

穆斯堡尔谱学研究进展

夏元复

(南京大学物理系 南京 210008)

摘 要 本文评述 1988~90 年穆斯堡尔谱学的进展. 穆斯堡尔效应的应用继续扩展到几乎所有的科学领域. 论文主要涉及基础研究, 有些涉及工业应用和材料研究. 论文年发表数持续快速增长. 在这期间由每年发表 1500 篇增至 1800 篇. 国际会议频繁, 并且大量被评述. 它们总的表明, 这个研究领域是非常活跃的.

关键词 穆斯堡尔谱学.

穆斯堡尔谱学依然处于兴盛时期. 三年来的年发表论文数持续增长, 1988 年约 1500 篇, 而 1990 年增至 1800 篇. 这一领域国际会议的频繁也反映了这种兴盛, 每两年举行一次. 第 20 届国际穆斯堡尔效应会议 (ICAME) 于 1989 年在匈牙利布达佩斯举行, 1991 年在南京举行了第 21 届会议. 第 2 届穆斯堡尔效应工业应用国际会议 (ISIAME) 于 1988 年在意大利巴尔马举行, 每四年举行一次. 第 3 届 Seehim 穆斯堡尔谱学讨论会于 1988 年 5 月举行. 研究工作趋于国际化, 目前已有 90% 论文是用英文写作或有英文译本, 而且这个比例数字还在增加, 国际穆斯堡尔效应数据中心以及 MERDJ 杂志对国际交流和合作起了很好的促进作用.

1 穆斯堡尔谱学方法学

近三年来发现的穆斯堡尔跃迁是 Te-125 的 109keV 跃迁, 这也是继 35.5keV 跃迁后 Te-125 的第二个穆斯堡尔跃迁.

Fe-57 仍是最常用的穆斯堡尔核素, 并且由于仍有大量有关的自然科学与应用问题需要研究, 穆斯堡尔参数反映的信息灵敏和方便, 看来在一段时间内仍会遥遥领先. 其次是 Sn-119 和 Eu-151. 除以上三者外的穆斯堡尔源都无法在市场上购得, 而需实验室自制, 这些不常用的穆斯堡尔核素近来用得

较多的是 Sb-121, Au-197, I-129, Gd-155, Np-237 和 Te-125. Au-197 由于近来有些金络合物在制药业上有重要应用, 促进了它的穆斯堡尔研究.

用电子储存环的同步辐射作为穆斯堡尔源的可能性^[1]以及原子核共振散射中的相干道增强效应^[2]的研究均受到重视. 这项研究的基本点在于研究集体现象. 穆斯堡尔辐射与单晶中原子核相互作用是产生在核共振散射中相干道增强的唯一可能途径. 因为穆斯堡尔辐射的波长与固体中原子间距同数量级或稍短, 因此在原子核的共振散射中, 散射原则上是相位随机的. 然而, 如果波长和原子间距匹配而完全适合单晶布喇格散射的条件, 初始束以准确的布喇格方向入射, 所有原子核将同相, 引起集体散射. 这样, 在完整单晶上的集体核激发的共振参数是完全不同于对单个原子核的激发的. 共振谱线将移动并加宽 (增强效应), 集体激发状态的寿命变短 (增速效应), 反射是完全的 (抑制效应).

另一有趣的研究领域是穆斯堡尔成像. 继 Norton 发表著名的论文^[3]后, Cashion 等^[4]用位置灵敏正比计数管作为探测器建立了一个系统, 位置灵敏度约为 400 μ m, 它可以用来确定不均匀样品各个位置上的铁相的相对丰度. 穆斯堡尔成像看来不会象核磁共振那样在生物与医学上有应用, 但在材料科学上可以预料有重要应用, 例如研究腐

蚀、焊接、扩散、烧结、薄膜沉积等。

重离子在束穆斯堡尔谱学也是近年来正在发展的一个值得注意的方向。现在, 已经在柏林的 VICKSI 重离子加速器上以及达姆斯达特的 UNILAC 重离子加速器上建立了这样的装置。由于重离子加速器技术的发展, 它提供比串列加速器更强的束流强度, 因而可以更好地实现库仑激发反冲注入时间的微分穆斯堡尔实验研究, 从而研究注入后“瞬间”的动力学效应, 对于观察原子受激态的电荷弛豫、自旋弛豫、磁弛豫、缺陷复合和扩散等非常重要。在 ICAME'91 上, 柏林的 R. Sielemann 对此作了综述报告。

洛斯阿拉莫斯实验室最近改进了穆斯堡尔金刚石砧高压室, 用于吸收体样品, 压力至少可达 1×10^{11} Pa, 并且成功地应用于 Fe-57、Sn-199、I-121 和 Eu-151。在高压穆斯堡尔谱学方面的另一个进展是用于 Zn-67 上, 用的是 B_4C 砧, 压力达 6 GPa, 并可在液氮低温下进行实验。

在数据处理方面, Mullen 等^[5]用傅立叶转换方法得到卷积积分的简单方式, 而文献[6]的作者用去卷积法来处理洛仑兹加宽谱线。R. A. Brand 和 G. LeCaer 提出了用最大熵原理的新方法来改进对超精细参数分布的计算^[7]。在这一方法中, 正分布的熵如同在信息论中那样被规定, 以所得谱线必须与实验数据一致为最大熵的搜索条件。

γ 激光的设想依然被人们所注意, 对它提出各种设想和进行理论探讨, 有关的最新工作^[8]评述产生激光所用介质, 提出 Ag-109 是合适的, 因为其有关寿命与 γ 激光所需在同一量级。

2 穆斯堡尔谱学应用

非晶态研究仍是应用上最活跃的领域。X 射线衍射技术对非晶研究受到很大的局限, 而穆斯堡尔谱学正是揭示其原子尺度上结构的良好工具。通常第一步是获得穆斯堡

尔参数, 第二步是将这些参数与适当模型联系起来。每年都有近 200 篇的论文反映在这领域中的工作。很多工作集中在非晶的金属磁性材料方面。众所周知, 金属的磁性以及许多物理性质都取决于电子结构, 对于晶态合金, 通过能带计算通常可以得知电子结构, 但对于非晶态合金, 由于没有平移不变性而不能做这样的计算。迄今没有普遍的理论途径来得到非晶合金的电子结构, 通常只有两个近似算法: 一是比照化学计量接近的有序合金来进行能带计算, 但由于非晶合金的组成范围常常更宽, 因此这种方法局限性很大; 二是用分子-晶簇计算来模拟合金的性质。穆斯堡尔谱学对于通过非晶带的徐变退火引起的感生各向异性的纵向磁畴的择优形成也是一个灵敏的探测手段。通过居里点以上的加应力退火使 $Fe_{80}Cr_2B_{14}Si_4$ 和 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 非晶合金产生磁各向异性, 并用穆斯堡尔效应研究它。在此领域的研究体系是多种多样的, 包括温度处理、短程有序、纳米颗粒、各种制备法比较、非晶膜和天然玻璃等。由于技术上的重要性, Nd-Fe-B 材料受到十分的注意。

V. I. Goldanskii 曾在 ICAME'89 会议上说: “当穆斯堡尔谱学进入新领域, 作为一个规律, 总能产生激动人心的可能性。”近年来, 穆斯堡尔谱学用于高温超导研究就是其中一例。在高温超导研究中, 穆斯堡尔谱学、NMR、NQR、 μ SR、EXAFS 和拉曼散射都起了很重要的作用。原因在于: 在这些大的晶胞中, 超导性看来仅局限于其中特有结构单元— CuO_2 平面。另一方面, 已知杂质原子会大大地改变超导特性, 这既由于它们是一种电性能上的掺杂物, 也由于它们将稳定所给定的晶胞。不同离子在半径上微小差别和在负电性上的差别看来对超导性都是十分重要的。而涉及杂质位置所在、电荷状态、自旋状态和振动状态的局域密度等均未清楚。在这些方面穆斯堡尔谱学都是一个有用的微观探针。在这一领域, 每年都有近

百篇论文, 主要采用 Fe-57、Sn-119 和 Eu-151, 主要研究的是 YBCO 体系和 LCO 体系. 主要研究内容有以下三方面: 一是它们的晶体结构、缺陷和金属掺杂位置. 已经明确对超导性起主要作用的是 CuO_2 面而不是 CuO 链. $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_7$, 当 $X < 0.15$ 时为正交相, 而 $X > 0.25$ 时为四方相. 铁含量 X 的增加将降低氧含量, 降低 T_c . 新近的实验都认为谱线由四组双线亚谱 A、B、C 和 D 组成, 在亚谱线的指认上逐渐统一. 大多数 (约 90%) Fe 在 Cu-O 链上而仅 10% 进入 Cu-O 面, 但按位置 $\text{Cu}(1)/\text{Cu}(2) = 1/2$, 这就是说, Fe 择优替代 Cu-O 链. 而 X 增大, 由此开始进入 CuO_2 面时将引起 T_c 的显著下降. 二是研究超导性与磁性的关系. 对传统超导, 少量磁性离子的存在将严重破坏超导性, 但对高 T_c 相当高含量的磁性杂质, 仍能维持超导, 因此开辟了一条新途径. 论文[9]报导当 X 增加时铁原子经历低自旋到高自旋的转变, 这种转变看来是由于高自旋态中最近邻 Fe^{3+} 间 σ 键超交换相互作用引起的. 三是无反冲分数与振动的态密度的关系. 高 T_c 超导性是否起源于电-声子相互作用, 因此晶格振动的研究特别重要. 有很多有趣的结果, 例如对 $\text{EuBa}_2(\text{Cu}_{0.993}\text{Sn}_{0.007})_3\text{O}_7$, 发现在 110K 左右有晶格软化. 对 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_7$ 有不同的结果.

在 Seeheim 会议上的第一篇长篇评述论文是丹麦 J.M.Knudsen 的报告: “Fe-57 穆斯堡尔谱学和太阳系的演化”. 它研究的对象是陨石, 研究的目标是太阳系的起源以及铁元素的宇宙历史. 铁是宇宙中最多的重金属. 由于超新星爆发在我们的银河系中铁被广泛地散布在星球之间, 在星际尘埃中铁的存在形式至今未知, 但通过星际尘云的瓦解这些铁被带入了我们的太阳系, 成为铁陨石的组成, 也成为行星内核的主要组份, 影响了地质化学循环、碳循环和氧循环. 应用穆斯堡尔谱学研究各种陨石内核铁化合物的

组成就可以得知行星演化的不同时期.

“含铁蛋白及模型络合物的自旋耦合”是 ICAME'91 上的特邀报告. 对于生物体系来说, 蛋白质具有一系列重要功能, 诸如运输和储存小分子, 在氧化还原反应中进行电荷转换, 对特殊的化学反应的催化, 以及许多结构功能. 它们很重要, 但是对每一种蛋白质都详细进行研究又是难以做到的. 在 Lübeck 以 Prof. A. Trautwein 领导的小组的工作就是合成有代表性的模型络合物, 并研究其结构与功能的关联. 一个重要的途径是了解金属离子的电子状态, 而很多这样的分子含铁从而适用于穆斯堡尔研究.

近年来有少量的工作涉及在医学上的应用, 它们引起人们的兴趣. Ortalli 等报道说, 白血病和乳房癌患者红血球中有异常组分, 穆斯堡尔参数表明这些异常组分来自红蛋白的一种变性结构. 这一结论得到 EPR 的证实. Mills 等在《Nature》上发表了利用穆斯堡尔效应的治癌法^[10], 引起了人们的争论. 报道说, 将含 $^{57}\text{Fe}(\text{III})$ 的争光霉素给予恶性细胞, 然后用共振的穆斯堡尔 γ 射线进行照射, 推测由于俄歇级联, 恶性细胞被杀. 所用的射线剂量远远低于传统放疗所用的剂量. 论文[11]建议将穆斯堡尔效应作为一种诊断手段, 用穆斯堡尔谱学可以区分在正常的和在各种病理条件下产生的生物储存物质 Hemosiderin, 因为它们的磁性不同. 这种方法对治疗铁过量症是有效的. 论文[12]报道淀粉样变性肝中的铁蛋白变成了 Hemosiderin, 并且肝中的铁含量相比正常肝要来得少.

对于研究矿物、土壤和考古, 论文[13]是一篇重要的总结, 它从定量的角度来系统评述在研究工作中经常遇到的铁的氧化物和氢氧化物, 在实用上很有意义.

工业应用方面正越来越为人们所重视. 工业应用主要在四个领域: 催化、煤、钢铁和腐蚀. 在催化研究中重要的是对催化剂进行表征. 表征催化剂最常用的手段是 X 射线

光电子谱学 (XPS), X 射线衍射 (XRD), 以及温度程控还原、氧化和解吸 (TPR、TPO、TPD), 其次是红外谱学 (IR) 和电镜. 穆斯堡尔谱学也已逐渐成为常规手段, 主要应用在相鉴定, 氧化态确定, 结构信息, 颗粒尺寸确定, 以及体相转变的动力学, 已卓有成效的主要研究体系包括氨合成催化剂、费-托合成催化剂、含钴产氢催化剂、双金属载持催化剂和泡沸石中的铁等. 穆斯堡尔谱学在催化上应用的主要长处是可以在实地条件下得到真实催化剂的信息. 但是一个重要的限制是它不能得到催化活性表面的结构和原子组成的信息, 这是相比其它实地研究手段的不足之处.

在煤领域, 近年来主要用于煤的液化及相应的催化剂, 催化剂是锡催化剂或铁-锡催化剂, 用于焦化过程, 以及用于煤的脱硫. 对低硫煤, 锡是很有效的助催化剂, 而对于高硫煤, 恰恰铁又是更好的助催化剂.

在钢铁工业中, 穆斯堡尔效应也已逐渐成为常用手段, 即在用炼钢过程、表面处理过程、腐蚀研究和冶金学研究中. 近年来的研究工作包括用 CEMS 和 CXMS 研究碳钢回火的表面微结构变化, 激光辐照的表面效应, 用 DCEMS 研究钝化层的厚度和性质等.

3 第 21 届国际穆斯堡尔谱学会议

经国际纯粹和应用物理联合会 (IUPAP)、国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC)、联合国国际原子能机构 (IAEA) 和国际理论物理中心 (ICTP) 批准, 根据国际穆斯堡尔谱学委员会的建议, 第 21 届国际穆斯堡尔谱学会议 (ICAME' 91) 于 1991 年 9 月 16 日至 20 日在南京市举行, 由南京大学主办. 出席会议的有来自 31 个国家和地区的 270 位代表. 其中 200 位来自国外, 70 位来自国内.

国际穆斯堡尔谱学会议是在该领域的最

高学术会议. 这次国际会议的主题是总结和交流自上届大会以来两年中穆斯堡尔谱学理论和实验的新发展、穆斯堡尔谱学和其它方法的关系以及穆斯堡尔谱学的应用. 大会收到论文 600 余篇, 经评选其中 48 篇被列为大会报告. 我国科学家作了 6 篇大会报告, 其中 2 篇为大会特邀报告. 会议论文将选出其中 400 篇, 由国际著名杂志《*Hyperfine Interactions*》分四卷于 1992 年 5 月出版.

著名穆斯堡尔谱学专家 U. Gonser 教授作了大会总结. 他指出这次大会是一次十分成功和杰出的大会. 穆斯堡尔谱学已经进入所有的自然科学领域, 它的各种奇特的应用层出不穷. 穆斯堡尔装置和穆斯堡尔方法将于 1994 年进入宇宙航行, 并用于探测火星. 用 ^{63}Ni 和 ^{109}Ag 的穆斯堡尔效应来确定这两个核的核参数的研究, 近两年来引起了很大的兴趣. 不久将可以实用的强同步辐射源将使人类对于相干现象的认识提高一大步. 新的应用日益深入, 从中国的考古学研究到对生物体系尤其是对蛋白质的研究正在发展.

第 22 届国际穆斯堡尔谱学会议 (ICAME'93) 将于 1993 年 8 月在加拿大温哥华市举行.

我国穆斯堡尔谱学研究自七十年代起发展很快, 现有 80 余个实验室, 无论是基础研究还是应用研究, 都取得了显著成果, 在国际上已位居前列.

参 考 文 献

- 1 Gerda E. Phys, 1988, B1,44(7):198
- 2 Van Brück U. *Hyperfine Interactions*, 1989,47~48:129
- 3 Norton S. *Nature*. London, 1987,330:151
- 4 Cashion J D, et al. *Hyperfine Interactions* 1990, 58:2507
- 5 Mullen J G, et al. *Phys. Rev.*, 1988,B,37:3226
- 6 Nikolov S et al. *Nucl. Instr. Meth.* 1987, A, 256:161
- 7 Brand R A. Le Caër G. *Hyperfine Interactions*, 1989, 47: 607

- | | |
|---|--|
| 8 Hoy G R, et al. J. Quant. Spectrosc, Radiat, Tranf., 1989, 40:763 | 45:225 |
| 9 Eibschutz M, et al. Phys. Rev., 1988, B, 38:8858 | 128:201 |
| 10 Mills R L, et al. Nature. London 1988, 336(6201):787 | 13 Vandenberghe R E, et al. Hyperfine Interactions, 1990, 53:175 |
| 11 Dickson D P E, et al. Hyperfine Interactions, 1989, | |
| 12 Chorazy M, et al. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1988, | |

Progress in Mössbauer Spectroscopy

Xia Yuanfu

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract The developments and achievements in Mössbauer spectroscopy during recent 3 years are reviewed. The use of the Mössbauer effect is still increasing and expanding to all subjects of sciences. Most of the papers concern with fundamental research, some refer to industrial applications and many are about material research. The growth in the Mössbauer literature continues rapidly. During this period of time the number of Mössbauer publications increased from 1500 per year to 1800 per year. Various international conferences in this field were held frequently, which are reviewed largely in the field of Mössbauer spectroscopy. It shows that the field is very much alive.

Key Words Mössbauer spectroscopy.

弥散离子流烧伤治疗仪研制成功

随着现代化工业生产的发展,及人民生活水平的提高,各种意外的烧伤、烫伤几乎是无法避免的。由中国科学院高能物理研究所和中国医疗器械工业公司联合研制的弥散离子流烧伤治疗仪,已于1991年12月通过了国家医药管理局组织的专家鉴定。

弥散离子流从本质上看,是空气离子化范畴中具有特定能量的,在空间中以弥散离子形式存在的,单极性荷电离子流。这种离子流有很好的医疗保健作用和临床治疗效果。弥散离子流烧伤治疗仪就是根据这种原理制成的。这种弥散离子流烧伤治疗方法与常规的药物烧伤治疗方法相比,是一种在治疗对策和治疗方法上的重大改进与创新。

弥散离子流烧伤治疗仪适用于各种类型的烧伤和烫伤,是治疗2度(包括深2度)烧、烫伤的理想设备,又是3度及3度以上烧、烫伤的理想辅助治疗设备。在临床应用中它已显示出许多优点:1.治疗程序简单,费用低、疗效好、无任何副作用。2.弥散离子流能促进人体提高脑啡肽、内啡肽和干扰素的水平,能较快地起到镇静、镇痛的

作用,具有脱敏、止痒作用。3.弥散离子流烧伤治疗仪能抑制细菌生长,净化创面周围的空间环境,有效地控制创面感染。能降低机体对组织胺的敏感性,具有脱敏、止痒作用。4.能通过皮肤粘膜,引起深部组织的生理反应,刺激神经感受器,引起温度和血管反应,减少血管通透性和创面渗出,加速创面上皮形成,有效地帮助病员渡过休克关。5.弥散离子流能直接进入呼吸道和肺泡,能明显改善换气功能,提高血氧饱和度,加速创面康复。对治疗内呼吸道烧、烫伤尤其有利。弥散离子流能促进组织细胞生物氧化还原过程,提高机体免疫力,从机体整体功能上,促进病员的康复。

弥散离子流烧伤治疗仪的研制成功,使基层医疗机构都能直接接收烧、烫伤病人,进行治疗。克服过去因条件限制,不能及时解除病员痛苦,容易造成感染,延误病情的缺点。并且疗效好,康复快,能有效地保护劳动生产力,具有明显的社会效益和实用价值。

(中科院高能所 李士 孙岳供稿)