

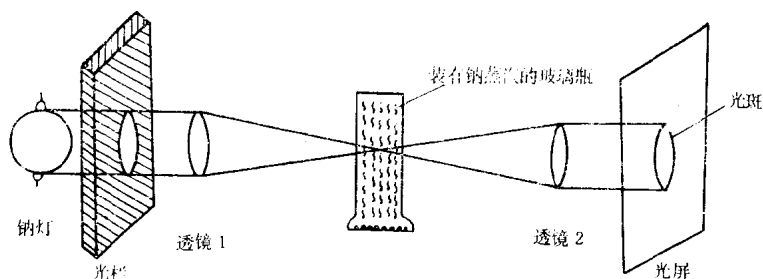


图1.3 可见光的共振吸收装置