

穆斯堡尔效应及其应用

王 朝 俊

(高能物理研究所)

引 言

物理学是一门实验科学,在其发展史上曾有过许多重大发现。已完成的出色的实验工作不仅开拓了物理学中的新领域或赋予本领域以新的深刻见解,而且在理论上具有深刻的意义,具有广泛的应用价值。穆斯堡尔效应则是兼有这两种意义的重大发现。1957 年鲁道尔夫·穆斯堡尔(Rudolf Mössbauer)的工作已被公认为 20 世纪物理学实验的里程碑之一。在其刚发现两三年内,穆斯堡尔效应的研究就达到了高潮。而更为重要的是,这种研究竟经久不衰,至今仍是一个十分活跃的研究领域。从验证引力红移这类具有重大理论意义的工作到固体物理、化学、生物学、冶金学、地质学甚至考古学这样广泛的应用领域。尤其值得注意的是,穆斯堡尔效应应用得最广泛的领域是在应用科学方面,而现在已经深入到工程技术领域。今天,几乎在所有研究物质微观结构的自然科学领域中都可以找到它的踪迹。这充分体现了穆斯堡尔本人在荣获 1961 年诺贝尔物理奖的演讲会上的预言:“物理学这一个年轻分支,尚处于萌芽时期,不仅在扩展已有知识的谱学应用方面,而且在对未知现象和效应的了解方面都将还会大有发展。”

目前世界上已有 70 多个国家的 500 多个实验室从事穆斯堡尔谱学研究工作。国内大约有上百个单位,近 100 台谱仪开展穆斯堡尔谱学方面的应用研究,从事穆斯堡尔谱学的工作者已是一支很大的队伍。中科院所属的许多研究所积极投入了这项研究工作,在全国穆斯堡尔谱学研究工作中起到举足轻重的作用。从 1981 年起每两年召开一次全国性穆斯堡尔谱学会议,应用研究领域涉及非晶、磁性材料、铁氧体、冶金和合金方面、化学、催化和生化方面、辐射损伤、腐蚀、考古以及其它方面。每年都有相当数量的论文发表,许多论文都有一定的创见和新结果。反映了我国穆斯堡尔谱学应用研究工作的急速进展。1985 年在比利时鲁文(Leuven)市举行的国际穆斯堡尔谱学会议,我国派了几位代表参加,带去十几篇论文受到与会者的重视和欢迎。

本文着重介绍近年来有关穆斯堡尔方法学和应用方面的最新进展。而对穆斯堡尔效应的基本原理和实验方法仅作简单描述,读者如有兴趣可参阅有关资料。

穆斯堡尔谱学

一、穆斯堡尔效应——无反冲 γ 共振的发现

共振现象是自然界普遍存在的现象。如力学中两个相同单摆的共振;声学中两个特征频

率相同的音叉的共振。在光学中, 如: NaCl 在酒精灯上燃烧发出的黄光, 即发出 Na-D 线, 当光线通过一个装有钠蒸汽的透明容器时, 部分 Na-D 线被钠蒸汽吸收, 在 Na-D 线处发现明显的吸收峰, 这就是光学中的共振吸收。从本质上来说, 可见光、紫外光、X 射线和 γ 射线都是处于不同波长范围的电磁辐射, 只是可见光、紫外光、X 射线常来自原子能级间的跃迁, 而 γ 射线常来自原子核能级间跃迁。早在 1929 年昆 (W. Kuhn) 就提出对 γ 射线, 也应该能作类似的共振吸收实验, 但在以后一系列实验均未得到理想的结果。其困难是, 我们日常生活中经常碰到的反冲现象, 譬如: 大炮发射炮弹时, 炮身会反冲; 在平静的河面上有二只小船, 当一个人从船甲跳到船乙的时候, 船甲就会由于反冲而向后运动, 而船乙则会得到能量向前运动。若用船甲代表静止原子核, 当它发射出一个 γ 光子时, 核本身也会受到反冲。同样, 静止的吸收核也会得到能量。发射的 γ 射线能量与吸收的 γ 射线能量可以相差 $2E_R$, 所以就不可能发生原子核之间的共振和吸收现象。 E_R 是原子核发射 γ 光子时, 由于反冲原子核带走了一部分反冲能量, 它也等于原子核吸收 γ 光子而得到的能量。怎样才能消除反冲能 E_R 的影响, 实现原子核之间的共振和吸收现象呢? 穆斯堡尔的伟大发现就在于成功的解决了这个问题。假如冬天河水结冰, 船就被冻在河中, 这时人再从船上往下跳, 小船就不会再往后移动, 这便消除了反冲能 E_R 的影响。基于这种考虑, 如果将发射核和吸收核嵌入固体的晶格中, 使它们牢固地受到晶格的束缚, 好比船在冻结的河里。原子核发射 γ 射线和吸收 γ 射线, 有一定的几率再也不能自由反冲, 这样大大减少了反冲能量 E_R , 从而有效地观测到无反冲的 γ 射线的共振吸收。这就是穆斯堡尔效应最简单的基本原理。

从原子核物理中, 我们已经知道, 衰变的核态(具有平均寿命 τ)不是能量严格的定态, 而是具有一个能量不确定性 Γ , 我们称之为原子核能级的自然宽度。 Γ 越大, 平均寿命越短, Γ 是由平均寿命 τ 和海森堡测不准关系式确定的:

$$\Gamma \cdot \tau = \hbar \quad (1)$$

这里 $\hbar = h/2\pi$, h 是普朗克常数。对原子核 γ 射线发射, 自然线宽很窄, 例如, 铁-57(^{57}Fe), 利用 (1) 式很容易计算 $\Gamma = 4.67 \times 10^{-9} \text{eV}$ 。根据能量和动量守恒定律, 可以证明, 当静止的和自由的原子核发射能量为 E_0 的 γ 射线时其反冲能 E_R 可以写成如下形式:

$$E_R = E_0^2 / 2Mc^2 \quad (2)$$

这里 E_0 是 ^{57}Fe 核第一激发态和基态的能量差, M 是原子核质量, c 是光速。将 ^{57}Fe 核的已知参数 E_0 、 M 代入 (2) 式, 即可得 $E_R = 1.95 \times 10^{-3} \text{eV}$, 它比核 γ 射线的自然线宽 ($\Gamma = 4.67 \times 10^{-9} \text{eV}$) 大几个数量级, 即核发射 14.4keV 的 γ 射线时的反冲能量要比发射或吸收谱线的半宽度大几十万倍。因此, 自由原子核的发射与吸收谱线一般情况不存在重叠部分, 不会产生共振吸收现象。在未发现穆斯堡尔效应以前一般利用多普勒效应来调制放射源的 γ 射线能量, 在实验中, 把放射源固定在一个振动物上, 使放射源和吸收体之间相对运动。让我们考虑一个能量为 E_γ 的 γ 光子源, 它以速度 v 向着观察者运动, γ 光子的能量变化 ΔE_γ 为

$$\Delta E_\gamma = \left(\frac{v}{c} \right) \cdot E_\gamma \quad (3)$$

对于 ^{57}Fe 的 14.4keV 的 γ 射线, 1厘米/秒 的速度相当于 $\Delta E_\gamma = 4.80 \times 10^{-7} \text{eV}$, 它比自然线宽大 100 倍。这样通过调整 γ 射线的能量, 使发射的 γ 射线得到一个适当增加的能量, 以补偿反冲损耗, 来实现原子核之间的 γ 射线共振吸收。由于穆斯堡尔发现束缚于固体晶体中的原

子核,发射和吸收 γ 射线时,有一定的几率原子核不发生反冲,因而无反冲能量损耗,可观察到核的 γ 射线共振吸收现象。并且可以使放射源相对吸收体作一定速度的运动。用多普勒效应改变发射线的能量,测量出核的 γ 共振吸收谱,即穆斯堡尔谱。

二、穆斯堡尔效应实验方法

穆斯堡尔效应通常有两种测量方法:透射法和背散射法。透射式穆斯堡尔谱仪一般使用闪烁计数器,正比计数器,半导体探测器等作为探测器,测量透过样品的 γ 射线总量。当无反冲共振发射的 γ 射线通过样品时,要与样品物质相互作用减弱自己的强度,如果在符合共振吸收条件时,则 γ 射线的强度减弱更厉害,因而可以获得下沉的穆斯堡尔谱线。由于这种 γ 射线的能量一般在几十 keV 范围内,所以要求样品不能太厚,以免影响能谱测量工作。背散射式穆斯堡尔谱仪则不同,它要求测量的是与样品表面产生共振吸收后发射的 γ 射线,特征X射线和内转换电子,通常穆斯堡尔放射源和探测器均放在样品的同一方向。观察背散射穆斯堡尔效应多数还是用正比计数器,可以探测共振散射的 γ 射线和X射线以及内转换电子,均能得到上升的穆斯堡尔谱线。到目前为止,大多数实验工作是在透射条件下进行的,这是因为实验安排较为方便且计数率高。近年来,人们对背散射穆斯堡尔谱学的研究愈来愈多,这是因为在许多情况下透射实验不能给出所需的信息。例如对材料表面进行非破坏性的分析,这时散射实验则具有独特的优点。

现在简单介绍透射几何配置的穆斯堡尔谱仪:

工作过程大致为:函数发生器把参考速度、扫描波形送到驱动器,驱动器输出电流波推动电磁换能器作等加速运动。拾波线圈送回换能器运动时的速度波形,在驱动器的输入端与速度参考波形比较,二者的差即为误差信号,在驱动器内放大后送出电流修正换能器的运动,使换能器按参考速度信号形式运动。同时,函数发生器送出同步信号和道步进信号,使记录仪的记录与换能器运动时的速度变化同步。记录仪记录来自探测器的对应的各种速度时的 γ 射线的计数。

穆斯堡尔谱呈明显的洛伦茨线型,谱线中每个峰可用一洛伦茨函数来描写:

$$y(x, A, \Gamma, z) = \frac{A}{1 + \left(\frac{x - z}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (4)$$

其中 A 为峰的振幅, Γ 为峰的半高宽度。 z 为峰的位置, x 是自变量即道址。谱线中若有 N 个峰,则整个谱线是它们叠加而成的。

当前穆斯堡尔谱仪向微处理机化,数据块积累化,高速度化及提高精度和可靠性方面发展。近年来,穆斯堡尔谱的计算机处理不再局限于仅仅是对实验谱的拟合了,而是对在各种物理情况下(例如电子态,晶场,弛豫,外加场,极化源等)可能的穆斯堡尔谱通过计算机加以模拟,再将它与实验谱加以对比,这是一个在数据处理方面的主要动向。

三、穆斯堡尔效应的意义

穆斯堡尔效应的发现开辟了有效研究原子核与周围环境间超精细相互作用的宽广领域,可以很好地研究不少物质的微观结构;还在于其极高的能量灵敏度而使一些原来无法开展的

实验研究得以实现。

每当原子核周围环境发生变化时,共振谱线也会发生相应的移动、分裂和强度上的变化等。穆斯堡尔效应的重大意义在于如下事实:穆斯堡尔核共振现象对 γ 射线能量的依赖关系极为灵敏。共振线非常窄,它对核具有选择性,这样可以通过探测 γ 射线能量极为微小的变化获得有关穆斯堡尔核附近的物理和化学环境的微观参数,如电子结构,磁结构,阵点对称性等微观结构。甚至对穆斯堡尔核近邻 $10-15\text{ \AA}$ 的范围内的影响都可以觉察出来。能量在 $10^{-12}-10^{-10}\text{ eV}$ 的变化都可以用此方法测量出来,还能以较直接的方式分辨超精细相互作用。

另一方面,穆斯堡尔效应研究设备又相当简单,它不一定必需直接使用加速器或反应堆等巨型装置,因而几乎每一个大学的实验室都有条件进行这方面的工作。今天,穆斯堡尔效应已经成为很多学科基础研究的有力手段。它的主要特点是:谱线能量分辨本领高,测量方法简单,便于进行实地的动态测量,能研究多组元复杂物质中特定元素的性质等。当然穆斯堡尔的应用也有其极限性,它只能研究穆斯堡尔核,很多轻元素还没有发现穆斯堡尔效应。除 ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Sm , ^{83}Kr 等少数穆斯堡尔同位素外,一般还必须在低温下才能见到明显的穆斯堡尔效应。目前研究较多的还限于固体和少数粘稠或冷冻液体,而在一般液体和气体中穆斯堡尔效应是根本观察不到的。

穆斯堡尔效应的应用

穆斯堡尔效应的应用十分广泛,下面我们结合最新进展从几方面加以简单地描述:

一、在相对论和核物理学研究中的应用

穆斯堡尔的发现发表以后,很多物理学家首先注意到它能精确测定电磁辐射的能量,而这样高的能量分辨率使得穆斯堡尔效应成为验证相对论一些重要结论的卓越手段。早在60年代初庞德(Pound)和里布卡(Rebka)就利用穆斯堡尔效应在实验室里成功地验证了广义相对论预言的重力场谱线红移。哈伊(H. J. Hay)等则验证了狭义相对论预言的横向多普勒效应。这些实验不仅意义重大,而且表明穆斯堡尔效应具有极高的精度。

穆斯堡尔谱学是确定核参数的有用工具,特别是确定激发态的核参数。将测得的参数与理论的估计值加以比较,可以用于检验核模型的正确性。在这类工作中,稀土元素核被研究得最多,虽然理论与实验有时一致,但有时也会产生严重的不一致。

穆斯堡尔超精细谱常常可以用于测量以下核参数: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-基态核半径的变化。当然在各自测量参数的过程中,有其优点也有它的局限性。譬如,只能用于与穆斯堡尔跃迁有关的激发态,而且一般是能量较低的第一激发态。

二、在固体物理研究中的应用

穆斯堡尔谱学在固体物理上的应用主要用于研究原子的运动,研究相变的特征,电子的组态,金属和合金的磁性等。其应用范围十分广泛,我们仅就一些重要方面的进展加以评述。

1. 离子注入材料表面层的研究

离子注入穆斯堡尔谱学是近十年蓬勃发展起来的一门新兴的研究领域,并已经成为十分有效的研究手段。因为离子注入深度同内转换电子穆斯堡尔探测的深度相同,因此用内转换电子穆斯堡尔谱学(CEMS)来研究注入离子对金属的作用是很有意义的。

离子注入可通过三个途径:利用同位素分离器,库仑激发反冲和核反应等方法把放射性核或稳定同位素注入到金属、半导体和磁性介质等材料中去,然后用穆斯堡尔效应方法探测注入杂质所经受到的超精细场,化学位移和反冲因子等参数,从而研究离子注入造成辐射损伤的微观结构,测定杂质的位和它们随温度变化的特性等等。譬如在一定温度下进行离子注入,然后测量在一系列不同温度下等时退火后的穆斯堡尔谱,从中研究点缺陷、空穴在金属中移动和被杂质捕获的信息,了解晶格损伤的几个恢复阶段的特性等等知识。

离子注入用于半导体材料的掺杂在六十年代已很普遍,目前已成为生产大规模集成电路的必不可少的手段,七十年代起,离子注入用于金属材料的研究工作日益广泛。近十年来的研究表明,离子注入可以使金属表面的机械、物理、化学等性能发生不寻常的变化。目前,“离子束表面改性”的新方法,已成为表面处理行业中初露头角的新技术。

2. 离子束混合在金属界面和表面的研究

离子注入半导体掺杂是制造半导体器件的有效手段,并得到亚稳态表面合金,但直接离子注入方法在表面合金的形成中成功率是不高的,这是因为合金形成所需的高剂量注入引起大量溅射。而在离子束混合(离子束引起原子的混合)方法中,由于入射离子动能较高(典型为 $100-400\text{keV}$),几乎立即(在 $10^{-13}-10^{-10}$ 秒时间内)产生高度无序,动力学活动区很快跨越界面,这就有可能使合金的形成在所需的离子剂量上比直接离子注入几乎低二个量级。这样,几乎完全抵消了由于溅射效应引起的限制。此外,在 $10^{-13}-10^{-10}$ 秒这样极短的时间标度内,离子束引起的合金是高度不平衡过程使发生亚稳态合金。一般认为在离子束混合时产生的反应是界面两端两种材料的固相相互作用的结果。目前仍不清楚瞬变的液相过程是否也对亚稳相的生长有贡献。近年来,国外利用超高真空喷镀装置制成多层膜,用CEMS来研究界面的形成及其机构,为凝聚态物理、新材料合成提供有价值的信息。

3. 在磁学和磁性材料研究中的应用

在穆斯堡尔效应发现的近卅年中,它在磁学和磁性材料的研究中一直占有重要的地位,也是研究工作最多和最集中的领域。这主要因为,一方面,在40多种穆斯堡尔元素中, ^{57}Fe 核素具有良好的穆斯堡尔性能,可以在室温和高温下应用,有着较长的寿命和较高的分辨率,适宜于在一般条件下应用,可以提供较丰富的微观结构信息;另一方面, Fe 又是绝大多数磁性材料(包括合金和化合物)的重要组分,在获得多种多样的内禀磁性和技术磁性中起着重要的作用。因此,研究磁性材料中 Fe 的微观环境及其变化规律是当代磁学中重要课题之一,也是阐明磁性材料的宏观性能与微观结构联系,进行磁性材料的“分子设计”所不可缺少的。目前研究和应用较多的是永磁材料、非晶磁性材料、磁记录材料和铁氧体材料。我们介绍穆斯堡尔效应在这些材料中的典型和重要应用。

永磁材料:永磁材料是人类最早发现和最早应用的一类磁性材料。目前种类繁多,用途广泛,研究工作也极为活跃。 Nd-Fe-B 系是最新发展的第三代稀土永磁材料,比前两代具有更高的最大磁能积,更丰富的原料来源和更低的成本。但磁性上也更为复杂。穆斯堡尔谱学是研究磁性材料有用的方法,由穆斯堡尔参数可以得到很多有用的信息,包括研究相分析、相

变、磁性结构、弛豫、相对位置分布等等。

非晶磁性材料:非晶材料是近年来凝聚态物理学和材料科学中异军突起的新材料,具有许多引人注目的特点。随着非晶材料研究的深入,穆斯堡尔谱学应用在这一领域也日益增加。穆斯堡尔谱学通过原子核和它们的电子壳层间的超精细相互作用可以探测共振核的直接近邻环境,对研究非晶合金的近程序结构、电子结构、表面、磁结构、结晶或相变过程是十分有用的。U. Gonser 所领导的研究所在非晶穆斯堡尔研究方面进行了很多开创性的和杰出的工作。

磁记录材料:在当前新技术革命和信息时代,磁记录材料有着极广泛的应用。磁录音、磁录象、计算机的数字磁贮存、遥测遥感的测量磁记录等多种应用。穆斯堡尔技术在各种磁记录材料和提高其性能的研究中获得了重要的应用,如磁颗粒和磁矩的取向,磁粉表面敷 Co 层的作用,材料的宏观磁性 with 微观结构的联系等。

铁氧体材料:随着高频、超高频和光频电子学技术的发展,对于高电阻率的磁性材料(主要是铁氧体)的需要日益增加,如彩色电视、卫星通信、导弹制导、空间遥感、高速电子计算机和光纤通信等新技术,都迫切要求研制能适应各项特定条件的新铁氧体材料,并希望能从联系宏观性能与微观结构的“分子设计”去解决这些问题。穆斯堡尔效应可提供材料中离子分布及有关微观结构信息,结合宏观磁性测量可对不同组分的铁氧体的特性进行研究。

以上所介绍的磁性材料,它们都有重要的工业意义,穆斯堡尔谱学多年来为这个领域的研究作出了贡献。随着技术的发展,必需研制新的磁性材料,而了解层出不穷的新材料的微观性质仍然是近年来穆斯堡尔研究的一个重要方面。

三、在化学研究中的应用

在化学领域中,最重要的往往是由同质异能移所得到的信息。同质异能移正比于原子核所在处的电子密度,因而给出关于化学键性质的详细信息。由于穆斯堡尔谱学方法具有非常高的能量分辨本领,因而可以探知细微的结构差别,是微观结构分析的有力手段。总结起来,在化学领域中可以用来研究结构和化学键、确定价态、自旋态和电子组态;研究反应机理和反应动力学、反应中间产物;研究腐蚀机理和热分解过程;研究催化机理、表面吸附和表面反应,研究催化活性中心结构等等。下面我们仅从目前最注目的两个方面加以描述。

1. 在多相催化中的应用

在不改变反应的前提条件下加快化学反应速度,提高效率,这对节约能源,降低成本,增加生产是极其重要的。多相催化是催化剂与反应物属不同的相,通常催化剂是固体,反应物是气体或液体。多相催化在化学工业中的重要地位人们早已认识,并对催化现象作了大量的研究。由于催化反应的多样性和复杂性,也由于催化反应是一种表面现象,在缺乏有效的研究手段的情况下,对于催化机理以及催化剂的选择等尚没有令人满意的理论。近几年来,穆斯堡尔效应在多相催化和表面研究的应用研究方面发展很快,特别是实地穆斯堡尔谱学在催化研究中占有重要地位,用它可研究反应动力学,研究催化反应中的各个阶段,研究表面电子结构。这些信息与从其它物理或化学方法获得的信息相结合,对深入研究催化剂机理和指导催化剂的研究具有重要意义。随着石油工业的发展,穆斯堡尔效应方法在催化研究中越来越受到人们的重视。

2. 在表面腐蚀科学中的应用

在腐蚀科学领域的应用, 尽管穆斯堡尔谱学仅仅适用于有限几种金属。但它已经提供并将继续提供铁、锡、钴及其合金腐蚀研究的一种有力工具。金属材料表面的腐蚀使大量的机械零件设备等报废, 研究腐蚀机理, 寻找抗蚀方法, 从而延长材料的使用寿命具有重大的经济意义。根据这些金属腐蚀所生成的有机和无机化合物的同质异能移, 四极矩分裂和磁超精细分裂的测定, 可对腐蚀产物进行定性和定量分析。

由于深度选择内转换电子穆斯堡尔谱学 (DCEMS) 能探测 3000 Å 以内不同深度的氧化层结构, 因而能用它来确定多种氧化物有无过渡层及过渡层厚度, 而 X 射线衍射和电子衍射要进行这种分析是困难的。

四、在地质学和矿物学上的应用

矿物学是应用穆斯堡尔谱学较早的领域。早在 1960 年就有人利用穆斯堡尔效应研究过赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 中的 ^{57}Fe 的电磁超精细相互作用。以后, 又陆续应用于研究磁铁矿、硅酸盐、硫化物、陨石等矿物中。1965 年以后, 人们愈来愈认识到穆斯堡尔谱学是研究矿物学的重要手段。由于铁是自然界中分布广泛的元素, 在大多数造岩矿物中, 在岩石、土壤、沉积物、泥浆中都含有铁元素。另一方面, ^{57}Fe 又正好是最适宜的穆斯堡尔元素。因此现在 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱学已成为研究矿物学的一种重要工具。我们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, 从而得出许多对地质学及矿物学十分有用的信息。

在地球上的各种粘土中广泛存在铁的氧化物和氢氧化物, 它们显著影响土壤的物理和化学性质。由于其存在方式, 使 X 衍射等传统分析技术难以解决。而穆斯堡尔谱学是唯一能提供这些氧化物和氢氧化物形态的方法。这些工作无论对地质学, 土壤学, 陶瓷工业和农业技术都是感兴趣的。

煤的穆斯堡尔研究在近年来很受重视。为了有效地利用能源, 鉴别各种煤的矿质是十分重要的。而几乎所有煤中都含有黄铁矿, 其含量一般很少, 但对煤炭工业影响很大, 它造成的环境污染问题尤其严重。精确地测定煤中黄铁矿含量将为解决上述问题提供必要的依据。而用穆斯堡尔谱学测定煤中黄铁矿具有精确度高的独特优越性。

随着太空探测技术的发展, 现在已把穆斯堡尔谱学用于研究月球及其行星上带回来的样品, 并与其它技术相配合, 获得许多有关地球外星体的有趣知识。月球是离我们最近的星体, 铁又是月球上最丰富的四种元素之一。因此用穆斯堡尔谱学研究月球矿物学是很自然的。

1964 年国际上首次使用穆斯堡尔谱学研究陨石, 应用 ^{57}Fe 的穆斯堡尔效应可以不破坏样品结构测定陨石中铁的存在状态, 铁在陨石各个物相中的分布等等, 从而可以探讨陨石变质历史, 平衡程度及陨石的分类。

1983 年 6 月 25 日, 在陕西省宁强县陨落的四块陨石是碳质球粒陨石, 也是目前我国发现的第一块碳质球粒陨石, 比我国以往收集到的近八十次陨石更为原始, 它对于研究太阳系的形成和演化, 生命的起源等方面都具有十分重要的意义。

五、在生物医学、考古学及其它科学研究中的应用

目前穆斯堡尔谱学在生物医学中的应用主要局限于 ^{57}Fe 核, 即使这样, ^{57}Fe 穆斯堡尔效应

在生物医学上的应用已经获得了许多很有价值的信息。早在 1961 年, Gonser 便首次报告了在氯化血红素中 ^{57}Fe 的穆斯堡尔谱的测量结果。自此至今, 经过了二十多年的研究, 穆斯堡尔效应已应用在对生物固氮、血红蛋白、心、肺、支气管、矿工中的职业病等方面的研究中, 发表了数以百计的论文。

用穆斯堡尔谱学方法研究古代陶器及其它器件, 能提供关于样品出处, 烧制技术以及年代信息。陶器的主要原料是粘土, 它含有层状和链状硅酸盐微晶, 铁氧化物等土壤矿物。根据粘土中含铁相的热变化规律以及相应穆斯堡尔参量的改变, 人们可以得到考古的有关信息。例如, 对一批已知和未知出处的古陶样品测谱, 得到顺磁 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的同质异能移位和四极分裂的值。由它们的分布可以究其出处。当今, 穆斯堡尔谱学已成为考古研究的科学手段之一。

近年来, 穆斯堡尔谱学也用于环境科学。虽然铁是地壳的第四种主要组成, 地球大气中铁含量原应小于 0.0001%, 但是在地球上很多地方, 浮游的尘埃中含铁竟达 1.0—5.0%, 大气烟雾中含铁的情况是一个值得注意的课题。已经注意到, 铁的浓度随时间、位置、气象和季节有很大变化, 通过穆斯堡尔研究还可以了解大气烟雾中铁颗粒大小的变化以及铁的氧化态和化学键。

从上面所列举的穆斯堡尔效应的部分应用中可以看出, 它有不可多得的优点, 但同任何技术一样, 它也存在一些缺点或不足。主要是只有有限数目的穆斯堡尔同位素可以应用; 用它进行定量分析尚存在许多问题, 解谱, 特别是重迭、复杂的谱较困难; 它不能进行绝对测量, 仅是一种相对测量方法。因此, 穆斯堡尔谱学技术与其它实验手段结合, 相互补充是完全必要的。

可以设想, 随着穆斯堡尔谱学技术水平的不断提高, 它的不足之处将会得到弥补, 其长处将得到更充分的发挥。

穆斯堡尔方法学进展

随着穆斯堡尔谱学的迅速发展, 谱学方法也随之发展。由于谱学方法的进展, 同时也加深和扩大了谱学的应用范围, 并将谱学研究推向前进。

在探测手段方面进展最明显的是关于 CEMS。CEMS 的温度范围已大大展宽, 下限已达到液氮温度, 上限已达到 1200K。也就是说, 可以在如此宽的温度范围内研究、观察各种表面反应, 以及研究铁向金属和合金中扩散的现象。CEMS 的使用范围也已超出 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn , 而用于 ^{151}Eu 和 ^{169}Tm 。CEMS 又具有高灵敏度、好的分辨, 能提供样品表面实地研究分析和样品完全非破坏性等独特的优点, 近年来已迅速发展成为研究表面科学中的一种新技术。

深度选择内转换电子穆斯堡尔谱学(DCEMS) 可以获得一定深度表层内各分层物理参数有关的信息, 到目前为止, DCEMS 已在材料表面科学的不同领域得到了应用, 诸如氧化和腐蚀、离子注入、表面和薄膜磁性、薄膜扩散等。已证实利用 ^{57}Fe K 内转换电子在 0—1000 Å 范围内进行深度选择表面研究是可行的。

在穆斯堡尔谱学中, 应用极化 γ 射线源可以使复杂谱线或者难以分辨的超精细谱简化, 还可以得到用其它方法难以得到的信息。实际上, 在涉及谱线强度的研究工作(如研究电场梯度张量的取向、均方位移、磁结构、在外磁场中的电四极相互作用等)中都必须考虑极化效应的

影响。但是,极化穆斯堡尔谱学至今仍主要限于 ^{57}Fe 的共振。

使用同步辐射作为穆斯堡尔源是多年来一直追求的一个目标,虽然它并不能完全代替同位素,但它具有强度大、能量不受限制、极化度高等优点。关键问题是要制造“过滤器”能够过滤出足够窄的单色同步辐射频段。最近在 ^{57}Fe 增丰 YIG 单晶薄膜上,对 $\{200\}$ 晶面族通过原子核的双重布喇格衍射已经得到单色性达 10^{-8}eV 的 14.4keV 的 γ 辐射,已可用于共振实验,频率是 1Hz 左右可调。但离开实用阶段还有一段距离。随着技术水平不断提高和完善,相信不久的将来定能在实际应用中发挥其作用。

在穆斯堡尔谱学研究中,我们可以通过核反应方式研究不能通过核衰变方式得到的某个穆斯堡尔核的某个能级。最常用的核反应是库仑激发和中子辐射俘获,有时也可采用拾取反应和削裂反应。利用“束流在线”实验装置通过核反应产生共振 γ 射线,可以研究一些很难得到的同位素和寿命很短的同位素的穆斯堡尔效应。譬如:通过 $^{39}\text{K}(n, \gamma)^{40}\text{K}$ 反应来研究 ^{40}K 的第一激发态到基态的 29.4keV 穆斯堡尔跃迁的穆斯堡尔谱。通过分析吸收谱线随温度和吸收体厚度的变化,得到的穆斯堡尔参数可以研究同质异能移,研究点阵动力学和自旋密度波等方面的课题。这类工作正在越来越多地开展起来,已经用于 ^{57}Fe , ^{156}Gd , ^{158}Gd 等其它的穆斯堡尔谱学问题上。

随着研究工作的深入,发现 ^{181}Ta 的 6.23keV 跃迁($\tau_{1/2} = 6.80$ 微秒), ^{67}Zn 的 93.3keV 跃迁($\tau_{1/2} = 9.15$ 微秒)以及 ^{73}Ge 的 13.3keV 跃迁($\tau_{1/2} = 4.0$ 微秒)都属于从微秒数量级寿命的激发态发出的穆斯堡尔跃迁,它们所对应的谱线宽度特别窄,固有有特别高的能量分辨本领,可能将使某些研究工作的精度更提高一步。 ^{67}Zn 的穆斯堡尔谱学是目前能量分辨本领最高的穆斯堡尔同位素之一,谱线宽度已接近自然线宽(~ 0.32 微米/秒), ^{67}Zn 共振近年来广泛用于从重力场谱线红移测量到化学应用等诸方面。

其他如理论上正在探讨的 γ 激光,由于其单色性、相干性较好等特点,一旦实现后,也可能将穆斯堡尔谱学的应用提高到一个更新阶段。

穆斯堡尔效应发现至今将近卅年了,它几乎深入到所有自然科学研究领域,研究工作如雨后春笋,值得注意的是这样一种向上发展的势头并没有减弱。今天,每年发表的穆斯堡尔谱学方面的研究报告仍在不断增加,所研究的方面仍在不断扩大。随着研究工作的发展,谱学方法也在不断发展中。快技术、各种数据处理方法、很高和很低速度的谱仪、超高压、超低温、短寿命核素的谱学、更高分辨率的穆斯堡尔谱学、穆斯堡尔同位素使用面的扩大、以及穆斯堡尔谱学与其它结构分析手段的配合使用等等,都是值得注意的谱学方法的发展。另外,穆斯堡尔谱学的发展不仅在于其应用方面的不断扩大,还在于对穆斯堡尔谱学本身探索的不断深入。例如:原子核与核外环境的超精细相互作用与微观结构的定量联系,这些都是谱学发展中的重要课题。目前,穆斯堡尔谱学在新材料研究(包括非晶材料、液晶、催化、离子注入、表面和界面、储氢材料、辐射损伤、耐损耐蚀材料等的研究)中的迅速发展,在工业上(包括钢铁、煤、焦炭和石油、化工)的应用日益受到重视,也可能为一些重要技术开发作出贡献,例如:海洋开发,同步辐射应用, γ 激光研究,超低温测量等等。随着基础理论研究的进一步深入,应用范围的进一步扩大和新的实验手段的不断出现,人们对穆斯堡尔效应的认识还将不断深化,并且将可能产生一些目前尚难预料的比较重要的突破。