

穆斯堡尔效应的一些应用

陈晓曦

(中国科学院近代物理研究所)

摘要: 穆斯堡尔效应已发展成为一个新兴的边缘科学,是很多学科基础研究的有力手段。本文主要介绍了穆斯堡尔效应在一些领域中的应用概况。

一、引言

1957年,西德物理学家穆斯堡尔(Rudolf L. Mössbauer)发现了一个新的物理效应——无反冲核的 γ 射线共振发射和共振吸收现象。不久并以他的姓氏命名了这个效应。

早期,利用穆斯堡尔效应(ME),成功地验证了广义相对论所预言的重力场谱线红移和狭义相对论所预言的横向多普勒效应,并成功地测定了铁磁介质中原子核所在处的磁场,沟通了核物理与固体物理之间的联系。之后,又利用它测定了一批核数据。这些工作不仅意义重大,并且初步显示出了穆斯堡尔效应的成功。穆斯堡尔效应具有极高的能量分辨率,测量方法简单,便于实地动态研究,能研究组元复杂物质中特定元素的性能等特点。当今,大量的实验与理论研究工作不断涌现,穆斯堡尔效应已发展成为一个新兴的边缘科学,称之为穆斯堡尔谱学(M.S.)。作为一种有效的研究方法,它已进入到物理学、化学、冶金学、地质学、材料科学、表面科学、生物学、考古学等领域。目前,世界上有70多个国家、500多个实验室,从事穆斯堡尔谱学工作。国内有上百个单位,近百台谱仪开展了穆斯堡尔谱学的应用研究,专业人员有260多人,已成为一支世界各国中最多的队伍。

二、穆斯堡尔谱

至今,已观察到的有46种元素,91个穆斯堡尔同位素,112个穆斯堡尔跃迁可用于穆斯堡尔谱系中。

测量源通过吸收体后的 γ 射线透射率随多普勒速度能量变化的关系曲线,可得到透射穆斯堡尔谱。测量共振吸收后,散射体再发射的X射线或内转换电子或 γ 射线与调制能量的关系曲线,可得到散射穆斯堡尔谱。由于谱线的移动和分裂,可得到穆斯堡尔参数,它主要来自原子核外环境间的超精细相互作用。表1列举了穆斯堡尔参数在各个科学领域中反映的信息。

表1 穆斯堡尔参数与应用领域的联系

穆斯堡尔参数	应用领域					
	核物理	固体物理	化学	冶金	生物分析	
化学位移	核半径变化	电子结构	价态和价键性质	电子结构	价态变化	
磁超精细劈裂	核	磁结构、磁性离子的电子结构	磁性离子的电子组态	晶体结构有序无序转变、沉淀相鉴定	配位体的相形	用已知指纹谱进行化学或相分析、表面分析、缺陷或损伤分析、测量微粒线度等
电四极矩劈裂	矩	电子组态	配位体坐标和键轨道			
无反冲因子		声子谱	各向异性	力常数和非谐束缚	自由或束缚态的络合物	

三、穆斯堡尔效应的应用

1. 穆斯堡尔效应在相对论和核物理中的应用

在引言中已提到利用穆斯堡尔效应,在实验室里成功地验证了广义相对论所预言的重力场谱线红移和狭义相对论所预言的横向多普勒效应。还测量了以下核参数:激发态寿命,原子核的电四极矩,原子核的 g 因子和核磁矩,激发态——基态核的半径变化。

2. 穆斯堡尔效应在磁学中的应用

(1) 确定磁有序温度(居里点和奈耳点)。利用穆斯堡尔效应测量原子核内磁场随温度的变化,能确定磁有序温度。这种测量方法不需要外加磁场,比磁学方法优越。测量方法有三种:①在材料处于磁有序态时,测内磁场 H_i 的大小随温度的变化。假定磁化强度与 H_i 成正比,外推到 $H_i=0$,可定出磁有序温度。②对较厚的吸收体,可测量总的吸收面积与温度的关系。由于饱和效应,在磁转变温度下,将观察到关系曲线的突变。③测量在顺磁态下,某一条共振吸收强度的关系,到达磁有序温度时,由于出现内磁场,吸收强度将急剧减小。 ScFeO_3 的磁转变温度,用磁系测量方法得到的是一个近似 35K 的不肯定结果,而穆斯堡尔效应确定为 $39 \pm 2\text{K}$ 。

(2) 确定磁有序类型。对一多晶材料加一磁场 (20 — 25 kOe),观察超精细跃迁强度的变化,能研究材料中耦合的一般性质,即是铁磁性、亚铁磁性,或是反铁磁性。

(3) 相分析。根据穆斯堡尔观察到的超精细参数,不但可以鉴定固体中物相,而且还可以估算出物相的含量。它虽然不如 X 射线衍射法那样普遍,但有时却具有更高的灵敏度。在我们所研究的不同热处理条件下的 $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_{7.4}$ 合金的一例中,在铸态、烧结、等温、分级四种样品中都测到了八套铁

磁性六线亚谱和一个零速附近的顺磁双峰。它们分别是 Fe—Co 相,自由 Fe, 2:17 相中 Fe 原子四种不等效晶位,1:5 相中 Fe 原子两种不等效晶位和 Fe—Zr 顺磁相。并且算出了各相的含量。由这些信息对热处理工艺进行了评价。

(4) 相变研究。材料因某种诱导(如温态改变、离子辐照、机械加工等)发生相变时,其物理性质、微观结构都会发生显著改变,穆斯堡尔参数也有不连续的变化。反过来利用穆斯堡尔效应也可研究相变,确定相变点。

由温度引起相变的例子,如六方结构的硫化镍,会以一级的相变形式从低温的反铁磁性转变为高温的顺磁性。转变温度 T_i 对成分偏离化学计量很敏感。对 $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$,若 $\delta=0$,则 $T_i=260\text{K}$;而 $\delta=0.04$ 时,则没有转变,在 $T>T_i$ 时,不但磁有序消失,而且导电性从低温的半金属转变为金属。磁化率在 T_i 也有不连续的变化。

由离子辐照引起相变的例子,是我们用 54MeV 碳离子辐照 316L 不锈钢的研究。通过穆斯堡尔谱的分析,得到的结论是:总剂量为 $3.3 \times 10^{16} \text{C}^{6+}/\text{cm}^2$,能量为 MeV 的碳离子辐照 316L 不锈钢,在最大损伤截面处附近会诱导 $\gamma(\text{fcc})-\alpha(\text{bcc})$ 相变。用这种方法,观察与研究热核反应第一壁材料奥氏体不锈钢的辐照后的相变,国外不少作者也曾得出过相类似的结论。

(5) 确定晶位分布。含有晶体学上不等效阳离子晶位的材料,其磁性常常与晶位有关。

在 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ 中,当 $x=0.0, 0.13, 1.0$ 时,相应的 $H_i=30.2, 28.8, 24.9\text{T}$ (300K),表明随 Co 含量增加,超精细场减小,居里温度 T_c 上升。由穆斯堡尔参数变化分析,得到晶位分布。当 Co 含量增加时,晶位强度增大者表明 Fe 优先占居 $\text{Fe}(j_2), \text{Fe}(e)$ 位;反之,表明 Co 优先占居 $\text{Fe}(k_2), \text{Fe}(e)$ 位,并对物理性质的变化能做出解释。 $\text{Fe}(k_2)$ 与 $\text{Fe}(j_1)$ 位原子间距小于中等距离,使交换

作用为负,Co取代Fe(k_2)位上的Fe后,增加Co—Co,Co—Fe的正交换作用,减小Fe—Fe的负交换作用,致使居里温度提高。

(6)自旋再取向。从 $\Delta m=0$ 跃迁强度的变化,可以观察自旋再取向,并从它的相对强度估算出倾斜角的大小。已测得Nd₂Fe₄B的自旋再取向跃迁(SRT)温度 $T_{sc}=148K$ 。在 T_{sc} 以下,它的易磁化方向从C轴偏离到 (110°) 方向,在4.2K时,Fe磁矩方向倾斜 27° ,Nd磁矩方向倾斜 58° 。在低温下,平均Nd磁矩进一步偏离Fe自旋,认为是两种原子磁矩非线性耦合,这将导致Fe磁矩与整体磁化强度在倾斜角上的差别。

3. 在固体表面与微晶体中的应用

穆斯堡尔效应是研究固体表面性质的有力手段。这方面的研究分两大类。一类是研究位于固体表面的原子状态,包括表面原子振动、表面扩散、表面原子的电子状态、表面原子的磁性质、基本吸附过程与表面化合物化学和催化作用等。另一类是研究固体的界面对其内部原子性质的影响,包括声子谱的变化与小颗粒的原子振动性质和小颗粒的磁性质的变化——超顺磁性和局部化学反应等。

Keune等人研究了在多晶体Cu和Ag材料上真空沉积不同厚度铁薄膜的穆斯堡尔效应。当厚度 $d>30$ 埃时,显示出清楚的磁超精细度;当 $d\leq 18$ 埃时,观察到超顺磁性;厚度 $d\leq 10$ 埃时的薄膜,在4.2K的谱显示出有超精细场的分布存在,包含一个低内磁场和一个高内磁场的铁磁性组分。随着铁薄膜厚度的减小,铁原子的自旋取向,也由接近平行于薄膜平面而变到接近垂直于薄膜平面方向。

当组成固体的晶粒很小(每个晶粒中只包含几百个到几百万个原子)时,就有相当一部分原子位于或接近表面,并在晶粒的表面和内部产生缺陷,引起晶格的变化,使声子能级的分布发生改变,从而使微晶体与大颗粒

晶体的穆斯堡尔谱有所不同。

微晶体与大颗粒晶体的f分数是不同的,同质异能移也有所差别。在微晶体中的四极劈裂往往比大颗粒晶体的要大,且晶粒越小,四极劈裂越大。用穆斯堡尔效应观察微晶体的超顺磁性,是由微晶体的超精细场的小的弛豫时间造成的。

特征弛豫时间为 $t=\tau_0 \exp(KV/kT)$,K是各向异性常数,V是微晶粒的体积,kT是热能, $1/\tau_0$ 是不存在任何各向异性时的弛豫频率。若 $kT \gg KV$ 时,为超顺磁性结构; $kT \ll KV$ 时,则存在磁超精细结构; $kT \approx KV$ 时,将看到部分弛豫的超精细谱。从谱的形状可得到有关弛豫时间的信息。在一定条件下,从谱中单线与磁超精细结构面积之比与温度的关系,能得出晶粒大小的分布。

4. 在材料科学中的应用

材料科学是当代科学文明的三大支柱之一,是一门新的学科。它是物理学,晶体学,物理化学,热力学,固体物理,物理冶金等多学科相互交叉、相互渗透的一门边缘科学。M.S.在材料科学中的应用是十分广泛的。

(1)第三代稀土永磁。1983年11月8—11日,日本Sagawa在美国匹兹堡召开的第29届三M会议上公布了Nd₁₅B₈Fe₁₇(at%),引起了强烈的反响。目前研究方向:①探索磁能级更高的材料;②继续改善Nd—Fe—B磁体的磁温度特性;③改进或开拓新的生产工艺,以期降低成本。

M.S.对探讨它们的物相、磁性和微观结构及其关系,合金中原子磁矩的大小,添加元素的作用,原子占位情况、超精细磁场的大小及来源,磁相变、反磁化机理和自旋重新取向等问题,是广泛而有意义的研究内容。

(2)磁信息材料。在信息技术高度发达的当今世界,磁信息材料的重要意义,是不言而喻的。1983年,美国磁信息工业产值达到二千亿美元以上,超过了集成电路工业产值,表明今日社会已进入“磁技术革命”时代。信息处理离不开磁技术,信息贮存与磁技术

密切相关。磁粉记录磁介质至今仍是应用最为广泛的磁信息材料。

M.S. 测定记录和垂直磁记录介质的磁取向度有明显的成效。

(3) 非晶合金。1986年, C.C. Tsuei 第一个提出了非晶成果报告。它的问世是材料科学上的一次重大突破, 并成为凝聚态物理中研究最为活跃的一个领域。

原子分布的无规则(长程无序)和起伏特点, 造成它的结构分析和理论认识的困难。但也导致了许多优异的特性, 如极好的软磁性, 机械强度和韧性, 高的电阻率, 耐蚀性等兼而有之的性能。它在许多技术领域中已得到应用并展现出美妙的前景。

非晶合金理论上的清楚认识和工艺技术上的重大意义, 估计要到下世纪初才能揭晓。

迄今为止, M.S. 研究的材料多属于过渡族金属系统和稀土过渡族金属系统。使用的 M.S. 同位素有 ^{57}Fe , ^{161}Dy , ^{113}Sn , ^{151}Eu 和 ^{197}Au 等。M.S. 可给出它的原子结构、自旋取向、非晶态材料的分解和晶体化等方面重要信息。X 射线衍射仅能证明大于 20\AA 的范围是无序的, 而 M.S. 可敏感探知原子周围的短程原子。M.S. 可确切知道材料是否非晶态, 而 X 射线衍射技术不十分可靠。M.S. 还可研究非晶磁性材料的磁有序结构和磁有序化温度, 是能够得到非晶磁性超精细场分布的极少手段。近期还发表了利用射频崩塌效应, 直接确定铁磁性非晶材料中的四极分裂。

(4) 高 T_c 超导材料。1986年, 发现高转变温度超导材料 La—Ba—Ca—O 氧化物后, 掀起了研究高温超导材料的新热潮。超导态的转变温度, 目前已提高到 90K 以上, 但是阐明超导电性机理的理论仍不完善, 制备工艺仍在摸索, 研制新型超导材料仍靠机遇才能获得。

近年来发现某些超导材料的超导电性与磁有序共存, 猜测超导电性的起源可能涉及反铁磁性而不是声子。过去在磁研究中的常

用方法, 由于超导状态下的抗磁效应而不适用, M.S. 在此显示出了它的独特长处。

库柏对的吸引力, 是通过整个电子云与晶格离子耦合作用而产生。它的强弱取决于所有的电子云, 但对费米面附近的电子云状态密度 $N(O)$ 特别敏感。当电子的特征发生变化时, 决定超导转变温度 T_c 的两个主要参数: 电子—离子相互作用常数和晶格均方振动频率都将发生变化。M.S. 的 δ 、 ΔE_0 等参数可以得到穆斯堡尔原子的电子特性——即第一种结构。

由穆斯堡尔谱的面积求得无反冲因子 f , 再求德拜温度, 再推之晶格特性。M.S. 还可通过 f 因子研究晶格振动的各向异性, 以及 CaO 层中氧原子的占有率。这些将影响超导转变温度 T_c 和超导特性——即第二种结构。

超导材料具有磁特性, 用 M.S. 的磁超精细参数来研究磁结构——第三种结构, 其工作也不少。

(5) 贮氢合金。贮氢合金在低温高压下吸氢, 形成金属氢化物, 同时放热。在高温高压下放氢, 金属氢化物分解, 同时吸热。这是压力—氢浓变—温变的热力学过程, 并相关地产生多种功能, 成为一种以化学反应为基础的多功能材料。目前研究工作集中在: ① 继续研制吸氢量, 易于活化反应速变快, 价格低的新合金; ② 开拓新材料。

在非晶态的 Fe—Y 合金中, 富 Y 的充氢后, 双峰的 δ 、 ΔE_0 随充氢量线性增加。富 Fe 的充氢后, 居里点升高到室温, 充氢后放置若干时间, 再看超精细场的变化, 说明充氢的效果。

(6) 人工合成金属材料。由有机分子合成的具有优良电导性能的材料, 称为人工合成金属。穆斯堡尔谱学是一个灵敏的手段, 可给出关于它的化学式、结构性质、键强度的数据。通过德拜温度、无反冲分数来检验样品的品质。

5. 在矿物学中的应用

通过分析样品中铁的氧化态、电子组态、配位数,测定矿物中阳离子位置分布及有序、无序程度,测定 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 在各种矿物相中的含量比,以及它们在各种矿物晶体点阵位置上的占有数比,可以得到关于矿物学十分有用的信息。

在我们早期的研究工作中,将含有一定量的菱铁矿 FeCO_3 、镜铁矿 $\alpha\text{-FeCO}_3$ 和磁铁矿 Fe_3O_4 的铁矿石样品,在 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 及 900°C 六个温度下,分别经过还原焙烧、中性焙烧、氧化焙烧 40 分钟,然后分别测得室温下的穆斯堡尔谱。对谱进行分析和计算,给出了各含铁单矿物相的含铁百分比(某温度某气氛下各矿相的相对含量)。为黑色冶金选矿,选择焙烧温度给出了有力的指导。这不论从学术价值上还是强化组织工业生产上,都做出了可喜的贡献。

6. 在生物学、医学中的应用

(1) 在生命过程中,铁是特别重要的,它直接参与氧的运输和贮存(血红蛋白和肌红蛋白),电子运输(细胞色素和铁氧还蛋白),氢的新陈代谢(脱氢酶),过氧化物的利用(过氧化物酶)以及其它几种生命新陈代谢的运行。确切地说,在细菌世界里,没有铁就没有生命。铁存在于两种稳定的氧化态中(Fe(II) 、 Fe(III)),有时可能是 Fe(I) 和 Fe(IV) 。发生在不同的新陈代谢中,用 ^{57}Fe M.S. 可唯一得到来自样品中铁的任何信号。研究它们的超精细相互作用,能够决定生物的电子态——生物学中最基本最重要问题,并从中得到关于分子结构的信息。

在有机体中起着运输铁作用的化合物,被称作含铁色素。按照它们的作用被分为两类:含铁胺是生长因子,含铁抗菌素是抗菌素。两者对三价铁都有极高的亲合力,以保证有效的金属螯合作用。铁运输蛋白质(铁传递蛋白,伴白蛋白,乳铁蛋白)存在于鸟和哺乳动物中。它具有像含铁色素一样的性质,对三价铁有强的亲合力。可望穆斯堡尔效应

在对清除铁复合体的研究上,将洞察到它们的分子构造,并用来鉴定分子种类。

关于铁在生物学中的重要性和穆斯堡尔谱学的作用,在《生物铁的运输和贮存化合物》一文中,有详细介绍。

(2) 在生命的磁现象中,无机磁铁矿所构成的生物磁罗盘,对生物导向起着重要作用。这种磁铁矿不仅在细菌中存在,在蜜蜂、家鸽、海豚等动物身体中也能找到,穆斯堡尔谱学对此方面的研究也有不少工作。D. A. Kuterbach 等人,用穆斯堡尔谱学方法,对蜜蜂下腹部腹节周围的细胞带进行了研究,认为细胞质中所含的大量铁团粒中的主要组分是铁的含水氧化物。

已经证明,穆斯堡尔谱学对人的血和组织样品的测量也是十分可行。诊断病变,找出产生异物的来源,最后设法阻断产生异物的途径或排除异物以达到医治的目的。

① 脱氧血红蛋白 Hb 中铁为 Fe^{2+} , 高自旋 ($S=2$); 与氧结合成 HbO_2 , 铁为 Fe^{2+} , 低自旋 ($S=0$)。它是血液中的载氧体,出现在动脉血液中。在血液病患者中,血红蛋白可能变成高铁血红蛋白,铁为 Fe^{3+} , 低自旋 ($S=\frac{1}{2}$), 它们都是 ME 的特征谱。在早期诊断中,ME、顺磁共振、磁化率测量都可用上;但穆斯堡尔谱,不仅在证实早期的结论中起重要作用,而且还提供了更多信息,包括铁原子能级和波函数受蛋白质中配位体场和自旋——轨道耦合影响的定量数据。

② 在一些血液病、贫血病、疟疾患者中,都测到正常血液中不存在的含铁化合物。 β 型地中海贫血病是世界上分布最广的异常血红蛋白病,患者寿命 20 年。世界上每年死去的儿童十万人,致死原因是心肌中含铁过多。此病患者的红血球细胞的穆斯堡尔谱中除 Hb、 HbO_2 外,还有一种类似铁蛋白的第三组分,它的含量与 Hb 含量的比在 3—5% 间,正常人比应小于 1%。经去铁灵治疗,谱中的第三组分已大大消失,说明去铁灵已与铁螯合。

③ Johnson 对人肺肺尘物质进行了研究。对于含铁血黄素感染的病(危害煤矿工人健康的一种致命性疾病),穆斯堡尔吸收比正常人的肺要大一个数量级。Guest 用 M.S. 定量测定了赤铁矿工人肺中贮存的铁蛋白约占肺中总铁的 96 ~ 265%, 若过多, 则为肺尘埃沉着病并发症。

7. 在测量技术方面的应用

(1) 穆斯堡尔效应低温温度计。原子核的各个亚能级的布居, 满足玻耳兹曼分布:

$$P(m_i) = \frac{\exp\{-m_i g_N u_N H / kT\}}{\sum_{m_j} \exp\{-m_j g_N u_N H / kT\}}$$

对 ^{57}Fe 而言, 在室温时, $kT \gg m_i g_N H$, 劈裂的两个基态, $m = \pm 1/2$ 原子核数目在热平衡时是相等的, 向激发态发射谱线的相应的强度也是相等的。即 1 线 + 2 线 + 3 线 = 6 线 + 5 线 + 4 线。

在很低的温度下, $kT \sim m_i g_N u_N H$, 两基态的原子核数目在热平衡时不再相等, 且能级 $m = -1/2$ 的原子核数比 $m = 1/2$ 多。1 线 + 2 线 + 3 线 > 6 线 + 5 线 + 4 线。

在极低温下, 共振强度不对称性, 既是原子核相对数目的度量, 也是吸收体所处温度的度量。这就是穆斯堡尔效应低温温度计的原理。

(2) 穆斯堡尔效应测量听骨和耳膜的振动。把 1 平方毫米、1 克重、零点几毫居里的 ^{57}Co 扩散到铜中, 制成放射源粘到耳膜或听骨上, 测量其微小振动引起的多普勒能量移动对 γ 射线共振吸收的影响。在 10 埃的振动范围内, 测量灵敏度可超过 1%。这对临床诊断和研究听觉机构很有意义。

四、结束语

穆斯堡尔效应的发现已三十多年了, 现已发展成为一门新的技术——穆斯堡尔谱学。它是自然科学和技术领域中很多学科的有用工具。随着基础理论研究的进一步深入,

应用范围的进一步扩大, 新的实验手段不断出现, 人们对穆斯堡尔效应的认识将会不断深化, 并将产生难以预料的突破。

(本文为节选。全文见“穆斯堡尔效应的发现和它的应用”——《甘肃省核学会 1990 年学术年会》交流资料。)