

可以由脉冲序列中选出一个单脉冲。这种超短脉冲最重要的意义是可以利用来研究一些极快

的过程。如物质中极快的弛豫过程、分子的光化学反应过程等。

(冯庆荣整理)

磁性测量讲座

第二讲 研究磁结构的实验方法(II)

周文生

(北京大学物理系)

三、核磁共振(NMR)和穆斯堡尔效应(ME)^[10-13]

核磁共振和穆斯堡尔效应都属于核技术。它们有共同的物理基础,都是研究物质中原子核处的局部电、磁场对核能级的影响。但是,核磁共振的跃迁发生在由于塞曼效应核基态劈裂而成的次能级之间,而穆斯堡尔效应是在原子核基态与激发态能级之间的跃迁。由于核处的局部电场和磁场是由物质的微观结构(如离子分布、原子价态及对称性、电子云的分布、原子磁矩的有序化以及缺陷、空位等)决定的,因此核磁共振和穆斯堡尔效应可以作为研究物质结构的一种手段。它们在固体物理、生物和化学等领域中都有着广泛的应用。特别是穆斯堡尔效应对于研究含铁的磁有序材料是特别有效的。

1. 原子核的基本性质及其与电、磁场的相互作用

原子核是由若干质子和若干中子构成的。质子带有一个单位正电荷 $+e$,它具有角动量,其自旋为 $1/2$,与角动量相联系的本征磁矩为 $2.79\mu_n (= e\hbar/2Mc)$,称为核磁子, M 为质子质量)。中子不带电,与质子具有同样的自旋和角动量,但其本征磁矩与其角动量反平行,为 $-1.91\mu_n$ 。

质子和中子角动量的矢量和构成原子核总

角动量,称为核自旋,它的大小为

$$|I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar,$$

I 为核自旋量子数。对于一定的原子核,能量最低的状态称为基态,其他能量较高的状态统称激发态。基态和激发态分别对应不同的量子数。处于基态的原子核,吸收一定能量的 γ 量子,可以跃迁到激发态。而激发态的原子核一般是不稳定的,它经过一定时间后以 γ 量子的形式发射电磁辐射,从而衰变到低能态。

与核自旋相联系,原子核也具有磁矩,它在某一方向的最大分量为

$$\mu_I = g\gamma \cdot I\hbar = gI\mu_n,$$

其中 γ 为原子核的旋磁比, g 为原子核的朗德因子。

除具有磁矩外,原子核还具有总电荷 $+Ze$, Z 是原子序数,也就是原子核中的质子数。对于自旋量子数 $I > 1/2$ 的原子核,电荷分布不是球形对称的,这时原子核具有一个电四极矩 Q 。

原子核与电、磁场之间的相互作用可分为以下几种:

(1) 核磁矩与均匀磁场的相互作用

按照量子力学的规律,在外加磁场或核外电子在核处产生的等效磁场(内场或超精细场)的作用下,原子核的角动量被限制在几个不连续的特定方向上,自旋量子数为 I 的角动量可能取 $(2I+1)$ 个不同的方向。这些方向的角动量用磁量子数 m 来表征, m 的变化范围为 $+I$

到 $-I$ 。相应地，核磁矩也存在 $2I + 1$ 个不同的取值， $\mu_n = g\gamma m\hbar$ 。

在均匀磁场 H 中，磁矩 μ_m 的能量为

$$E_m = -\mu_m \cdot H = -g\gamma\hbar mH \\ = -g\mu_n H.$$

由于 m 取 $2I + 1$ 个数值，因此在均匀磁场中，自旋为 I 的核能级劈裂为 $2I + 1$ 个次能级，这就是塞曼效应。由塞曼效应产生的能级劈裂是等距的，能级间距为

$$\Delta E = g\mu_n H.$$

图9(c)示出由塞曼效应而产生的能级分裂。其中对于基态， $I = 1/2$ ，则 $m = +1/2, -1/2$ ，分裂为两个次能级；对于第一激发态， $I = 3/2$ ，则 $m = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ ，分裂为四个能级。

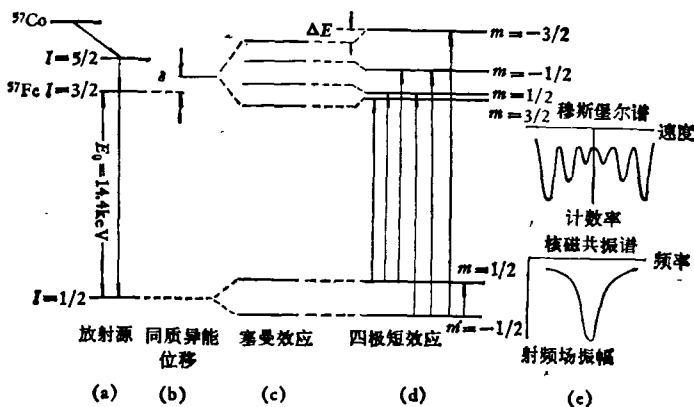


图9 在电场、磁场作用下，原子核能级的劈裂和位移

使核能级劈裂为次能级的均匀磁场 H 包括外加磁场 H_e 及原子核处的内场 H_n 两部分。 H_n 来源于原子核与周围电子的相互作用，这种相互作用等效于一个磁场作用在原子核上。它可以归纳为：(i)未充满壳层中电子的自旋磁矩及轨道磁矩与原子核的偶极作用；(ii)金属中自由电子被外场或其他电子磁矩极化后，在原子核处产生的等效磁场；(iii)填满的内壳层中的电子被未填满壳层中电子的自旋及轨道磁矩极化，在原子核处产生的等效场。在上述各项相互作用中，前两项对内场的贡献较小，第三项是核内场的主要来源，这是因为填满的内壳层电子在原子核处的几率密度很高。由此看来，原

子核的内场 H_n 与原子的电子结构及原子所处的晶格位置有关。因此，测定及分析原子核的内场可以获得有关原子的电子结构、离子分布、晶体结构以及实际晶体不完整性等方面的知识。

(2) 核四极矩与非均匀电场的相互作用

离子排列的不对称或外层电子为非满壳层都可能在原子核处产生非均匀电场，这个非均匀电场与原子核电四极矩的相互作用产生一个附加能量

$$\Delta E = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)],$$

其中 e 为电子电荷； Q 为电四极矩； q 为电场梯度。

对于自旋 $I = 1/2$ ，由于电四极矩 $Q = 0$ ，

因此不出现这一附加能量；当 $I > 1/2$ ， $Q \neq 0$ 时，附加能量 $\Delta E \neq 0$ 。根据上式， ΔE 与 I 及 m 有关，但与 m 的符号无关。以 ^{57}Fe 的第一激发态为例[图9(d)]， $I = 3/2$ ，对于 $m = \pm 1/2$ ， $\Delta E = -eqQ/4$ ；而对于 $m = \pm 3/2$ ，则 $\Delta E = eqQ/4$ 。

由于在低对称性的晶体中或带有缺陷的实际晶体中总会出现四极矩效应，因此估计四极矩效应的大小，可用来分析

晶体的对称性和晶格的不完整性。

2. 核磁共振谱与穆斯堡尔谱

(1) 核磁共振谱的特点

将被研究的物质置于均匀外磁场中。在外磁场和核处局部磁场的的作用下，由于塞曼效应，原子核的基态分裂为若干超精细能级。其相邻能级之差为 $\Delta E = g\mu_n H$ 。若同时加一射频场，当其频率 ω 满足关系式 $\Delta E = \hbar\omega/(2\pi)$ 时，处于 m 能级的原子核吸收射频场的能量并跃迁到 $m + 1$ 能级，这种现象称为核磁共振。核磁共振频率 $\omega = \gamma H$ ($\gamma = 2\pi g\mu_n/\hbar$ 称为核旋磁比)由原子核的性质及核处的磁场决定。检测到的核磁共振信号(即NMR谱)，就是对射频场能

量的吸收,如图 9(e) 所示.

核磁共振谱线的位置、形状及强度与被研究物质的性质有直接关系. 同样的核在抗磁物质和金属中,即使对同样的外磁场,它们的共振频率也不相同. 这种在金属中出现的相对于抗磁物质中 NMR 频率的变化称为奈特移位(Knight shift). 奈特移位主要来源于未抵消的 d 电子自旋极化了 s 电子,产生一个净磁矩,从而在原子核处引起附加磁场. 奈特移位的相对值大约为千分之几. 然而在磁有序材料中,由近程强相互作用耦合在一起的 d 或 f 电子自旋在核处产生很高的局部磁场,会使 NMR 频率位移几个数量级,称为磁位移.

对于具有电四极矩的核,由于晶体中非均匀电场的作用,NMR 谱线上会出现卫星线(图 10).

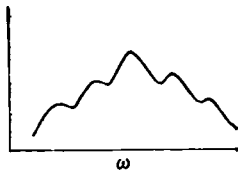


图 10 四极矩效应引起的对称劈裂

在铁磁材料中,由于自发磁化引起很高的超精细场,其数量级约为 10^5Oe . 因此具有很高的共振频率(10^2 — 10^3MHz). 同时,由于外加射频场对磁矩的作用,使原子核处的有效射频场提高了 η 倍,因而使核磁共振产生信号增强及频率位移. η 称为增强因子. η 对于磁畴中和畴壁中的原子是不同的. 在磁畴中 $\eta \sim 10^2$,而在畴壁中 $\eta \sim 10^3$. 这是因为在畴壁中原子磁矩具有垂直于磁畴中磁矩取向的分量. 因此,当不加外磁场时,由于畴壁未被移去,较易于观察来自畴壁中核的共振信号. 然而,在许多铁磁材料中,检测不到 NMR 信号,这是因为在这些材料中线宽很大,因而信号幅度很低. 在脉冲谱仪中,则意味着自旋-自旋弛豫时间很短,因而自由感应衰减很快,信号难以检测. NMR 谱在磁有序材料中的大量应用在于测定不同晶格位置上的超精细场,从而分析离子分布,电子结构等物质微观结构.

(2) 穆斯堡尔谱

某种处于激发态的原子核可以通过发射 γ 射线跃迁到基态. 同时,处于基态的同种原子核,由于它们的超精细结构相同,可以吸收这些 γ 射线跃迁到激发态上去. 这种跃迁满足选择定则 $\Delta m = 0, \pm 1$. 在外磁场或超精细场的作用下,穆斯堡尔谱由一个峰劈裂为六个峰[图 9(c)],其中每个峰对应一对能级间的跃迁.

由于辐射原子核与吸收原子核处于不同的化学环境,它们具有不同的 s 电子波函数,因而 s 电子与核电荷的库仑作用引起的基态与激发态能级的变化也不同,从而辐射与吸收具有不同的跃迁能量. 它们之间的差异表现为穆斯堡尔谱位置的移动,称为同质异能位移或化学位移[见图 9(b)].

原子核电四极矩与非均匀电场的作用使激发态超精细能级位移,从而影响 ME 谱的位置. 由于穆斯堡尔效应是基态与激发态之间的跃迁,电四极矩效应总会影响谱的位置,因此用 ME 谱研究核处的非均匀电场是比 NMR 有效得多的工具. 非均匀电场是与晶体结构的不完整性相联系的,研究核的四极矩效应可以提供关于离子排列,缺陷、掺杂等晶体结构方面的信息.

穆斯堡尔谱线的相对强度依赖于局部磁场及非均匀电场相对于 γ 射线传播方向的取向. 在磁偶极作用占主导的情况下,可以忽略电四极相互作用对谱线与角度间关系的影响. 这时, $\Delta m = \pm 1$ 的跃迁具有 $(1 + \cos^2 \theta)$ 的角度关系,而 $\Delta m = 0$ 的跃迁则按 $\sin^2 \theta$ 而变化 (θ 为超精细场与 γ 射线传播方向的夹角). 我们可以根据谱线的相对强度确定超精细场的方向,从而推定自旋方向. 如果在所研究的样品中,电场梯度大、晶体对称性低、内场小,那么谱线相对强度与角度间关系是相当复杂的,必须根据普遍的公式进行计算. 利用这种方法确定自旋的取向需要测量谱线相对强度与被研究的单晶体取向之间的关系. 但在实际情况中往往难以获得任意取向的样品. 因此,近年来发展了极化的 γ 射线谱仪,它对于研究磁有序材料,

特别是有序化类型、自旋的取向具有独特的意义。

3. 测量方法

(1) 核磁共振谱仪

核磁共振谱仪有两种类型。一种是连续波核磁共振谱仪(图 11)。即在样品上加射频激励磁场,在一定频率范围内连续扫描。若给样品加外恒磁场,则这恒磁场与射频场相互垂直。如果固定射频场的频率,使恒磁场扫描也可以得到同样的结果。

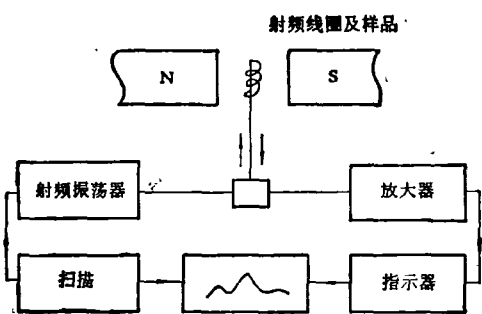


图 11 连续波核磁共振谱仪简图

另一种是脉冲核磁共振谱仪(图 12)。它是用一个序列脉冲射频场激励样品,观察其自由感应衰减(FID)或自旋回波(spin-echo)信号。由于磁场 H (包括外磁场和超精细场)的存在,达到热平衡时,核磁化强度平行于该磁场。此时,在垂直于 H 方向上加一频率等于核磁共振频率的射频脉冲场 H_1 [图 13(a)],其宽度为 δt 。为了处理这个问题,我们考虑一个 x, y 轴以角速度 ω 绕 z 轴转动的旋转坐标系 $x'y'z$ [图 13(a)]。在这个坐标系中,射频脉冲场 H_1 相当于加在 x' 方向的脉冲场。核磁化强度 M 在 H_1

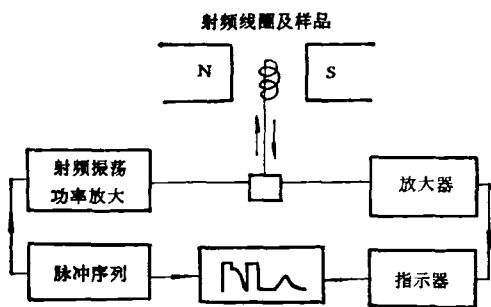


图 12 脉冲核磁共振谱仪简图

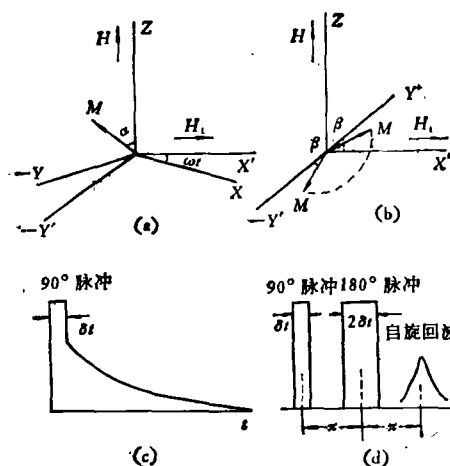


图 13

(a) 旋转坐标; (b) 180° 脉冲的作用; (c) 90° 脉冲及自由感应衰减; (d) $90^\circ-\tau-180^\circ$ 脉冲及自旋回波

作用下绕 H_1 进动,它在脉冲通过的时间 δt 内转过的角度为 $\alpha = \gamma H_1 \delta t$ 。若选择 H_1 及 δt ,使 $\alpha = 90^\circ$ (上述脉冲称为 90° 脉冲,则脉冲过后, M 沿 $-y'$ 方向。这时在线圈中感应出正弦信号。但是,由于自旋-自旋弛豫过程,总的核磁矩不断减小,实际上得到的是按指数规律衰减的信号[图 13(c)]。这就是所谓的自由感应衰减(FID)。根据FID,可以定出自旋-自旋弛豫时间 T_2 ,也可以通过傅里叶变换

$$F(\omega) = \int f(t) e^{-i\omega t} dt$$

获得从连续谱仪直接得到的共振谱线 $F(\omega)$ 。

如果要得到自旋回波,可以在 90° 脉冲结束后,经过时间 τ 再加持续为 $2\delta t$ 的 180° 脉冲。由于在样品内磁场 H 是不均匀的,不同晶位上各核磁矩绕 H 进动速率也不同。在 90° 脉冲结束后,各核磁矩绕 H 的进动逐渐失去同步,而在 $x'y'$ 面上,绕 $-y'$ 轴展开成扇面。在 180° 脉冲作用下,各核磁矩绕 H_1 进动转过 180° 。与 $-y'$ 轴夹角为 β 的核磁矩转过 180° ,与 y' 轴成 β 角[图 13(b)]。在 180° 脉冲作用后经过时间 τ ,各核磁矩又重新沿 y' 轴取向而与 β 无关。因此,在 y' 方向出现合磁化强度。这时在线圈中感应出一个信号,这就是自旋回波信号[图 13(d)]。由 $90^\circ-\tau-180^\circ$ 脉冲序列产生的自旋回

波的强度与 τ 及自旋-自旋弛豫时间 T_2 有关。因此观察作为 τ 函数的自旋回波信号，可以测量 T_2 。用其他脉冲序列(如 $180^\circ-\tau-90^\circ-\tau'-180^\circ$ 序列)，可以测量自旋-晶格弛豫时间 T_1 。

傅里叶变换脉冲谱仪可以给出与连续谱仪相同的共振谱线。但是，便于研究样品中核自旋的弛豫机构是脉冲谱仪的主要特点。此外，在效率、分辨本领和信号噪音比等方面，脉冲谱仪也大大优于连续谱仪，因此，近年来得到了日益广泛的应用和迅速的发展，成为固体物理、化学和生物学等领域中一个重要的研究手段。

(2) 穆斯堡尔谱仪

原则上，吸收同种原子核放射出的 γ 射线可以获得穆斯堡尔跃迁。然而在实际情况中(主要是在液体及气体中)发现这种设想并不能实现，原因是原子核在发射及吸收 γ 量子时，发生核反冲，使得 γ 量子的能量有部分损失，小于激发态与基态之间的能级差，因而不能被基态原子核吸收。

核反冲是怎样产生的呢？若激发态原子核发射 γ 量子之前是静止的，动量为零，在发射 γ 量子后，由于遵守动量守恒定律，体系动量仍应为零。但由于发射出的 γ 量子具有动量，因而原子核获得了与此大小相等方向相反的反冲动量以及一个与之相对应的反冲能量 E_{nr} 。由于体系同时要遵守能量守恒定律，因而发射的 γ 量子的能量不是 ΔE ，而是 $\Delta E - E_{nr}$ 。在吸收 γ 量子时，吸收核也要获得反冲动量及反冲能量。因此，发生能级差为 ΔE 的跃迁需要入射 γ 量子的能量为 $\Delta E + E_{nr}$ 。但实际上入射的 γ 量子能量仅为 $\Delta E - E_{nr}$ ，因此，不能吸收这种 γ 量子，产生能级跃迁。如果将发射和吸收 γ 射线的原子核嵌入晶格中，由于晶格中原子间的强相互作用，发射或吸收 γ 量子时产生的反冲传递到整个晶体。因为整个晶体的质量很大，与反冲动量相联系的反冲能量很小，可以忽略不计，因而吸收和发射时， γ 量子的能量没有损失，同种原子核之间的 γ 射线的发射和吸收可能发生。

目前已观察到产生穆斯堡尔效应的元素有

四十多种，同位素七十多种。常用的穆斯堡尔同位素有 ^{57}Fe ， ^{119}Sn ， ^{123}Sb ， ^{149}Sm ， ^{151}Eu ， ^{161}Dy 等，对于研究磁性材料， ^{57}Fe 具有特殊的重要性。

穆斯堡尔谱仪主要由 γ 射线源(穆斯堡尔源)、吸收体(被研究的样品)以及探测系统三部分组成，装置原理见图 14。

用于研究含铁物质的 γ 射线源是放射性同位素 ^{57}Co ，它的半衰期为 270 天。 ^{57}Co 原子核俘获一个 K 电子，蜕变为处于高能态的 ^{57}Fe 核。 ^{57}Fe 能放射能量为 14.4 keV 的软 γ 射线而跃迁至基态。

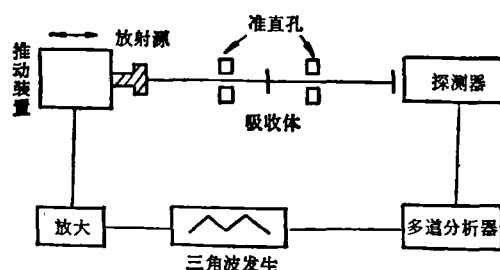


图 14 穆斯堡尔谱仪方框图

为了获得穆斯堡尔共振吸收谱线，必须使放射源发射的 γ 量子的能量具有一定带宽，能覆盖所有的穆斯堡尔谱线。为了达到这一目的，使放射源对于吸收体做相对往复运动。由于多普勒效应，产生能量位移

$$\Delta E_D = E_0 \frac{v}{c}$$

其中 $E_0 = 14.4\text{keV}$ ， v 为放射源相对于吸收体的运动速度， c 为光速。如放射源相对于吸收体作等加速往复运动，相当于放射源在一定范围内进行速度扫描，亦即放射的 γ 量子在以 E_0 为中心的相应范围内进行能量扫描。这个能量范围包括穆斯堡尔效应的所有谱线。通常，放射源用三角波发生器驱动，以实现三角速度变化的往复运动。对于 ^{57}Fe 的情况，最大速度大约为 $10-15\text{mm/s}$ 。

吸收体一般为被研究的样品。在自然界中同位素 ^{57}Fe 占铁的各种同位素的 2.19%。因此，凡含有 Fe 的材料都可做为吸收体进行研究。吸收体的厚度对谱线的强度及线型有直接的影

响,太薄则谱线强度太弱,但线型近似于洛仑兹曲线;若厚度太大,由于饱和效应会使谱线加宽,使之难以拟合。一般厚度的情况下,分析谱线时厚度的影响是不可忽略的。

探测系统由 γ 射线探头(正比计数器或闪烁计数器)及多道分析器组成。当放射源发射的 γ 量子能量恰好等于吸收体中基态 ^{57}Fe 的跃迁能量时, γ 量子被吸收。反之,当发射的 γ 量子能量与吸收体中基态 ^{57}Fe 的跃迁能量不等时, γ 量子不被吸收,而穿过吸收体到达探测器上,转换成电脉冲,用多道分析器记录。多道分析器与放射源的运动同步,按速度(即按能量)将接收的 γ 量子分类进行计数,这样就得到了穆斯堡尔谱线[图9(e)]。它的横坐标是速度轴,即能量轴,纵坐标是单位时间透过的 γ 量子数。

根据所获得的穆斯堡尔谱,可以求出超精细场、同质异能位移和四极矩效应产生的能移等参数,从而进一步推定离子分布、磁矩大小和磁有序化的类型等微观结构情况。

参 考 文 献

- [1] 周文生,磁性测量原理,计量出版社,(将出版)。
- [2] R. Carey and E. D. Isaac, *Magnetic Domains and Techniques for Their Observation*, The English University Press, London, (1966).
- [3] 後藤公美、小島浩, 固体物理, **8**(1973), 550; 601.
- [4] R. L. Smith, *J. Phys. E*, **13** (1980), 620.
- [5] C. A. Fowler and E. M. Fryer, *Phys. Rev.*, **94** (1954), 52.
- [6] J. C. Suis, *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-8** (1972), 95.
- [7] M. S. Cohen, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 1149.
- [8] D. J. Fathers, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **20** (1973), 535.
- [9] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Oxford University Press, Clarendon, (1975).
- [10] D. Feldmann, *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-7** (1971), 61.
- [11] U. Gonser, *Mössbauer Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, (1975).
- [12] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, (1978).
- [13] T. C. Farrar and E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR Introduction to Theory and Methods*, Academic Press, New York, (1971).

(上接第 732 页)

参 考 文 献

- [1] 张广云等,物理, **4**(1975), 296.
- [2] D. R. Mseal, *Ind. Diam. Rev.*, **38** (1978), 130.
- [3] G. S. Bowen et al., *Proc. Int. Ind. Diam. Conf.*, (1974), 169.
- [4] J. E. Field, *The Properties of Diamond*, Academic Press London, (1979).
- [5] M. Ino et al., *Electronic Lett.*, **15**(1979), 2.
- [6] 张克从,晶体生长,科学出版社,(1981)。
- [7] J. C. Dymont et al., *Appl. Phys. Lett.*, **11** (1967), 292.
- [8] V. A. Laplev et al., *Sov. Phys. Dokl.*, **21** (1976), 298.
- [9] S. F. Kozlov, *IEEE NS* **24** (1977), 240.
- [10] A. C. Carter, *Ind. Diam. Rev.*, **7** (1977), 239.
- [11] F. K. Bampton, *Ind. Diam. Rev.*, **2** (1976), 55.