

Opella 等人^[13]采用所谓的“分割局部场波谱学”(Separated local field spectroscopy—SLF)进行了固体高分辨的 ^{13}C 核磁共振波谱的二维显示实验,其中使用了自旋锁定与双共振技术,得到了聚乙烯中 ^{13}C 核的固体高分辨核磁共振波谱。1977年 G. Bodenhausen 等人^[14]在自旋回波法中运用了 2DFTS 的原理,得到了碘化甲基的 ^{13}C 的二维核磁共振谱,见图 14。

二维核磁共振波谱学不仅限于波谱的二维表示,它还能提供通常的一维波谱所不能给出的重要信息。特别适用于固体物质和生物样品的核磁共振分析。这个领域发展很快,有广泛的应用前途。

参 考 文 献

[1] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **69** (1946), 37.
[2] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, *Phys.*

Rev., **69** (1946), 127.
[3] J. W., Cooley, J. W., Tukey, *Math. Comput.*, **19** (1965), 297.
[4] R. R. Ernst, W. A. Anderson, *R. S. L.*, **37** (1966), 93.
[5] I. J. Lowe, R. E. Norberg, *Phys. Rev.*, **107** (1957), 46.
[6] F. Bloch, *Phys. Rev.*, **93** (1954), 944.
[7] I. Solomon, *C. R. Acad. Sci. Paris.*, **248** (1959), 92.
[8] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Arch. Sci.*, **11**(1958), 223.
[9] J. S. Waugh, L. M. Huber, U. Haebleren, *Phys. Rev. Lett.*, **20** (1968), 180.
[10] P. C. Lauterbur, *Nature*, **242** (1973), 190.
Pure and Applied Chemistry, **40** (1974), 149.
[11] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **64** (1976), 2229.
[12] A. Kumar, D. Welti, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, **18** (1975), 69.
[13] S. J. Opella, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977), 4919.
[14] G. Bodenhausen, R. Freeman, R. Niedermeier, D. L. Turner, *J. Magn. Reson.*, **26** (1977), 133.

核磁共振在固体物理中的应用

王金凤

(中国科学院物理研究所)

1946年,美国 Purcell 小组和 Bloch 小组分别观测到固态石蜡和水中氢核的核磁共振(NMR)现象。以后三十多年来,NMR 已迅速发展为获得物质内部各种信息的一个重要手段。六十年代固体高分辨方法的出现,使人们可以直接观测固体的 NMR 高分辨谱,从而,使它在固体物理研究中进一步得到广泛的应用。

本文简单介绍,NMR 技术可以研究固体物理中哪些问题,并举例说明。

一、NMR 在固体物理中研究些什么?

在 NMR 研究中,原子核就像自然界安排在物体内部的微小探针,通过它可以取得许多物质微观结构的信息,帮助我们了解其宏观特性。

固体中原子核系统发生 NMR 的基本条件是

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma(H_0 + H_{||}) \quad (1)$$

其中 ω_0 为射频场角频率; γ 为核旋磁比; H_0 为外加直流磁场; ν_0 为与原子核在相邻能级间跃迁相应的频

物理

率; $H_{||}$ 为内磁场,它反映了固体中被观测原子本身的电子的自旋磁矩和轨道磁矩对该核的作用,以及来自周围的核的磁矩对被观测核的作用,对于不同的物质, $H_{||}$ 的起因不同,数值相差极大。

在固体研究中,NMR 所能测得的参数如图 1 所示。

下面分别叙述根据这些参数可以研究哪些问题。

1. 线宽和二次矩^[1-3]

NMR 谱线的线宽,是反映样品中受到不同磁场作用的原子核数目之相对分布。对于单个原子核来讲,则是该核在物质中受到不同磁场作用的几率。

固体中核与核之间的磁偶极-偶极相互作用导致一个核在另一个核处产生一个磁场(偶极场),该场的大小与产生磁场的那一核磁矩成正比,与两个相互作用着的核间距离的立方成反比。对于 NMR 实验中所观测的核来讲,由于周围的核与该核的距离不同,核磁矩的相对取向不同,在外磁场 H_0 上就附加有大小不

快速旋转,也能使偶极相互作用平均为零。最基本的脉冲序列是四脉冲序列^[9]: $[90^\circ_x, 2\tau,$

但是如果我们在静磁场 H_0 上附加一个具有线性梯度的磁场,就等于在样品上强加了一

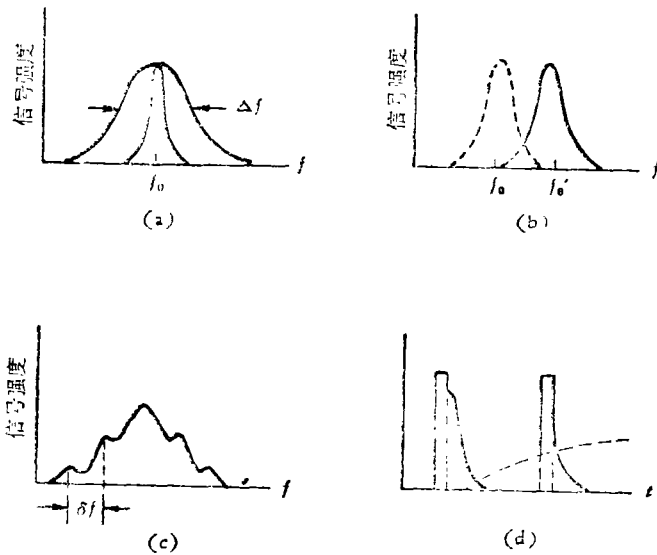


图 1

(a) 线宽和二次矩 (f 为线宽, f_0 为共振频率); (b) 谱线位移;
(c) 谱线的四极分裂 (δf 是裂矩); (d) 与时间有关的信息

同,方向不同的内场 $H_{||} = \pm H_i$; 使该核感受到向 H_0 两边不同程度偏离的磁场作用,造成一定的谱线线宽。由此,若样品结构发生变化,或出现某种内部的分子运动,NMR 线宽将发生变化,所以,通过线宽的变化可以研究固体中的分子运动、晶格振动及结构相变等现象。

固体的 NMR 谱线宽度,可以用谱线二次矩来表示。所谓二次矩,就是根据谱线形状进行计算而得的线宽平方的平均值。二次矩与结构因子 $\frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2}{r_{jk}^3}$ 有关,其中 r_{jk} 是第 j 核与第 k 核之间的距离, θ_{jk} 是外磁场与 r_{jk} 之间的夹角。因此,运用二次矩可以确定晶体结构。

2. 线移

由于固体本身的内场 H_i 的作用,核的共振频率相应地增大或减小,共振谱线发生位移,这现象称为线移,其大小与 H_i 成正比。有三种位移情况:在抗磁性晶体(大部分是有机固体)中的化学位移,其频率差异很小;在非磁性金属中的奈特位移,其大小比化学位移高一个数量级;在磁性材料中的磁位移(通常用内场描述),相应的频率偏移最大,最高时达几百兆周。

(1) 化学位移^[1,3]

在抗磁性晶体中,原子核周围电子的屏蔽作用使核实际感受的磁场稍有降低。由于抗磁性屏蔽程度的不同而造成的谱线偏移称作化学位移。

屏蔽作用与电子密度,以及在外场作用下电子波

函数的畸变有关,并且与化学结构有关,所以,研究化学位移可以了解电子壳层的特性,确定物质的化学结构。

(2) 奈特位移^[4,5]

在非磁性金属材料中,由于电子的顺磁性,核共振频率比在非金属化合物中同种核的共振频率高,此现象在 1949 年由奈特首先观测到,所以称为奈特位移。

过渡金属中的奈特位移取决于 s 电子接触超精细场、未抵消 d 电子的轨道超精细场、 $s-d$ 电子相互作用所导致的核心极化超精细场的贡献的相对大小。简单金属的奈特位移 K_s ,主要是由于 s 电子接触超精细场的贡献:

$$K_s = \frac{8\pi}{3} \langle |\psi_s(0)|^2 \rangle_F \Omega \chi_s \quad (2)$$

其中 $\langle |\psi_s(0)|^2 \rangle_F$ 是 s 电子几率密度在费米面上的平均, Ω 是原子体积, χ_s 是单位体积中 s 电子磁化率。对于碱金属和金属 Be, χ_s 可由顺磁共振直接测定^[6],因此,由奈特位移可以确定 $\langle |\psi_s(0)|^2 \rangle_F$ 值,得到该处导电电子分布的几率密度。在金属发生相变时,电子结构也有改变,从而使超精细相互作用变化, K 有一突变,所以,奈特位移不但可用于研究相变,同时,对于解释金属中电子结构的模型也是一个灵敏的检验手段。

(3) 磁位移^[4,7,8]

在不同磁性材料中,或在同一磁性材料的不同晶位中,同种核所感受的内场不同,因而,造成了磁性材料中的谱线位移。

磁性材料的内场有两个主要来源:一是由其它一个磁性离子的电子壳层总磁矩所提供的偶极场,数量级一般为 10^3 Oe (奥斯特);另一个是核自旋与核外各层电子的相互作用(包括由邻近磁离子引起的电子壳层极化效应)所产生的很强的超精细场,在稀土金属中,其数量级约为 10^4-10^7 Oe,铁磁元素中约为 10^5-10^6 Oe,而在金属合金和金属间化合物中约为 10^4-10^5 Oe。

磁性材料中的 NMR 可以直接确定不同晶位上内场的强度和方向以及离子占据情况,由此,可以获得磁结构以及超精细相互作用的信息,同时,对于发展物质磁有序态理论也有意义。在居里(涅耳)点附近,运用 NMR 研究饱和磁化强度与温度的关系,对于第二类相变理论有很大意义,而在低温范围,则可用来检验自旋波理论。此外,由于磁性材料中的增强效应,使 NMR 对磁矩分布、畴壁状态很敏感,可借以研究磁化动力学。

3. 谱线的四极分裂^[5,9]

自旋量子数 $I \geq 1$ 的核，除了磁偶极矩之外还具有电四极矩。核电四极矩与分子内静电场梯度之间的相互作用，使 NMR 谱线发生分裂，叫作四极分裂。当外磁场较大，核四极矩较小时，核能级主要由核磁矩与磁场的相互作用所决定，四极影响只是一级近似，此时，谱线分裂情况可见示意图 2，谱线的裂距 $\Delta\nu (= \delta f) = \left(\frac{\nu_Q}{2}\right)(3\cos^2\theta - 1)$ ，其中 ν_Q 是四极耦合常数，它与晶体对称轴方向上的电场梯度大小成正比， θ 是电场梯度方向与 H_0 之间的夹角。当四极影响为二级近似时，谱线分裂现象较复杂。

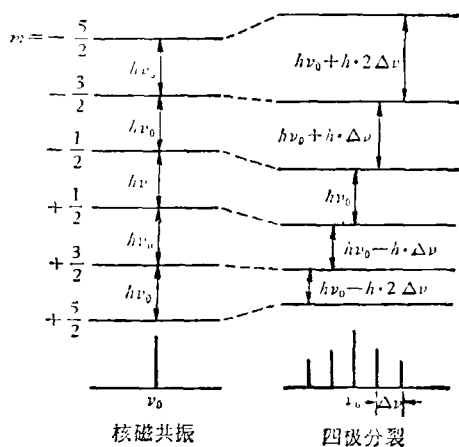


图 2 $I = \frac{5}{2}$ 时，核磁共振谱线的四极分裂情况

如果晶体不是四面体或立方对称（在此两种晶体中不存在电场梯度，四极作用消失），相对于外场转动晶体而观测 NMR 信号，则裂距为最大时， $\theta = 180^\circ$ ，此时根据裂距值可以确定 ν_Q ；确定不同晶体中电场梯度比值，可以取得某些晶体中晶场的相对性质。在给定的 θ 角，谱线分裂的大小还取决于晶场梯度，而晶体结构的微小变化往往引起晶场梯度的很大改变。这样，依据谱线的四极分裂可以研究结构相变过程中核周围环境的变化，以获得有关晶体结构和分子对称性的信息。

4. 自旋-晶格与自旋-自旋弛豫时间^[1,5]

物质中核自旋体系从不平衡状态转到平衡状态的弛豫过程有两种。一种是自旋体系与周围晶格交换能量，一些核由高能级回到低能级，将能量转移至晶格而变成热运动，体系总能量降低，最后达到平衡状态，这一过程所需的时间用 T_1 表征，称为自旋-晶格弛豫时间，NMR 信号强度与 T_1 有关。另一种是自旋体系内部

物理

交换能量，一个核的能量被转移至另一核，而体系总能量不变，最后达到能量平衡分布，用 T_2 表征完成该过程所需时间，叫自旋-自旋弛豫时间，线宽主要与 T_2 有关，并互成反比关系。

由于固体的刚性晶格，核的相互位置比较固定，有利于核间能量转移，所以 T_2 很小，造成 T_1 过程的机制是固体中原子的运动产生着许多瞬息万变、不同频率的交变场，若其中之一频率与核的共振频率一致，即可发生能量转移，但是固体原子的热运动很受限制，因此 T_1 很大。如果固体中有原子跳跃，则核的偶极相互作用变成与时间有关，使 T_2 增加，导致谱线的运动致窄，同时对 T_1 时间也会产生影响。在一些晶体中，原子的扩散与晶体中存在的热缺陷运动相关，而热缺陷对于晶体的某些性质，如晶体的抗张强度、晶体对光的吸收作用等有影响，因此通过核弛豫时间的研究，不但可以获得具有内部运动的固体中微观动态结构的信息，并且可以研究晶体的某些宏观性质。同时，原子在晶体中的扩散也依赖于具体的晶体结构。所以，弛豫时间的变化还可提供关于结构相变的信息。此外，研究弛豫时间与温度的关系，可以确定扩散系数以及原子在扩散中所必须克服的势垒。现在，对核动态弛豫过程的研究已成为核磁共振研究的一个重要方面。

二、应用举例

1. 晶体中位错运动的研究^[10,11]

在 NaCl 一类碱金属的卤化物单晶中，人们经常研究塑性应变过程中位错运动的密度-应力-速度的关系问题。由于晶体中位错运动与原子扩散运动相类似，所以，可通过 T_1 研究位错运动。

G. Hut 等人通过在有和无塑性应变情况下对 Na^{23}Cl ， Rb^{87}Cl ， KF^{19} ，(F^{19} 无四极矩) 的 NMR 信号幅度及零外磁场 T_1 时间 T_{10} 的测量，证实了 T_{10} 的变化不是由应变产生的点缺陷引起的，而是由于位错运动使晶场梯度发生变化，导致四极相互作用能变化所引起的。根据理论上得到的与四极相互作用能有关的 $(T_{10})_D$ 与应变速度 $\dot{\epsilon}$ 的关系：

$$R_D = \frac{1}{(T_{10})_D} = A \langle W_Q^2(\rho) \rangle \dot{\epsilon},$$

其中 A 是常数， $\langle W_Q^2(\rho) \rangle$ 是平均四极能， ρ 是位错密度，以及实验测得的关系（图 3），对于 Na^{23} ， $R_D \sim 400\dot{\epsilon}$ ，可以认为，在 NaCl 中对于不同的塑性应变速度与温度，位错的密度不变。而 Rb^{87}Cl 中的规律较复杂， $R_D \sim 80(\dot{\epsilon})^{1/2}$ ，有待进一步研究。

2. 铁电相变的研究^[12]

美国麻省理工学院 P. Blinc 等人利用 NMR 研

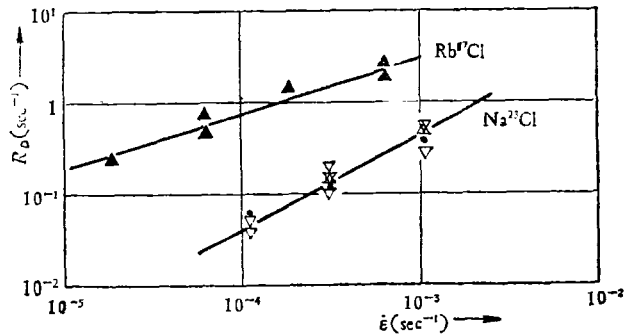


图3 RbCl 和 NaCl 中 R_D 与 $\dot{\epsilon}$ 的关系
 \blacktriangle 为 -196°C ; ∇ 为 $+20^\circ\text{C}$; \bullet 为 -20°C ; \blacktriangle 为 -60°C ;
 究了具有长氢键的铵盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 和 NH_4HSO_4 中的 H^+ , T_1 与温度关系, 发现这些晶体的铁电特性与核运动状态相关。

他们指出, 相变时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中 NH_4^+ 的重新取向速率有一突变, 引起 T_1 突降 (图4), 由相变前后曲

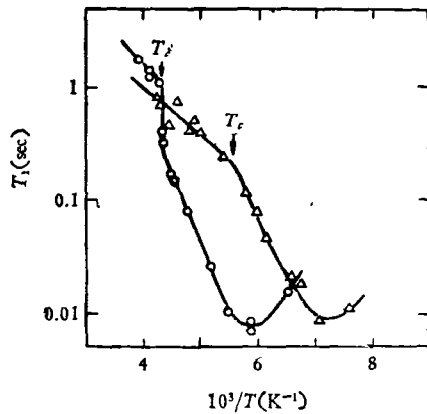


图4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 粉末样品中质子 T_1 与温度的关系
 \circ 为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; \triangle 为 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$;

线的斜率得出, 阻碍 NH_4^+ 重新取向的位能从非铁电相的 2.3 ± 1.1 增加到 6.1 ± 1.2 kcal/mol, 而 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 中, 相变前后是 F^{19} 的相互作用机制发生变化, 在非铁电相中是 BeF_4^- 内的偶极相互作用, 在铁电相则由 $\text{F}-\text{H}$ 相互作用所取代, 且弛豫速率主要由 NH_4^+ 离子重新取向速率决定, 所以此类晶体中, 相变时 T_1 没有突变(图4), 但阻碍位能却由 1.5 ± 0.7 增加到 5.3 ± 1.2 kcal/mol. NH_4HSO_4 晶体有两个居里点, 270K 相变时, 阻碍位能从 1.5 ± 0.9 增加到 2.3 kcal/mol (图5), 说明此材料在铁电相中 NH_4^+ 离子仍有相当剧烈的运动. 相变不是由 NH_4^+ 离子运动所触发, 而可能是由于 $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ 键中质子的重新排列所致. 154K 相变则起因于 NH_4^+ 离子的有序变化. 由此, 在低温有序相中, 此类材料的基本离子仍经受偶然的随机重新取向, 但能回复稳定的有序排列. 温度增加时, 离子

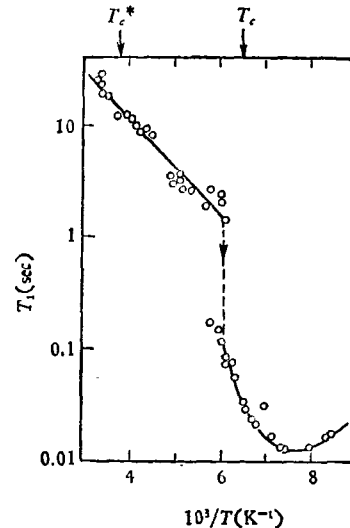


图5 NH_4HSO_4 粉末样品中质子 T_1 与温度的关系
 $(T_c^*$: 270K 相交点, 原图中未注明, 为说明问题, 在此图中标出)

处于受激态的时间增加, 重新取向的时间也增加; 当温度增加到使相当一部分离子处于受激态时, 离子回到有序排列的条件被破坏, 就发生有序-无序相变. 从而对此类材料的铁电-非铁电相变有了一个认识。

3. 层状超导材料的研究^[33]

$2\text{H}-\text{NbSe}_2$ 是 Vb 族过渡金属二硫化物的典型材料, 具有层状结构, 在正常态其电导率有很高的各向异性, 低于 7K 时为超导态. Shinji Wade 用 NMR 研究其超导态结构、电子组态和超导特性。

超导态 Nb^{93} 的四极分裂谱(图6)给出, 每一四极卫星线(B和C谱线)分裂成两个子卫星线, 说明在超

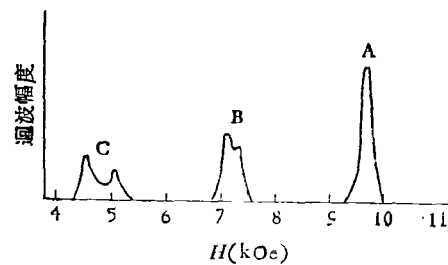


图6 在 4.2K, 频率为 10 MHz 时, 单晶 $2\text{H}-\text{NbSe}_2$ (C 轴平行于外磁场) 中 Nb^{93} 的自旋-回波谱

A 峰相应于 $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ 跃迁;

B 峰是 $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} (-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2})$ 跃迁;

C 峰是 $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2} (-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2})$ 跃迁

(由于场限制, 没有得到完整四极分裂谱)

导态此材料中 Nb 有两个不等价晶位, 由此谱线还得到了 Nb 在不同晶位的占有几率及其四极耦合常数。

通过在正常态和超导态中 Nb³⁺ 的 T_1 与温度的关系, 以及 Nb 的奈特位移测量结果, 理论分析指出, 弛豫速率与费米面传导电子波函数的对称性有关, 并指出费米面 $d_{3x^2-r^2}$ 轨道混合占主导地位。同时, 超导态中 T_1 随温度降低而增加, 关系曲线的斜率给出超导能隙等于 $3.5 K_B T_c(0)$, 这些结果与大块 BCS 超导体相符, 由此得出结论, 2H-NbSe₂ 实际上是真正的三维超导体。

4. 稀土金属间化合物内场的研究^[14]

自六十年代末期以来, 由于某些成分的优良的永磁性, 人们对 RCo (R 表示稀土金属) 类稀土金属间化合物进行了大量深入的研究, NMR 研究也被利用了, Hiroshi Yoshie 等人对 Gd_{1-x}Y_xCo₅ (0 ≤ x ≤ 1) 的研究即是一例。

根据在 $H_0 = 0$ 时测得的 Co³⁺ 的自旋-回波谱 (图 7), GdCo₅ (x = 0) 的两个峰, 峰 I (位于 180 MHz) 和峰 II (位于 167.5 MHz), 分别是两种晶位上的 CoI 和 CoII 离子的 Co³⁺ 之贡献。这论断的理由是: (1) NMR 信号强度正比于参加共振的核数, 而峰 I 和峰 II 的强度比等于 2:3, 与 CoI 和 CoII 离子数之比相符; (2) 随着 x 增加, 峰 I 频率变化很大, 峰 II 几乎不变。

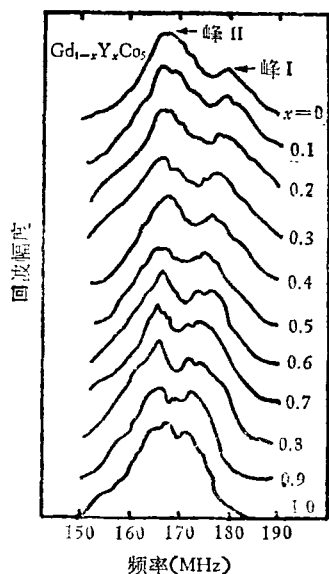


图 7 Gd_{1-x}Y_xCo₅ (0 ≤ x ≤ 1) 的共振谱线

在 RCo₅ 结构中, Gd 与 CoI 原子距离近, 与 CoII 原子相距远, 因此, Y 取代 Gd 势必对 CoI 超精细场影响更大, 致使 CoI 原子的贡献的峰频率变化较大。由谱线直接确定得 GdCo₅ 中 CoI 晶位的内场为 180 kOe, CoII 晶位的内场为 167.5 kOe。

物理

由谱线得到的 YCo₅ (x = 1) 中两个 Co 晶位上的内场值比理论推算得的要低 44 kOe, 根据超精细场理论, 这是由于 Co 的 3d 电子和 Y 的 s 电子交换相互作用使 s 电子极化而产生的对 Co 离子超精细场的相反贡献。而 CoI 位在 GdCo₅ 和 YCo₅ 中的 9 kOe 场强差别, 主要是 Gd 的 4f 电子对 Co 原子处超精细场贡献的结果。

5. 非晶态材料磁性与结构的研究^[15]

非晶态磁性合金是目前非晶材料科学中的一个新领域, 应用 NMR 的研究也有不少工作。例如, J. Durand 等人对非晶态 CoP 合金的研究得出了短程结构有序与长程结构无序共存的结论, 并且断定晶态中的能带模型在非晶态中仍然成立。

由 Co³⁺ 的自旋回波谱得到内场 H_{II} 分布与 P 浓度 c (5.8—23.5 at% P, 低于 6 at% P 为晶态) 的关系: $H_{II} = 185 - 360c$ (kOe), H_{II} 是每一成分的谱线的重心, 同时还得到在 90 MHz 的信号强度 i 与浓度 c 的关系: $i = 3.3c$ 。

c = 0 时, $H_{II} = 185$ kOe, 此值比晶态 FCC Co 约低 13%, 比 HCPCo 低 16%, 这说明 190 MHz 峰是由于不受 P 存在影响的非晶态 Co 的贡献, 因为只有结构无序才能导致 Co 核处内场降低。

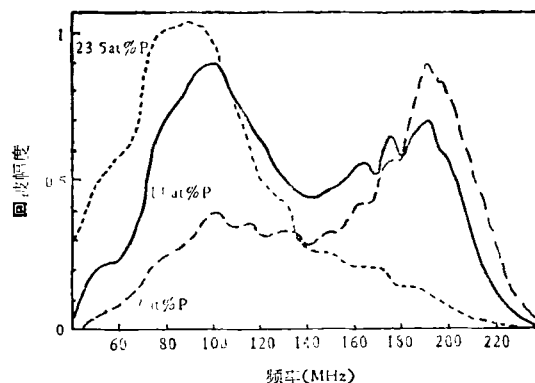


图 8 在 4.2 K, 不同浓度时, 非晶态 CoP 合金中 Co³⁺ 的自旋回波谱 (图中只给出 7 at% P, 14 at% P, 23.5 at% P 三种情况)

i 与 c 的关系表明, 参加共振的 Co 核数是三、四倍于 P 的含量, 意味着 P 原子周围存在的磁扰动仅被三、四个 Co 原子所感受。由此可见, 存在着一个短程结构有序, 即三个或四个 Co 原子同处于填隙位置的 P 原子聚成一团, 而这原子团的取向是随机的。同时, 图 8 表明, c = 23.5 at% P 时 190 MHz 峰已开始消失, 这说明 90 MHz 峰仅来自 P 原子近邻的 Co。而且, 早在 c < 23.5 at% P 时, 短程有序就已存在。可以认为, 此时最靠近 P 原子的几个 Co 与 P 组成有序态, 而距 P

原子较远的 Co 原子仍处于无序态,造成短程有序与长程无序的共存状态,其相应的内场分布在 90 kOe 和 190kOe 两个主要值附近。

在短程有序影响所有 Co 原子时, $\bar{H}_i/\bar{\mu}$ ($\bar{\mu}$ 是非晶态 Co 的原子磁矩) 等于在许多具有 $s-p$ 电子的过渡金属合金和化合物中的值,而后者之所以具有相同值是因为金属 d 电子与类金属 $s-p$ 电子由于局域化相互作用共享公共带而导致的。看来,这样一个原因似乎非晶态中也成立,意味着能带结构基本上不受长程有序的影响。

核磁共振对其它如超离子导体中离子运动、掺杂半导体中金属相变、超导铁磁共存等都进行了研究,但限于篇幅就不一一例举了。

三、固体高分辨谱^[16-19]

固体中很强的偶极相互作用使固体 NMR 线宽一般都在 10^4 Hz 左右,比液体大几个数量级,以致掩盖了固体谱线的某些细微结构,如前面提到的谱线化学位移等。现在已发展了多种方法使固体谱线窄化,其中以样品旋转法和多脉冲方法最有效。

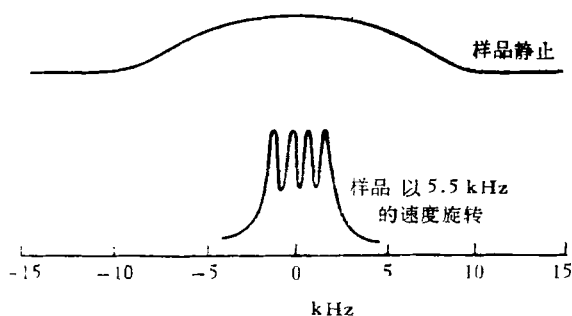


图9 KAsF₆ 多晶中 F¹⁹ 的固体高分辨谱

运用样品旋转法已广泛研究了固体中的化学位移,奈特位移、标量耦合等。例如对 Cu⁶³ 和 Cu⁶⁵ 奈特位移进行测量,由于样品旋转,测量精度至少改善了十倍。在多晶 KAsF₆ 中,样品以每秒 5.5 千周速度旋转时,核磁共振谱线呈现了由于 F¹⁹ 和 As⁷⁵ 之间相互作用产生的四重分裂,并可定出 F¹⁹ 和 As⁷⁵ 之间的耦合常数为 905 Hz (图 9)。

目前,多脉冲方法已应用到固体中 H¹, F¹⁹, Be⁹, Al²⁷, P³¹, Cu⁶⁷ 等核的谱线窄化上。如运用 WHH-4 脉冲序列研究了金属 Al 和 Be,测得窄化后的 Al²⁷ 和 Be⁹ 的线宽为 250 Hz 左右,Al²⁷ 相对于 AlCl₃ 的奈特位移值是 1636 ± 3 ppm (图 10), Be⁹ 相对于 BeCl₂ 为 -10.0 ± 3 ppm,测量精确度已达几个 ppm。有人设计了一种新的八脉冲序列,使 CaF₂ 单晶中 F¹⁹ 的 30 kHz 线宽降到 12 Hz

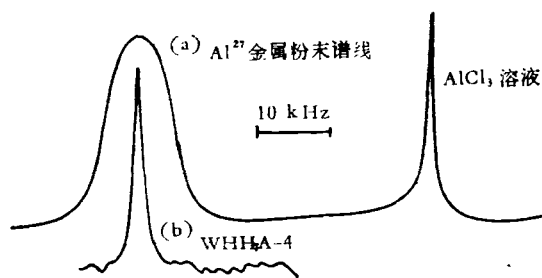


图 10 金属 Al 粉末中 Al²⁷ 的奈特位移

此外,近年来发展的弱自旋系统双共振法也属于固体高分辨法范畴。这种方法的实质,就是利用高丰度自旋使弱自旋的检测灵敏度得到增益。现在,运用此技术已能观测固体中 C¹³, N¹⁵, Ca⁴³ 等低自然丰度核的共振,因而能进一步给出有关分子中电子结构的有价值信息。用双共振测定稀少同位素 H², O¹⁷, S³³ 的 NMR 谱,可进一步提供有关晶体电场梯度的信息。用此技术研究吸附液体和气体,还能揭示吸附材料表面相互作用性质的有关信息。这里不再细述。

NMR 在固体物理中的应用与穆斯堡尔效应 (ME) 以及中子衍射等核物理方法相比有其一定的优越性和局限性。NMR 和 ME 相互补充; ME 适合于研究原子序数 > 26 的元素,而 NMR 的研究对象是具有核磁矩、且具有一定丰度的所有同位素。但是,更适合对于轻元素的研究。在磁性材料的研究中,ME 可作为对内场的普遍侦查手段,NMR 则是精确测定内场的唯一技术。NMR 和 ME 的实验手段比中子衍射要灵活,而且中子衍射的研究对象没有 NMR 和 ME 广泛。NMR 的局限性是固体中的信号弱、谱线宽,尤其丰度较低的同位素的检测灵敏度更低,但是固体高分辨方法的发展弥补了这一点。

现在,NMR 方法还在继续发展,NMR 谱仪的功能也不断完善,作为固体物理基础研究的一个手段,核磁共振将会得到越来越广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] T. C. Farrar et al., Pulse and Fourier Transform NMR, (1971).
- [2] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, (1964).
- [3] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism (1961).
- [4] D. D. Feldmann, et al., IEEE Trans. Magn., MAG-7-1 (1971), 61.
- [5] Magnetic Properties and Mössbauer Effect, Interscience, (1973), 165.
- [6] R. T. Schumacher, C. P. Slichter, Phys. Rev., 101 (1956), 58.

- [7] A. M. Portis, R. H. Lindquist, *Nuclear Resonance in Ferromagnetic Materials, Magnetism*, **11A** (1965), 357.
- [8] E. A. Turov and M. P. Petrov, *NMR in Ferro- and Antiferromagnets*, (1972).
- [9] Ф. И. Скрипов, Курс лекций по радио-спектроскопии.
- [10] G. Hut et al., *Solid State Communications*, **15** (1974), 1115.
- [11] G. Hut et al., 18th Ampere Congress, Nottingham, (1974), 233.
- [12] R. Blinc et al., *Proceeding of the XIth Colloque Ampere*, (1962), 199.
- [13] S. Wada, *J. Phys. Soc. Japan*, **40-5** (1976), 1263.
- [14] H. Yoshie et al., *J. Phys. Soc. Japan* **41-2** (1976), 481.
- [15] J. Durand, M. F. Lapierre, *J. Phys. F: Metal. Phys.*, **6-6** (1976), 1185.
- [16] E. R. Andrew, *Proceedings of the First Specialized Colloque Ampere, Krakow*, (1973).
- [17] M. Mehring, *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*, (1976).
- [18] *Progress in NMR Spectroscopy*, **8-1** (1971).
- [19] D. Schmid, *Springer Tracts in Modern Physics*, **68** (1973), 1.

电子、X光和固体的相互作用 (III)

吴自勤

(北京大学物理系)

八、入射电子在厚试样中的散射

1. 单散射、复散射和多次散射

固体试样很薄($\sim 100 \text{ \AA}$)时,由于几十 keV 入射电子的自由程的数量级也是 100 \AA , 入射电子经过试样时一般只发生一次散射(或不发生散射), 这种散射称作单散射 (single scattering), 如果试样厚度增加到 $\sim 1000 \text{ \AA}$, 则入射电子在试样中受到散射的次数一般将大大超过一次, 随着入射电子平均散射次数的增加, 入射电子散射后的角分布将达到高斯分布. 可以将散射电子的角分布达到高斯分布以前情形称为复散射 (plural scattering), 达到高斯分布以后的散射称为多次散射 (multiple scattering)^[22]. 对于 $10-30 \text{ keV}$ 入射电子, 复散射和多次散射的界限是平均散射次数约为 25 次. 透射电镜观察的较厚样品中的散射属于复散射, 扫描电镜观察的厚试样中的散射属于多次散射.

要计算平均散射次数, 需要知道散射次数的分布. 可以认为, 电子经过厚度为 t 的试样后, 发生 n 次散射的几率 $\omega(t, n)$ 符合泊松分布:

$$\omega(t, n) = \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{l}\right)^n e^{-t/l}, \quad (48)$$

这里 l 是电子散射的自由程. 从 $\frac{\partial \omega(t, n)}{\partial (t/l)} = 0$ 可以得到

$$\left[n \left(\frac{t}{l}\right)^{n-1} - \left(\frac{t}{l}\right)^n \right] e^{-t/l} = 0,$$

即

$$n - \frac{t}{l} = 0.$$

这就是说当试样厚度 $t = nl$ 时, 入射电子发生 n 次散射的几率最大, 发生散射的次数离 n 次愈远, 几率愈小.

显然, 电子未受到散射 ($n = 0$) 和受到不同次数散射的几率之和应该是 1, 即

$$\sum_{n=0}^{\infty} \omega(t, n) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{l}\right)^n e^{-t/l} = e^{t/l} \cdot e^{-t/l} = 1.$$

未散射的几率 $\omega(t, 0) = e^{-t/l}$ [根据(48)式], 因此入射电子束流 I_0 经过厚度为 t 的试样后, 透射束流降为 $I_0 e^{-t/l}$, 这也就是入射电子束的衰减规律.

定义平均散射次数

$$\bar{n} \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n \omega(t, n),$$

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n!} \left(\frac{t}{l}\right)^n e^{-t/l} = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{t}{l}\right)^{n-1} \right] \cdot \frac{t}{l} e^{-t/l} = e^{t/l} \cdot \frac{t}{l} \cdot e^{-t/l} = \frac{t}{l}.$$

由此可见, 平均散射次数 \bar{n} 等于试样厚度和电子散射自由程之比.

2. 具体的多次散射过程

如上所述, 入射电子在试样中的散射次数有一个统计分布. 不仅如此, 每一个入射电子的多次散射又是一种随机过程, 其中的每次散射的散射角多大, 能量