

穆斯堡尔谱学在极低温下的应用

夏元复

(南京大学物理系)

穆斯堡尔谱学是一门新兴的边缘学科。由于它具有极高的能量分辨本领，因此成为物质微观结构分析的有力手段^[1]。在固体物理、化学、生物学、地质学、冶金学乃至考古学、环境科学中都有重要应用。随着温度的降低，穆斯堡尔分数增大，因而它特别适用于研究低温物性；穆斯堡尔温度计还是超低温温度测量的有力手段。本文着重介绍穆斯堡尔谱学在极低温下的应用。

一、穆斯堡尔温度计

当原子核所在处存在超精细场时，核能级可能分裂成一系列亚能级。例如，¹⁹⁷Au 的自旋 $I = \frac{3}{2}$ 的基态能级，在磁场中由于塞曼效应而发生能级分裂，亚能级的磁量子数 m_i 分别为 $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$ 和 $-3/2$ (图 1)，能量本征值 $E_m = -g\mu_N H m_i$ ，相邻亚能级间距 $\Delta E_m = -g\mu_N H$ ，自旋为 I 的核能级总的磁分裂距为

$$\Delta E_{m,i} = 2g\mu_N IH = 2\mu H,$$

式中 μ 是核态的磁距，而各个亚能级的布居满足玻耳兹曼分布，即

$$P(m_i) = \frac{\exp[-m_i \Delta E_m / k_B T]}{\sum_{m_i} \exp[-m_i \Delta E_m / k_B T]} \\ = \frac{\exp[m_i g \mu_N H / k_B T]}{\sum_{m_i} \exp[m_i g \mu_N H / k_B T]},$$

由此可见，在极低温时，如果热能 $k_B T$ 低到与总的超精细分裂距同数量级时，也就是

$$k_B T \sim 2\mu H$$

时，各个亚能级的布居不再相等。如图 1 所示，将 ¹⁹⁷Au 核置于金属铁基体中，那么在 ¹⁹⁷Au 位置上，超精细内场 $H_i = -1.28 \times 10^6 \text{Oe}$ ，引起总的基态分裂相当于 14mK。如果样品温度是在这个数量级，那么， $m_i = +\frac{3}{2}$ 亚能级的布

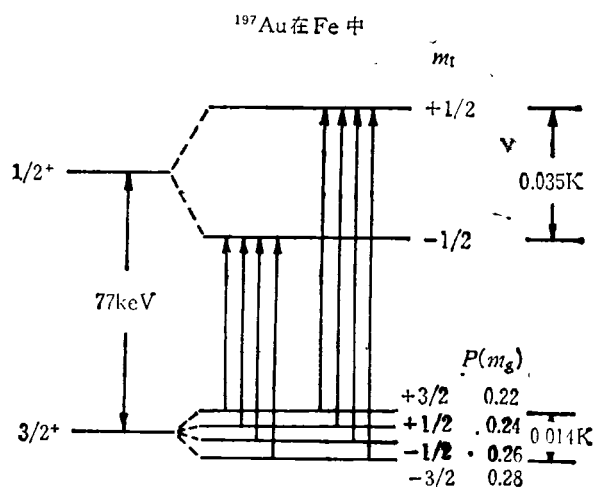


图 1 磁场中 ¹⁹⁷Au 的超精细跃迁^[2]

居少于 $m_1 = -\frac{3}{2}$ 亚能级, 也就是说, 基态 ^{197}Au 原子核处于极化状态^[2]。

同理, 电四极相互作用也会引起原子核的极化。这时相互作用能量为

$$eV_{zz}Q \frac{[3m_1^2 - I(I+1)]}{[4I(2I-1)]},$$

分裂为 $m_1 = \pm\frac{1}{2}$ 和 $m_1 = \pm\frac{3}{2}$ 两个能级,

分裂大小为

$$\Delta E_Q = \frac{3}{2} eV_{zz}Q \frac{1}{I(2I-1)}.$$

由于通常 ΔE_Q 较小, 因此要观察到此时超精细能级的布居变化必需温度更低。

在穆斯堡尔实验中, 每条亚谱线相应于由 m_g 亚能级至 m_c 亚能级的跃迁, 那么相对吸收 A 为

$$A(m_g \rightarrow m_c) \propto P(m_g)C(m_g, m_c),$$

$P(m_g)$ 是基态亚能级的布居, 而 $C(m_g, m_c)$ 是经过归一的 Clebsch-Gordan 系数的平方值。也就是说, 在极低温下, 相对吸收大小 A 直接与吸

收体温度有关。

对于纯的磁偶极相互作用, 超精细能级位置完全取决于 m_1 , 注意

$$C(m_g, m_c) = C(-m_g, -m_c),$$

因此由基态出发的穆斯堡尔强度

$$\begin{aligned} R &= \frac{A(+m_g \rightarrow +m_c)}{A(-m_g \rightarrow -m_c)} \\ &= \frac{P(+m_g)}{P(-m_g)} \\ &= \exp\left[\frac{-2m_g\Delta E_m}{k_B T}\right]. \end{aligned}$$

由谱线裂距直接测得 ΔE_m , 因此根据谱线强度比 R 可以定出绝对温度 T 。

表 1 列出一些用于穆斯堡尔效应吸收体温度计的吸收体材料的性质。可以看到, 对大多数适用同位素, 极化效应温度一般在 1—600mK 范围内。这种温度计的测量精度主要取决于谱线强度的测量精度。因此必须作较长时间的测量以减小统计误差。但是, 穆斯堡尔吸收体温度计的测量读数还依赖于吸收体有效厚度 (图

表 1 用于穆斯堡尔吸收体温度计的一些吸收体材料的性质^[4]

同位素	跃迁能量 (keV)	基态磁矩 (核磁子)	吸收体材料	超精细场 (kOe)	分裂因子 $\frac{2\mu_g H}{k_B}$ (K)	谱线形状
Np-237	59.6	+2.70	NpAl ₃	3150	0.621	能分辨
Dy-161	25.7	-0.472	金属 Dy	7100	0.240	能分辨
Yb-171	66.7	+0.493	YbCl ₃ · 6H ₂ O	2980	0.107	能分辨
Sb-121	37.2	+3.359	MnSb	353	0.087	复杂
Fu-151	21.6	+3.463	FuS	332	0.084	复杂
Ir-193	73.0	+0.159	1%Ir 在 Fe 中	1495	0.017	部分能分辨
Sn-119	23.9	-1.046	Sn 二氧化物	210	0.016	能分辨
Au-197	77.3	+0.146	1%Au 在 Fe 中	1280	0.013	部分能分辨
Fe-57	14.4	+0.090	FeF ₃	620	0.004	能分辨

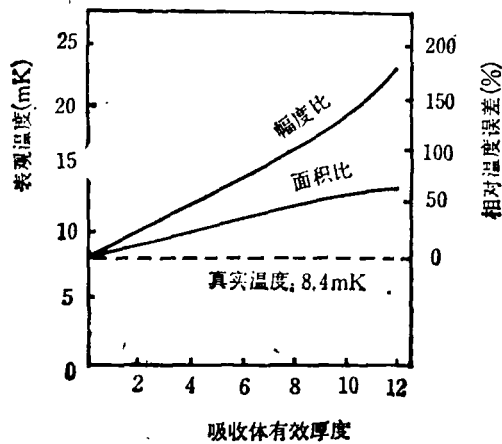


图2 吸收体厚度对穆斯堡尔温度计的影响
[吸收体为8.4mK时的Fe₂O₃,由最外二谱线面积比(或幅度比)得出表观温度^[21]]

2),从而限制了它的应用。

如果我们利用在极低温下非单线放射源中原子核的极化,而吸收体为单线吸收体,这样制成的穆斯堡尔放射源温度计,就可以避免由于吸收体有效厚度变化而引起的误差。例如,Au-197的母核是Pt-197,其衰变网图如图3所示。由于超精细场H的存在,¹⁹⁷Pt的 $I = \frac{1}{2}$ 基态也分裂为两个亚能级,经 β 衰变到达¹⁹⁷Au穆斯堡尔激发态($I_c = \frac{1}{2}$)。激发态到基态的跃迁强度决定于

$$A(m_c \rightarrow m_g) \propto P(m_c) C(m_c, m_g),$$

其中

$$P(m_c) = \sum_{m_p} P(m_p) W(m_p, m_c).$$

此式表明,子核中 m_c 亚能级的布居与母核中 m_p 亚能级的布居有关,其中 $W(m_p, m_c)$ 是相应 β 跃迁几率。而 $P(m_p)$ 也与温度有关,

$$P(m_p) = \frac{\exp[-m_p \Delta E_p / k_B T]}{\sum_{m_p} \exp[-m_p \Delta E_p / k_B T]}.$$

因此能级间隔 $\Delta E_p = -\frac{\mu_p H_p}{I_p}$ 决定了极化情况,其中 μ_p , I_p 和 H_p 分别是母核的磁距、自

旋和原子核处的磁场;但是 ΔE_p 又受母核周围环境影响。而穆斯堡尔谱给出的是子核的超精细相互作用信息,不能直接同时确定 ΔE_p ,因此必须另用实验确定 ΔE_p 。通常是在一个已知温度下进行校验。

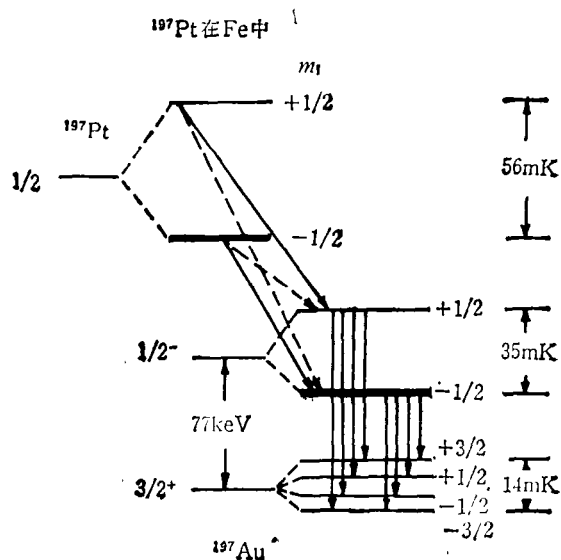


图3 ¹⁹⁷Pt的衰变网图(在超低温和存在外场的情况下)虚线表示 β 跃迁相应矢量矩阵元,图上以超精细能级宽度来表示其布居^[21]

穆斯堡尔放射源温度计的另一个问题是,必须知道 β 跃迁几率 $W(m_p, m_c)$ 。但是,由核物理可以知道,只有对于容许型 β 跃迁($\Delta I = 0, \pm 1$,宇称不变),可以知道此值。很巧的是,⁵⁷Co衰变到⁵⁷Fe正好是通过容许型 β 跃迁。而象¹⁹⁷Pt的 β 跃迁,包括宇称改变的组分,就不宜用作穆斯堡尔放射源温度计。除此

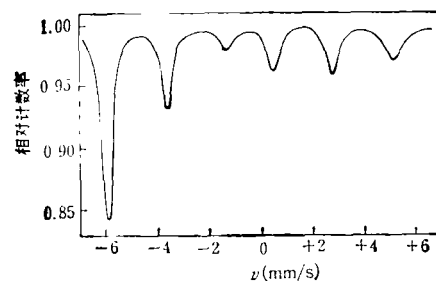


图4 ⁵⁷Co穆斯堡尔放射源温度计,用以铁为基体的⁵⁷Co源,源强3mCi,测量温度为+10mK^[21]

而外,实验装置必须妥善设计,以防止放射性自加热现象。

这两种温度计测温时间都要长达小时量级。

由以上讨论可见,穆斯堡尔温度计在1—200mK 范围内适用于温度校准,但目前尚不能成为温度测量的通用方法。对穆斯堡尔温度计的详细描述可见文献[2]。

二、在极低温下用穆斯堡尔效应测量引力红移

按照广义相对论,光量子离开星球表面时,其频率将逐渐降低。因此,在引力场较弱处观测来自引力场较强处的谱线,将看到波长向长波方向移动,故称红移。这红移是很小的,太阳光由太阳表面传到地球,红移仅约为 2×10^{-6} 。白矮星质量大,半径小,因而红移较大,其天文观测值与广义相对论预计初步符合,但精度不高。

从穆斯堡尔效应一开始发现,人们就注意到其共振谱线极为狭窄,促使人们用它去检验广义相对论。光量子的频率与引力势之间具有线性关系。根据爱因斯坦等效原理,在地球表面附近光子通过的相距 l 的二点上,观察到的相对频率移动为

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{gl}{c^2} \cos\phi,$$

式中 ϕ 是光子传播方向与重力加速度 g 的方向的夹角。

1960年, Pound 和 Rebka 用穆斯堡尔效应首次在地球上直接验证了光波在重力场中的波长变化^[3]。实验是在哈佛杰佛逊物理实验室的一座 22.6m 高的塔内进行的。如果将上式用 $l = H = 22.6\text{m}$, $\phi = 0$ 代入,则得

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\nu}{\nu} &\doteq 1.107 \times 10^{-16} H(\text{m}) \\ &\doteq 2.5 \times 10^{-15}. \end{aligned}$$

将放射源置于塔顶,吸收体和探测器置于塔底,预计相对红移为 2.5×10^{-15} , 而将实验中源和

物理

探测器的位置再颠倒并对比这两个结果,净效应应为二倍。实验中重要的是排除其它也会引起频移的效应,尤其是温度能移。源和吸收体只要有 1°C 温差,就会掩盖重力红移。实验用 ^{57}Fe 进行,所得结果与理论一致,

$$\frac{\Delta\nu_{\text{exp}}}{\Delta\nu_{\text{theo}}} = 1.05 \pm 0.10.$$

五年后又将精度提高到 1% ^[4]。

$^{57}\text{Fe}14.4\text{keV}$ 穆斯堡尔共振谱线理想线宽 0.194mm/s , Q 值为 10^{12} ; 而 $^{67}\text{Zn}93.5\text{keV}$ 穆斯堡尔共振谱线理想线宽仅 $0.32\mu\text{m/s}$, Q 值达 10^{15} 。因此,用 ^{67}Zn 在低温下进行引力红移测量可以将精度大大提高。

1981年, Katila 和 Riski 实现了这样的测量^[5]。由于使用高分辨穆斯堡尔同位素 ^{67}Zn , 源和吸收体间距仅 1m 。 ^{67}Zn 在室温乃至液氮温度下都观测不到穆斯堡尔效应,因此实验在 4.2K 下进行。结果为

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = a_0 + a_1 \cos\phi,$$

其中 $a_0 = (1 \pm 4) \times 10^{-18}$, $a_1 = (1.13 \pm 0.05) \times 10^{-16}$ 。而理论值为

$$a_0 = 0, \quad a_1 = \frac{gl}{c^2} = 1.107 \times 10^{-16}.$$

实验首次测得引力红移与方向角 ϕ 的关系(图5)。所得结果与理论符合得很好。

引力红移是广义相对论的三个可由实验检

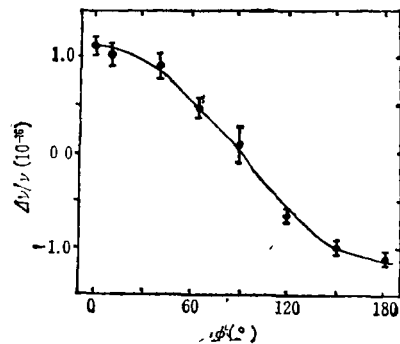


图5 引力红移与方向角的关系
(曲线来自爱因斯坦等效原理理论计算^[5])

验的结论之一。其余两个是光线在引力场中的弯曲,以及水星近日点的进动。以上工作被认为是物理学基本规律的重要验证。

三、极低温下的物性研究

在以下三个温度范围内的低温穆斯堡尔研究方法存在着差别:

(1) 77—330K。采用液氮作为致冷剂,低温样品室较为简单。

(2) 4.2—77K。采用液氮作为致冷剂。由于液氮的汽化热很低,低温样品室必须尽量减少漏热,以减小液氮耗量,并要尽可能回收液氮。

比 4.2K 更低些的温度,可以采用抽取氦的方法,或者采用 ^3He 低温装置。

(3) 1K 以下的超低温。最常用的是 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 稀释致冷法。绝热去磁致冷由于难以连续制冷,而穆斯堡尔实验所需的数据积累时间又需要在 1 小时左右或者更长,因而限制了它的应用。

以下通过一些例子着重介绍 1K 以下的物性研究:

(1) 穆斯堡尔谱学在超导研究的二个方面作出了重要贡献^[6]: 一是研究电子与声子相互作用,这种相互作用表现在电阻率对温度的依赖关系,从而确定 T_c 。在穆斯堡尔谱学中,这种相互作用耦合常数正比于 $\frac{\ln f(T)}{\delta(T)}$, 其中

$f(T)$ 是无反冲分数, $\delta(T)$ 是温度能移^[7,8]。二是研究在三元超导材料中超导性与磁有序共存^[9]。用穆斯堡尔谱学测量超精细相互作用,包括测量稀土自旋和传导电子自旋间的交换相互作用,解释临界场增强的机理,研究磁有序的性质等等。

(2) 研究具有低转变温度的材料,特别是居里点或奈尔点低于 1K 的材料。例如文献 [10] 研究了 EuSO_4 , EuF_2 , EuCl_2 等铕的离子性化合物,测出了它们的磁转变温度(均在 1K 附近)及饱和磁超精场强。

(3) 研究弛豫效应。例如铁明矾 (FAS, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 是研究弛豫现象的传统材料,在 1K 以上温度的弛豫现象已研究得很多,并明确其磁有序温度低于 1K。吴健雄教授所领导的小组曾于 1978 年用 $^3\text{He}-^4\text{He}$ 稀释致冷机配合穆斯堡尔谱仪首次研究 FAS 在 1K

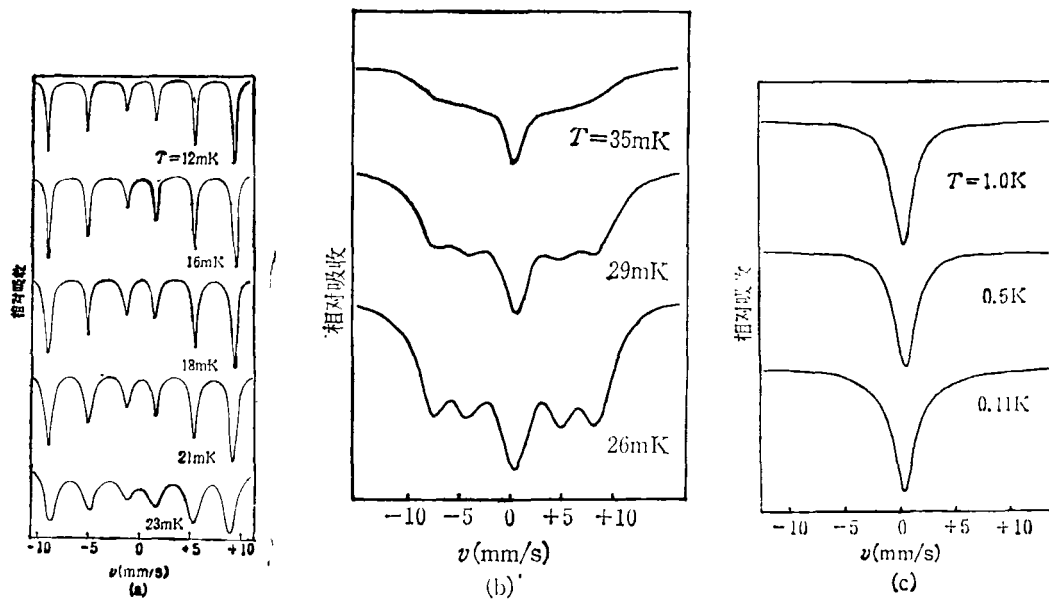


图 6 12mK—1K 温度范围内 FAS 的穆斯堡尔谱
 $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}; H = 0]$

以下的磁特性^[10]。实验结果之一如图6所示。在没有外磁场时,当 $T > 0.1\text{K}$, 为单一宽谱线。随着温度降低,谱线加宽,当 $T \sim 20\text{mK}$ 时,明显呈现六线谱。由此他们得出弛豫模型,并求出其内场的变化关系:

$$H(T) = AH(0) \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta$$

得出 $T_N = 26\text{mK}$, $\beta = 0.024$, $AH(0) = 580\text{kG}$ 。

(4) 在超低温下通过放射源的冷却测量母核的超精细相互作用。在穆斯堡尔放射源温度计中曾介绍过,穆斯堡尔源所发射的超精细谱线强度

$$A(m_c \rightarrow m_g) \propto P(m_c)C(m_c, m_p),$$

其中

$$P(m_c) = \sum_{m_p} P(m_p)W(m_p, m_c),$$

它取决于 $P(m_p)$, 即取决于母核的极化。如果知道放射源的谱线强度比 R , 就可以利用它作为穆斯堡尔效应放射源温度计。但另一方面,如果已知温度,就可以根据极化来确定能级分裂

$\frac{\mu_p H_p}{I_p}$, 从而求得作用在母核上的超精细场 H_p 。

随着低温技术和穆斯堡尔谱学技术的发展,超低温条件下的穆斯堡尔研究前途是很广阔的。

参 考 文 献

- [1] R. L. Mössbauer, *Z. Physik*, **151** (1958), 124.
- [2] G. M. Kalvius, T. E. Katila, O. V. Lounasmaa, *Mössbauer Effect Methodology*, **5**(1970), 231.
- [3] R. V. Pound, G. A. Rebka, *Phys. Rev. Lett.*, **4** (1960), 397.
- [4] R. V. Pound, J. L. Snider, *Phys. Rev. B*, **140** (1965), 788.
- [5] T. Katila K. J. Riski, *Phys. Lett.*, **83A** (1981), 51.
- [6] G. K. Shenoy et al. Proc. Intern. conf. on Mössbauer Effect, Jaipur, India, (1982), 82.
- [7] C. W. Kimball et al, *Mössbauer Effect Methodology* **9**(1974), 93.
- [8] C. W. Kimball et al., *J. Physique*, **40**(1979), C2-671.
- [9] B. D. Dunlap and G. K. Shenoy, *Hyperfine Interaction* **10** (1981), 903.
- [10] J. L. Groves et al., *Phys. Rev. B*, **18**(1978), 4635.

(上接第42页)

璃,稀土金属与后过渡金属玻璃,还是过渡金属与类金属合金玻璃都是如此。由于异类原子间具有强相互作用是它们形成合金玻璃的必要条件,因而在合金玻璃中会出现异配位的化学短程有序化就不难理解了。

金属玻璃结构中化学有序的主要表现是最近邻原子间距离偏离原子半径之和,而最近邻配位数偏离按统计分布算出的值。这些表现的根源是对金属结合一定程度的偏离。由于合金

玻璃化学成分和浓度的不同,有的发生部分离子结合化,有的部分共价结合化,但无论如何,金属玻璃中占统治地位的结合力依然是金属键,否则就不成其为金属玻璃了。

参 考 文 献

- [1] 李德修,物理, **11**(1982), 739.
- [2] 黄胜涛,武汉大学自然科学学报, No. 3(1984), 27.
- [3] F. Haydu, *Phys. Stat. Solid. (a)*, **61** (1980), 141.

(上接第47页)

- Liq. Cryst.*, **39**(1977), 127.
 [17] T. Uchida, *JEE*, **20-193** (1983), 20.

- [18] 田代美三, 鹿野满, 昭 58-118619(1983).
- [19] Shirji Morozumi, Kouichi Oguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **94**(1983), 43.