

揭开铁的微观奥秘的钥匙

——穆斯堡尔谱学

李 士

什么是穆斯堡尔效应

穆斯堡尔效应是由西德科学家 R. L. 穆斯堡尔在 1958 年发现的, 由于观察到的共振线宽非常窄, 故此现象几乎立即引起物理学界的重视, 三年之后获得了诺贝尔物理学奖。当时他仅仅 32 岁, 后来这种现象被称为穆斯堡尔效应。穆斯堡尔效应发展极其迅速, 现已成为专门的学科——穆斯堡尔谱学。1983 年国际上庆祝它的二十五周年“诞辰”。

为什么穆斯堡尔效应会引起全世界物理学界的兴趣和重视呢? 这是因为穆斯堡尔效应的发现可同本世纪发现的 x 射线衍射和电子显微技术相媲美, 它解决了过去许多科学工作者利用原有技术手段难以解决的问题, 其能量分辨率可达 $10^{-10} \sim 10^{-14} (\Gamma/E_\gamma)$ 。换句话说穆斯堡尔效应可以做为一把精密的尺子, 假如我们用此尺去量月球中心到地球中心的距离, 可精确到百分之一的头发丝粗细。由于有如此高的能量分辨率, 故在研究物质微观结构的自然科学各个领域中都应用了穆斯堡尔谱学。目前已经在 44 种元素, 83 种同位素中观察到穆斯堡尔效应。其中应用最广泛的是 ^{57}Fe 的 14.4keV 的穆斯堡尔效应, 这主要原因之一是由于自然界中铁的自然丰度很高, 故穆斯堡尔谱学又被形象地称为揭开铁的微观奥秘的钥匙。

什么是穆斯堡尔效应呢。穆斯堡尔效应其实就是无反冲核的 γ 射线共振和吸收现象。大家知道共振现象是物理学中的一个基本概念, 在声学 and 原子光谱等方面, 这种现象很容易实现。如大家都熟知的音叉共振和原子共振实验 (用钠光源的光照到装有钠蒸气的玻璃瓶时, 可观察到微弱的黄光)。除了音叉, 分子和原子共振之外, 原子核之间也可以发生共振吸收现象。我们先举一生活中的实例来形象说明, 假如河中小船上的人从船上往岸上跳时, 我们知道小船会往后移动。这就是说人从船上往岸上跳时, 人所用的能量 E_0 可分成两部分, 传给小船的反冲能 E_R , 而可利用的能量仅为 E_γ 。同样在原子核发射 γ 射线和 γ 射线的吸收过程中也存在这种现象, E_0 为第一激发态到基态的能量, E_R 是反冲能, E_γ 为 γ 跃迁能量 (见图 1)。这样发射的 γ 射线能量比实际能级间的能量 E_0 少了一个反冲能 E_R , 根据能量守恒定律:

$$E_0 = E_\gamma + E_R$$

在吸收 γ 射线时也会有反冲能 E_R 的作用。因此在原子核 γ 射线的发射和吸收过程中其能量差为 $2E_R$, 这就是在一般的情况下看不到原子核之间的共振吸收现象的原因。

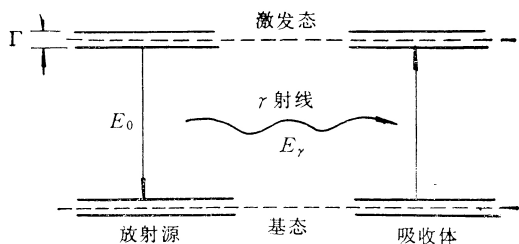


图 1 穆斯堡尔核过程简图

穆斯堡尔的重大发现就在于成功的解决了这个问题。我们还是从前面所举的生活实例中看, 假如冬天河水结冰, 小船被冻结在河水中, 这时人再从船上往岸上跳, 我们知道小船不会往后移动, 这就消除了反冲能 E_R 的影响。基于这种考虑, 如果将原子核像被冻结在水中的小船一样, 使其固定在晶格位置上, 或者以其它形式来补偿反冲损耗, 是否能实现原子核之间的共振吸收呢? 答案是肯定的。

如果我们将 γ 射线作为光粒子来考虑, 它的静止质量 m 和能量 E_γ 之间, 根据爱因斯坦关系式可写成

$$E_\gamma = mc^2$$

这里 c 是光速。若原子核的质量为 M , 原子核反冲速度为 V , 根据动量守恒定律和能量守恒定律, 反冲能 E_R 可写成

$$E_R \cong E_0^2/2Mc^2$$

式中 E_0 是 ^{57}Fe 核激发态和基态的能量差。另从原子核物理中知道, 衰变的核态 (具有平均寿命 τ) 不是能量严格的定态, 而是有一个能量不确定性 Γ , 称之为自然线宽, 并由 τ 和海森堡测不准关系确定:

$$\Gamma \cdot \tau = h/2\pi$$

这里 h 是普朗克常数。利用上式很容易计算 E_R 和 Γ 。对于 ^{57}Fe 核来说 $E_R = 1.95 \times 10^{-3}\text{eV}$, $\Gamma = 4.67 \times 10^{-7}\text{eV}$ 。 E_R 比 Γ 大几个数量级, 所以在一般的情况下看不到原子核的共振现象。

我们可以利用多普勒效应来调制 γ 射线的能量。假如一个能量为 E_γ 的光粒子,并以速度 V 向着观察者运动,其能量变化 ΔE 为

$$\Delta E = (V_0/C) \cdot E_\gamma$$

对于 ^{57}Fe 核的 14.4keV γ 射线, 1cm/sec 的速度相当于 $\Delta E = 4.80 \times 10^{-7}\text{eV}$ 。这与 E_γ 相比是非常小的,但比自然线宽大两个数量级。这样通过 γ 射线的调制可实现共振吸收。图 2 是穆斯堡尔当初的实验装置,在实验中他将放射源装在转盘的边缘上,使放射源与吸收体之间相对运动。同时放射源和吸收体都可以在低温中冷却。

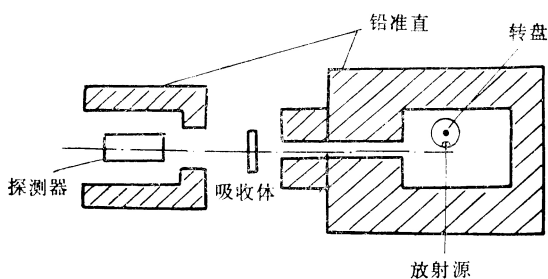


图 2 穆斯堡尔效应实验装置

穆斯堡尔谱学的应用

穆斯堡尔谱学由于具有极高的能量分辨本领而被广泛地应用于物理学、化学、生物学和医学、冶金学、材料科学、表面科学,地质学和考古学等领域。对于铁来说已经形成哪里有铁,哪里就有穆斯堡尔谱学的研究局面。

1. 相分析和相变.从穆斯堡尔谱中得到的超精细相互作用参数随温度的变化,随外加磁场的变化,随压力的变化等,可以用来研究相变,也可以鉴定固体中的物相,并可发现新相。此外还可以确定居里温度和奈耳温度。Bruzzone 等人在温度从 77k 到 340k , 压强 53k bar 情况下研究了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Morin 转变,结果与有关 Morin 转变理论一致。图 3 是利用穆斯堡尔谱研究在不锈钢中奥氏体相变过程。从图中可明显看出, 304 不锈钢样品只有一个奥氏体变质峰,而与 304 样品类似的 EN58E 样品有少量的铁磁性,而在 650°C 暴露在液体钠中铁磁性相增加。

2. 确定磁有序温度和类型。从超精细场与温度的变化,能确定磁有序温度。对多晶材料加一外场,观察跃迁强度的变化能研究磁耦合的一些性质,即铁磁性、亚铁磁性或反铁磁性等等。在磁有序材料中用相对吸收线强度与角度的关系可以确定自旋方向。

3. 表面和界面的磁性研究。利用穆斯堡尔谱学对过渡金属表面和界面的磁性研究作出了重要贡献。Tyson 等科学家用穆斯堡尔谱学方法测得在 4.2k 时 30 层铁膜的超精细场分布,发现在低温下,薄膜表面

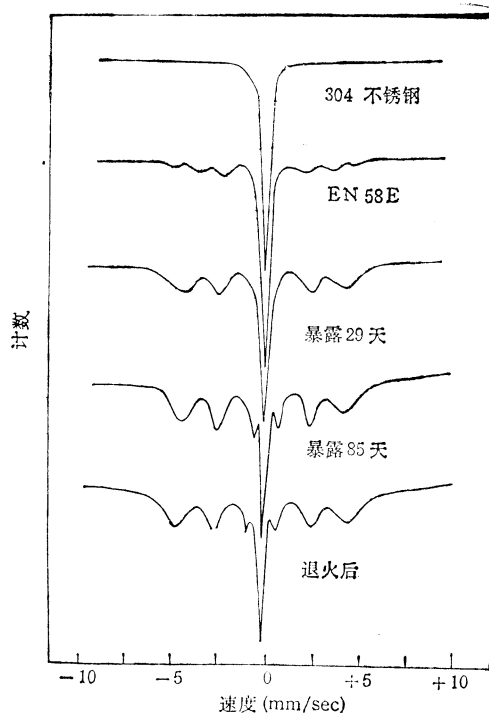


图 3 奥氏体相变的穆斯堡尔谱

两侧各有三层,其超精细场大于体内超精细场。穆斯堡尔谱学也是研究钢铁腐蚀的有效手段之一,利用背散射方法可做表面测量,并在 $20\text{--}3000\text{\AA}$ 范围内对不同深度进行选择分析。它已发展成为一种能定性和定量分析的方法。

4. 晶格缺陷和位错。利用穆斯堡尔谱学研究固体和液体中的扩散,从谱线的宽度和形状能给出原子徙动的信息。与离子注入结合起来可以研究注入过程的微观特点及注入杂质近邻的电子结构。而晶格缺陷、位错、表面原子和体内原子的差异都可以从化学移位中反映出来。

5. 非晶态、储氢、液晶和半导体材料等方面的研究。穆斯堡尔谱学可对某些新材料进行研究。例如对非晶态材料的研究可以了解非晶态金属的原子排列、磁结构和自旋取向等信息。对于储氢材料三元氢化物的研究,可以了解氢的化学状态及其所在位置,相的形成,吸氢后对晶体的电性与磁性的影响及吸氢机理等方面。Gubbens 等人发现 DyMn_2 在吸氢后磁有序消失,而 $\text{Dy}_6\text{Mn}_{23}$ 材料在吸氢后引起体相磁化大大减小。Rrice 等人对某些液晶材料提出转动扩散模型来解释其无反冲分数的变化。

6. 化学键的性质。用穆斯堡尔谱学与核四极矩实验结合起来,可以研究化学键的性质。与核磁共振、电子自旋共振等方法结合起来研究自旋-点阵或自旋-自旋弛豫、自旋波的激发及其传播特性。

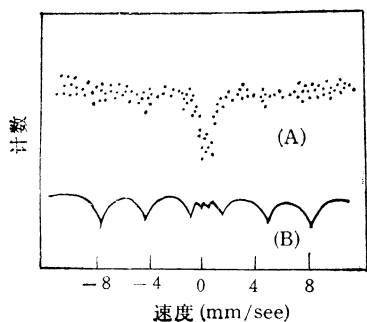


图4 正常肺部和患含铁血黄素沉着病人肺部的穆斯堡尔谱

7. 催化机理的研究. 在化肥、石油炼制等化工生产中都离不开催化剂. 利用穆斯堡尔谱学可以研究催化剂的吸收, 均匀相和非均匀相、测定催化活性状态和化学转化的中间产物等. 例如, Maksimov 等人利用穆斯堡尔谱研究了在氨合成中 Fe-Mo 和 Fe-Ni 催化剂的结构和催化作用. Cohen 等人介绍了在金属化塑料中所用的胶体催化剂的穆斯堡尔谱的研究.

8. 生物医学方面的研究. 穆斯堡尔谱学是研究蛋白质和酶的一种有力工具, 研究对象可从分离的蛋白质扩大到生物组织以至完整的生物体. 研究领域由生理、生化开始深入到医学、病理的探讨. 例如在大多数情况下正常人血液中血红蛋白以两种形式出现, 而非正常人(如贫血患者)的穆斯堡尔谱中多了一组双线. 经鉴别为铁蛋白或血铁黄蛋白. 图4是一个正常人肺部样品(A)和一个患含铁血黄素沉着病(煤矿职

业病)人肺部样品(B)的穆斯堡尔谱. 谱线(A)含铁血黄素化合物中 Fe^{3+} 数量少. 谱线(B)说明有大量附加含铁血黄素. 用这种类似的方法已经能够研究镰状血球贫血症.

9. 矿物地质方面的研究. 利用穆斯堡尔效应可以测定矿物中铁的氧化状态、电子组态. 图5为几个具有代表性的铁的穆斯堡尔谱线. 不同氧化状态和电子组态的铁具有不同的谱线. 利用穆斯堡尔谱学还可以确定阳离子配位数、位置分布及有序无序现象等, 从而可以探讨矿物的形成条件和特征. 煤的矿质的鉴别是十分重要的, 利用穆斯堡尔谱可以研究煤的发热过程中含铁矿物的转化、煤的利用、液化和气化等过程. 穆斯堡尔谱学用于石油地质方面可以说明地层的氧化还原特性和推断有机物的原始含量, 以及确定石油母岩的成熟度, 在石油地质和找矿中都具有重要意义.

10. 在物理学中的应用. 利用穆斯堡尔谱学曾成功地测定和检验了爱因斯坦相对论, 即引力红移实验. 1981年 Katila 等人利用 ^{67}Zn 的 93.3keV γ 射线研究了 γ 辐射和重力场之间的相互作用, 测量了引力红移与角度 φ 的关系, 所得的结果与爱因斯坦广义相对论等价原理相符合. 图6为 $\varphi = 10^\circ$ 时应用 ^{67}Zn 所做的红移实验的穆斯堡尔谱, 其中 φ 是光子传播方向与重力加速度 g 之间的夹角. 此外利用穆斯堡尔谱还曾测定了一些核的激发态寿命、电极矩、核磁矩、激发态和基态核半径的变化, γ 光子的电荷等. 另外在高能物理中曾验证了时间反演不变性, 原子衰变的宇称守恒实验等.

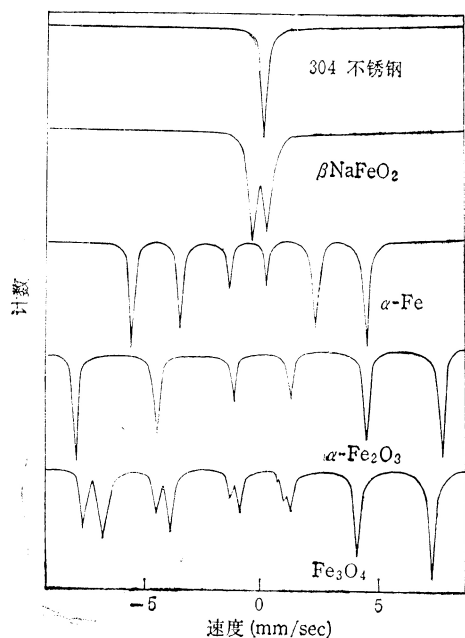


图5 几个铁及铁的氧化物的穆斯堡尔谱

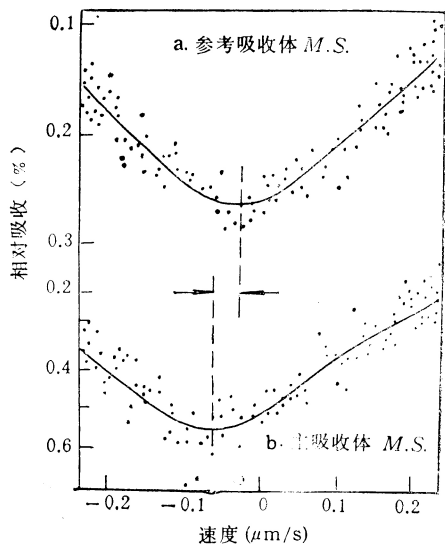


图6 $\varphi = 10^\circ$ 时应用 ^{67}Zn 所做的红移实验的穆斯堡尔谱