

文章编号: 1007-4627(2012)03-0266-06

同步辐射穆斯堡尔谱学

王世旭, 肖仁政, 陈义龙, 付德君

(武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 同步辐射穆斯堡尔谱自从 1985 年取得突破后, 经历了 20 多年的长足发展, 已经成为穆斯堡尔谱学的一个成熟的分支。目前同步辐射穆斯堡尔谱学由两个部分构成: 基于相干核共振散射机制的时域穆斯堡尔谱学和基于非相干非弹性核共振散射机制的 X 射线谱学。第三代同步加速器的出现促进了时域穆斯堡尔谱学的发展, 测量得到穆斯堡尔激发态寿命 τ 期间衰变计数率与时间的关系, 观测到一些有趣的现象。同步辐射穆斯堡尔谱既能做常规透射谱学研究, 测量各种超精细相互作用及 f_{LM} , δ_{SOD} 等穆斯堡尔参数, 也能利用非弹性核共振散射测量固体的声子谱, 并且也能测出 f_{LM} 和 δ_{SOD} 及力常数等, 时域谱和非相干谱的测量精度都高于常规穆斯堡尔谱。

关键词: 同步辐射穆斯堡尔谱; 时域穆斯堡尔谱; 核共振非弹性 X 射线散射

中图分类号: O571.5 **文献标志码:** A

1 引言

早在 20 世纪 70 年代就提出了用同步辐射作穆斯堡尔源, 但是, 直到第三代同步辐射加速器出现, 才取得突破性进展, 获得了能带宽度为 10^{-8} eV 的辐射^[1], 成为同步辐射作穆斯堡尔谱学的起点。

同步辐射的优点很多, 但有一个缺点: 单色性较差。要把同步辐射单色到穆斯堡尔激发态的自然宽度(对于 ^{57}Fe , 14.4 keV 的 $\epsilon_n = 4.7 \times 10^{-9}$ eV), 难度很大。然而, 同步辐射具有极窄的脉冲宽度(< 100 ps), 这唤起人们利用这一性质重新拾起早年的 time filtering(时间过滤)研究, 逐渐发展成一个独立的研究领域——时域穆斯堡尔谱学。在这种情况下, 同步辐射只需要单色到 meV 或 μeV 的宽度就够了, 其单色的难度大为下降。meV 宽度的能量正好覆盖固体中声子的能量。正是利用这样的同步辐射束, 通过非相干非弹性核共振散射测得了 $\alpha\text{-Fe}$ 的声子谱, 即态密度 $g(\omega)$ ^[2]。这是多么激动人心的成就! 事实上穆斯堡尔效应发现的第 3 年就提出测量固体中原子振动性质的可能性, 由于技术上的困难, 直到今天, 基于共振吸收的透射式穆斯堡尔谱学仍无法实现对 $g(\omega)$ 的测定。

同步辐射穆斯堡尔谱同样可用于测量超精细相互作用和其它参量(如 f_{LM} 和 δ_{SOD} 等), 其精度高于常规方法, 是穆斯堡尔谱学的重要发展。

2 同步辐射穆斯堡尔源

同步辐射具有优异的性质^[3]: 高强度和高准直及脉冲式的极化源, 这从表 1 可以清楚看出^[4]。唯一的缺点是单色性差。如果利用 Bragg 反射将其单色化到 ^{57}Co 源的水平, 则只有百万分之一的同步辐射可用作穆斯堡尔源, 可见用同步辐射作透射式穆斯堡尔谱是不合适的。

表 1 近代同步辐射源与 ^{57}Co 源(100 mCi)的对比

物理量	同步辐射	^{57}Co 放射源
谱通量/($\text{s}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$)	3×10^{12}	2.5×10^{10}
亮度/($\text{s}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$)	1×10^{22}	2.5×10^{13}
谱通量密度/($\text{s}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)	5×10^{12}	2×10^5
谱通量(聚焦型)/($\text{s}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$)	2×10^{16}	—
焦斑尺寸/ μm^2	6×6	—
偏振特性	线偏振或圆偏振	非偏振
能量范围/eV	$\approx 8 \times 10^{-5}$	$\approx 1 \times 10^{-4}$
典型束斑/ mm^2	0.4×2	10×10

收稿日期: 2011-09-28; 修改日期: 2011-11-11

基金项目: 科技部国际科技合作项目(2010DFA02010, 2011DFR50580)

作者简介: 王世旭(1984—), 男, 湖北十堰人, 博士研究生, 从事核技术应用研究; E-mail: wsxhappy163@163.com

通信作者: 付德君, E-mail: djfu@whu.edu.cn

由于同步辐射的束流脉冲宽度已减小到 100 ps 以下, 这样的窄辐射脉冲作用于穆斯堡尔系统, 可以认为是完全的相干激发, 能够观测随后的相干散射。脉冲周期可在 2 ns~4 μ s 之间改变, 适应不同类型的穆斯堡尔核。这样的同步辐射脉冲非常适用于时域穆斯堡尔谱研究。目前同步辐射穆斯堡尔源按能带宽度分为 meV 和 μ eV 两种。

3 时域穆斯堡尔谱学

时域穆斯堡尔谱学以测量 γ 光子计数率与时间的关系为主要特征, 最初采用延迟符合技术, 在 ^{57}Fe 穆斯堡尔激发态的寿命 τ_0 期间测量吸收体衰变的 14.4 keV 光子数与时间的关系(时间谱), 如图 1 所示。可以看出, 时间谱的计数率完全偏离 e^{-t/τ_0} 的下降规律, 起初迅速下降, 其速率比 e^{-t/τ_0} 对应的速率快很多, 这就是所谓 time filtering 现象, 现正名为 Speed-up of initial decay。

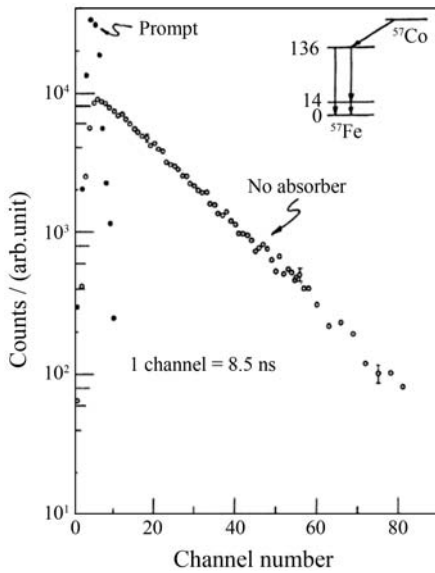


图 1 穆斯堡尔激发态寿命期间(0~85 ns)测得的有吸收体时的瞬间衰变曲线和无吸收体时的指数衰变 e^{-t/τ_0} 。

对于厚吸收体($t_a > 1$), 要研究它放出的共振辐射, 除共振吸收外, 必须考虑共振散射和色散过程。一个重要的过程是存在 γ 辐射的干涉和衍射现象。时域穆斯堡尔谱的物理基础就是 γ 辐射的相干共振散射。这种散射可用经典电磁波理论进行计算, 得到的结果与实验结果符合得很好^[5]。利用同步辐射时, 时域谱的理论由 Hannon 等^[6]给出。时域谱的测量分为两种不同的方法^[7-9], 一种是探测入射方

向的光子, 称为核前向散射(nuclear forward scattering, 简称 NFS); 另一种是探测经 Bragg 反射后的光子, 称为核 Bragg 散射(nuclear Bragg scattering, 简称 NBS)。

3.1 起始衰变

NFS 谱形的表达式为

$$I_{\text{NFS}}(t \geq 0) \sim e^{-\tau} \left(\frac{t_a}{2\tau_0} \right)^2 \left[\frac{J_1(\sqrt{t_a \tau})}{t_a \tau} \right]^2. \quad (1)$$

当 $t \rightarrow 0$ 时, 上式变为

$$I_{\text{NFS}}(t) \sim t_a \exp \left[-\tau \left(1 + \frac{t_a}{4} \right) \Omega \right], \quad (2)$$

式中: $t_a = n_a \sigma_a f d$, $\tau = t/\tau_0$; n_a 是单位质量的样品所含穆斯堡尔核数目; σ_0 为最大共振吸收截面; 而 f 为无反冲因子, d 为样品厚度, τ_0 是 ^{57}Fe 激发态的平均寿命, J_1 为 Bessel 函数。图 2 给出了 $^{57}\text{Fe}/\text{Sc}/^{56}\text{Fe}/\text{Sc}$ 核的 Bragg 散射谱及其拟合结果。表明, 瞬间衰变对应的寿命为 4 ns, 且激发态最初的衰变具有很高的速率。

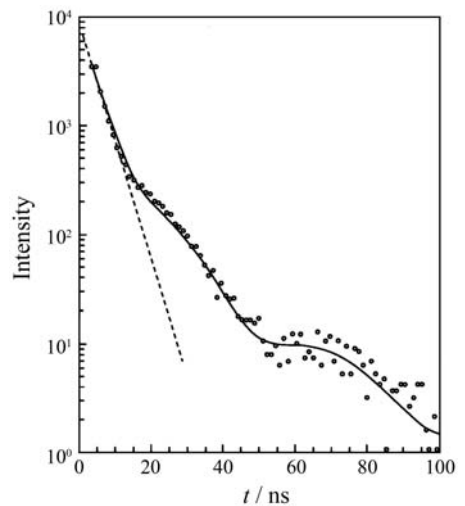


图 2 层状样品 $^{57}\text{Fe}/\text{Sc}/^{56}\text{Fe}/\text{Sc}$ 核的 Bragg 散射谱 实线为理论拟合, 短虚线表明瞬间衰变对应于 4 ns 的寿命。

3.2 动力学拍和量子拍

在普通的时间谱中, 一般只测到最初瞬间的衰变, 即在 Bessel 函数 J_1 的第一个零之前。如果把测量时间加长, 使得 J_1 有好几次通过零点的机会, 则时间谱就会因 $|J_1|^2$ 引起一种摆铃图形的调制, 这种调制称为动力学拍(Dynamical beat, 简称 DB), 其周期是不固定的, 随 t 而增大, 随 t_a 增大而减

小^[10]。图 3 给出了 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 样品的时间谱, 几个样品的差别来自于有效厚度 t_a 的不同, 分别对应着 140, 275 和 408。随着有效厚度的增加, 拍频增大, 这种时间谱中拍的存在是很明显的。

另一方面, 在声波和无线电波的“拍”中, 无需考虑任何量子效应, 而 X 射线、 γ 光子产生的“拍”总是与量子效应相联系的。例如, 样品中穆斯堡尔核 ^{57}Fe 处在电场梯度中, 同步辐射脉冲可以将这些基态核几乎同时激发到 $E_1 (I = \pm 1/2)$ 和 $E_2 (I = \pm 3/2)$ 的能级。二者近激时产生的两个 γ 射线是相干的, 会产生“拍”, 称为量子拍(Quantum beat, 简称 QB)^[11]。

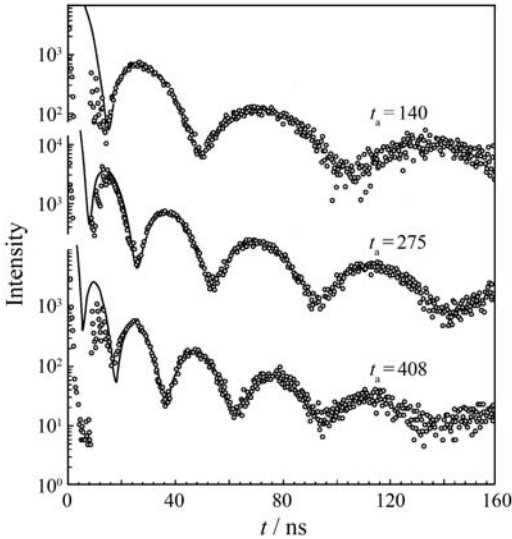


图 3 不同有效厚度 t_a 样品 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的时间谱

此时, NFS 的表达式(1)变为

$$I_{\text{NFS}}(t \geq 0) \sim e^{-\tau} \left(\frac{t_a}{2\tau_0} \right)^2 \left[\frac{J_1(\sqrt{t_a\tau})}{t_a\tau} \right]^2 \cos^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right), \quad (3)$$

式中, $\Omega = (E_2 - E_1)/\hbar$ 。

如果以上两种性质的“拍”同时存在, 那么谱形可能变得很复杂, 但是量子拍的频率一般很高, 且固定不变, 所以二者常常可以分辨出来。

为测得纯的 DB, 必须选取没有超精细电场或磁场的单峰样品; 而要得到纯的 QB, 就只能在 J_1 的第一个零点之前测谱, 且选择偏小的 t_a 值, 对于图 3 的 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 样品, 宜选择 $t_a < 20$ 。

如果有磁超精细场存在, 就有多于两个以上的跃迁发生, 各种能量的退激发辐射都是相干的, 时

域谱将进一步复杂化^[12-13]。例如, 为了简化谱形, 给 FeBO_3 或 $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 样品外加一弱磁场, 使之只有 $\Delta m = \pm 1$ 的 4 个跃迁发生, 其 NBS 谱形近似表达为

$$I_{\text{NBS}}(t) \sim e^{-\tau} \left| \sin \left[\frac{1}{2} \Omega_m(1, 6)t \right] - \frac{1}{3} e^{-i\Delta/2\hbar} \sin \left[\frac{1}{2} \Omega_m(3, 4)t \right] \right|^2, \quad (4)$$

式中第一项是主要的, 拍的频率最高。

图 4 给出了 FeBO_3 的测量结果。图中给出的周期约为 8 ns, 由此得 $B_{\text{eff}} = (33.36 \pm 0.02) \text{ T}$ 。这样求得 B_{eff} 的精度应当是较高的, 因为它不是从 1~2 个周期得到的, 在 8~110 ns 之间有 8 个拍分辨得很清晰。式(4)中 $\Delta = \frac{1}{2} eQV_{\text{ZZ}}$, 是考虑可能由四极分裂引起的。从以上的讨论可知, 时域穆斯堡尔谱可用来测量电、磁超精细场的大小。

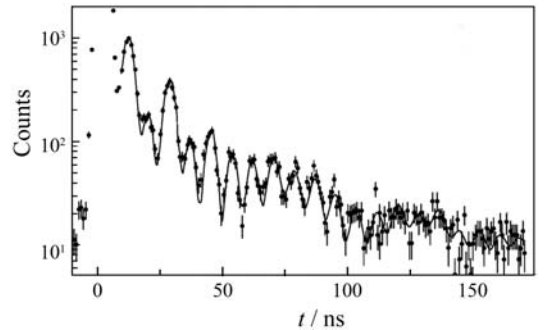


图 4 $^{57}\text{FeBO}_3$ 的 Bragg 散射谱

3.3 无反冲分数 f_{LM} 的测量

式(1)指出, NFS 谱形是 $t_a(n_a\sigma_0fd)$ 的函数, 它可以变为

$$I(t, f_{\text{LM}}) \propto e^{-t/\tau_0} f_{\text{LM}} J_1^2(c\sqrt{f_{\text{LM}}t}), \quad (5)$$

式中 c 是一个常数, 拟合实验谱就可以求得 f_{LM} , 表 2 列出了各种温度下的 f_{LM} 。

表 2 在 9.7~1048 K 温区从 ^{57}Fe 膜的 NFS 谱得到的无反冲分数

温度/K	f	$f/f_{9.7\text{K}}$
9.7	0.890 ± 0.020	1
50	0.886 ± 0.020	0.996 ± 0.003
100	0.868 ± 0.019	0.976 ± 0.003

150	0.850 ± 0.019	0.955 ± 0.003
200	0.823 ± 0.018	0.925 ± 0.003
250	0.796 ± 0.018	0.895 ± 0.003
298	0.771 ± 0.017	0.866 ± 0.003
348	0.739 ± 0.016	0.831 ± 0.003
513	0.649 ± 0.015	0.730 ± 0.003
693	0.526 ± 0.014	0.591 ± 0.004
773	0.492 ± 0.012	0.553 ± 0.002
873	0.430 ± 0.010	0.483 ± 0.002
973	0.359 ± 0.010	0.403 ± 0.003
1 008	0.336 ± 0.012	0.377 ± 0.006
1 023	0.316 ± 0.012	0.335 ± 0.006
1 031	0.298 ± 0.009	0.335 ± 0.004
1 033	0.286 ± 0.008	0.322 ± 0.003
1 042	0.295 ± 0.010	0.332 ± 0.005
1 048	0.285 ± 0.008	0.321 ± 0.003

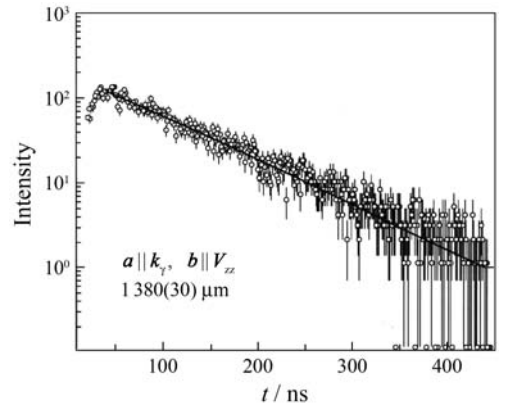


图 5 $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 单晶体的 NFS 谱

另一个例子是单晶样品 $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ，其厚度较薄，时间窗口开在 J_1 的第一个零点之前^[14]，如图 5 所示。用式(2)拟合实验谱，得到沿 a 和 b 两个方向的无反冲分数： $f_{\text{LM}}^{(a)} = 0.122 \pm 0.010$ ， $f_{\text{LM}}^{(b)} = 0.206 \pm 0.010$ 。

以上两个例子说明， f_{LM} 主要决定 $J_1 = 0$ 的位置，即动态的“周期”，这不是利用谱线强度(峰高或峰面积)，而是利用谱线形状的一种绝对测量 f_{LM} 分数的精确方法。在常规的透射式穆斯堡尔方法中，饱和效应的存在降低了无反冲分数的测量精度。

4 时域谱和能域谱的主要差异

这里说的能域谱就是常规的透射谱，它的基础是共振吸收，从样品中透射出来的光子数按能量展开，即通常的能谱。能谱是多种能量辐射的非相干叠加，或者说透射谱反映单个原子核被共振吸收后的非相干过程。相反，时域谱是测辐射的计数率与时间的函数，属于共振散射，时间谱是散射后各种能量辐射的相干叠加，这是二者根本的差异。直观上，二者谱形的差异如图 6 所示^[15]。同步辐射穆斯堡尔谱给出的信息要丰富得多，特别是厚靶样品，其双重峰出现明显的分裂，在 NFS 中呈现清晰的叠加拍(combined Q-D beat)，而在薄样品中，观察到相当清晰的单量子拍。

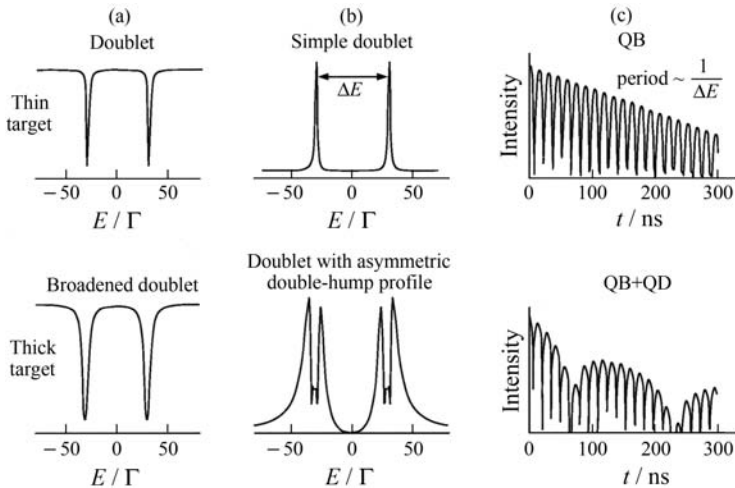


图 6 厚、薄两种吸收体双线四极分裂共振情况

(a)是常规透射谱，(b)是同步辐射散射谱，(c)是 NFS 的时间谱。

5 核共振非弹性 X 射线散射

核共振非相干散射的理论是由 Singwi 等^[16] 以及 Vasscher^[17] 建立的, 他们指出, 通过穆斯堡尔效应可能得到固体中穆斯堡尔核的振动性质(声子谱)。然而由于技术上的困难, 例如透射谱仪的振动子无法达到声子能量的范围($\sim \text{meV}$), 所以用普通的穆斯堡尔谱学方法一直未能测得声子谱。

带宽为 $\sim \text{meV}$ 的同步辐射, 正好可以用来测定固体的动力学性质^[18]。对于 ^{57}Fe , 非相干共振吸收后产生内转换的几率较大, 由此伴随而生 6.4 keV 的 K-荧光光子。这种光子是非相干的, 在 4π 立体角内辐射出来。实验中采用两个探测器, 一个紧靠近样品, 用来测 K-荧光光子; 另一个探测器在束流方向, 离样品很远, 探测 K-荧光光子的几率很低, 记录的仍是 NFS 谱, 而且是一个尖锐的峰。这个峰的形状将作为高单色器的设备函数(instrumental function), 而峰位就是穆斯堡尔激发态的能量 $E_0 = 14.413 \text{ keV}$ 。

实验上, 借助单色器将入射能量调到大约为 $E = E_0 - 60 \text{ meV}$ (后者为声子能量的量级), 然后逐步增大入射能量, 在 $E < 0$ 区域内, 入射的同步辐射靠合适的声子湮没得到一个附加能量才能引起核共振吸收; 同样, 当 $E > 0$ 时, 将一部分能量用于产生声子, 剩余部分刚好能引起共振吸收。声子谱即为声子态密度(density of states, 简称 DOS), 以 $g(\omega)$ 表示。

声子湮没的几率正比于声子占有数 $\langle n_s \rangle$; 声子产生的几率正比于 $\langle n_s + 1 \rangle$ 。这就是说, 入射的同步辐射从某一模中吸收能量, 使其声子数减少; 它损失的能量用于激发另一些模的声子。K-荧光光子数量将是声子 DOS 的直接量度。

正是利用上述方法人们第一次测得了 $\alpha\text{-Fe}$ 的 $g(\omega)$ ^[22]。测得的谱形中部一般有一个强峰, 是入射的同步辐射对 ^{57}Fe 激发态宽度扫描(卷积)通过无反冲共振散射形成的, 在数据处理中要删除掉。经过数据处理后的 DOS 如图 7 所示。图中的实线是中子散射的测量结果, 二者相符甚好^[18]。

应当指出, 与中子非弹性散射不同, 这里多了一个共振过程。理论上, 可使能量的测量精度接近穆斯堡尔激发态的自然宽度($\sim \text{neV}$)。中子散射的能量分析器也就不再需要了, 声子 DOS 的测量精度自然就比较高。换言之, 穆斯堡尔效应在这里提供了一个高精度的能量基准。

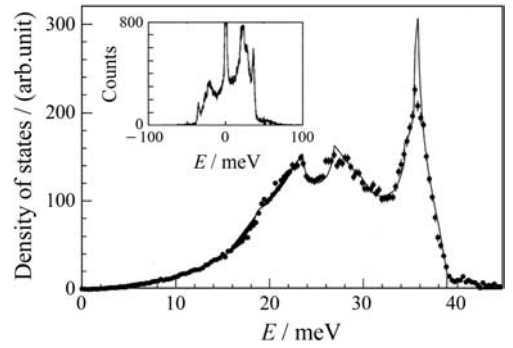


图 7 $\alpha\text{-Fe}$ 的 $g(\omega)$

内插图是 NRIXS 测得的原始数据, 圆点是处理后的实验点, 实线是中子散射测得的数据。

核共振非弹性 X 射线散射(NRIXS)法唯一的缺点是同位素的限制。然而, 人们利用这个“弱点”作出了几项其他方法无法完成的研究工作, 举两个例子如下:

(1) 当前, 用第一性原理可算出化合物中各种元素的振动谱 $g_p(\omega)$, 然后求出整个晶体的 $g(\omega)$ 。例如 CuFeS_4 , $g_{\text{LM}}(\omega)$ 可先用上述方法算出, 对比 NRIXS 实验得到的结果。如果相符, 说明理论和实验的两种方法都正确, 反之就要寻找不符的原因。

(2) Mannheim 杂质原子模型, 它根据完整晶体的 DOS 算出其中某个杂质原子的 DOS。然而这个模型一直缺乏直接的实验证实。利用 NRIXS 方法可以证明这个近似模型是可用的。图 8 是一个具体的结果^[19], 给出了含 Fe 量为 0.017 at. % 的 Al 样品实验测得的 Fe 的态密度, 计算结果基本相符。

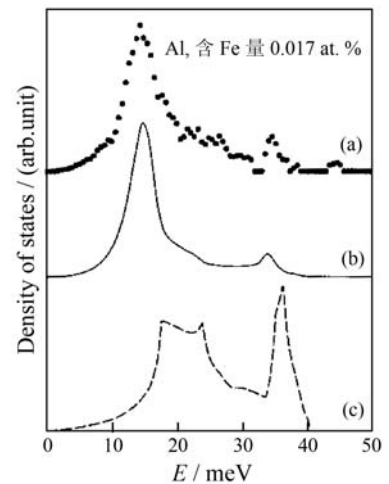


图 8 含 Fe 的 Al 态密度

(a) 用 NRIXS 法测得的 Al 中 ^{57}Fe 的 $g_{\text{Fe}}(\omega)$, (b) 计算得到的 Al 中 Fe 原子的 $g_{\text{Fe}}(\omega)$, (c) $g_{\text{Al}}(\omega)$ 。

6 结论

同步辐射穆斯堡尔谱是常规穆斯堡尔谱学的极为重要的发展, 实现了高压、高温、极低温、样品中含穆斯堡尔核很低等极端条件下的测量, 以及精度要求极高的测量, 许多工作是常规穆斯堡尔谱不可能完成的, 具有不可替代的性质。但同步辐射穆斯堡尔谱也存在一些局限性, 如实验费用昂贵, 世界上只有少数几个实验室能做此类工作。上海光源的建成为我国同步辐射的应用基础研究提供了基本的实验条件, 而目前铁基超导等新兴材料科学需要用穆斯堡尔谱进行声子结构等研究, 如建一条专用束线, 对相关领域的研究将起到良好的推动作用。

参考文献 (References):

- [1] GERDAU E, RUFFER R, WINKLER H, *et al.* Phys Rev Lett, 1985, **54**: 835.
- [2] Seto M, Yoda Y, Kikuta S, *et al.* Phys Rev Lett, 1995, **74**: 3828.
- [3] CHEN Y L, YANG D P. Mossbauer Effect in Lattice Dynamics. Weinhein(Gemany): Wiley-VCH, 2007: 253–298.
- [4] STURHAHN W. J Phys: Condens Matt, 2004, **16**: S497.
- [5] LYNCH F J, HOLLAND R E, HAMERMESH M. Phys

- Rev, 1960, **120**: 513.
- [6] HANNON J P, TRAMMELL G T. Hyperfine Interact, 1999, **123–124**: 127.
- [7] COUSSEMENT R, COTTENIER S, and Labbe C. Phys Rev B, 1996, **54**: 16003.
- [8] RUFFER R, RUTERS H D, GERDAU E, *et al.* Hyperfine Interact, 1999, **123–124**: 405.
- [9] DEÁK L, BOTTYÁN L, CALLENS R, *et al.* Hyperfine Interact 2006, **167**: 709.
- [10] VAN BURCK U. Hyperfine Interact, 1999, **123–124**: 483.
- [11] VAN BURCK U, SIDDON D P, HASTINGS J B, *et al.* Phys Rev B, 1992, **46**: 6027.
- [12] RUFFER R, GERDAU E, GROTE M, *et al.* Nucl Instr and Meth A, 1991, **303**: 495.
- [13] KAWAUCHI T, FUKUTANI K, MATSUMOTO M, *et al.* Phys Rev B, 2011, **84**: 020415
- [14] GRUNSTEUDEL H, RUSANOV V, WINKLER H, *et al.* Hyperfine Interact, 1999, **122**: 345.
- [15] SMIRNOV G. Hyperfine Interact, 1999, **123–124**: 31.
- [16] SINGWI K S, SJOLANDER A. Phys Rev, 1960, **120**: 1093.
- [17] VESSCHER W M. Ann Phys, 1960, **9**: 194.
- [18] TOELLNER T S, HU M Y, STURHAHN W, *et al.* Appl Phys Lett, 1997, **71**: 2112.
- [19] SETO M, YODA Y, IZUMI K, *et al.* Phys Rev B, 2000, **61**: 11420.

Synchrotron Mössbauer Spectroscopy

WANG Shi-xu, XIAO Ren-zheng, FU De-jun, CHEN Yi-long

(School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The idea of using synchrotron radiation as a Mössbauer source experienced a breakthrough in 1985, followed by steady development for more than 20 years. Synchrotron Mössbauer spectroscopy consists of two areas. The first one is the so called time domain Mössbauer spectroscopy based on coherent nuclear resonant scattering which permits determination of hyperfine interactions and other Mössbauer parameters such as f_{LM} and δ_{SOD} . The other is incoherent nuclear resonant inelastic X-ray scattering, which provides vibration information of atoms in a solid, i. e., the phonon density of states. All the experiments have better accuracy than that obtained in conventional Mössbauer spectroscopy.

Key words: synchrotron Mössbauer spectroscopy; time domain Mössbauer spectroscopy; nuclear resonant inelastic X-ray scattering

Received date: 28 Sep. 2011; **Revised date:** 11 Nov. 2011

Foundation item: International Cooperation Program of the Ministry of Science and Technology of China (2010DFA02010, 2011DFR50580)

Corresponding author: FU De-jun, E-mail: djfu@whu.edu.cn