

我国穆斯堡尔谱学应用研究进展

李士 徐英庭

(中国科学院高能物理研究所, 北京)

一、概 述

穆斯堡尔效应是一种原子核无反冲 γ 射线的共振吸收和共振散射现象, 它的能量分辨率极高, 可达 10^{-10} — $10^{-14}(\Gamma/E\gamma)$ 。它是1958年由西德科学家穆斯堡尔(R.L.Mössbauer)发现的, 1961年获得了诺贝尔物理学奖。穆斯堡尔效应自发现以来, 已经历了30余年的历史, 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, 它不仅在理论上具有深刻的意义, 而且具有广泛的应用价值。可以说在研究物质微观结构的自然科学各个领域中都几乎都有踪迹。

自从穆斯堡尔(以下简称M)效应问世以来, 其发展速度十分惊人, 从最初利用它验证爱因斯坦相对论(引力红移实验)到逐渐扩大到自然科学的各个领域, 尤其是随着计算技术的发展使用M谱学技术能得到定性和定量的信息。

目前全世界大约有七十多个国家, 二千多名M谱学专业研究者, 六千余名科学工作者的研究工作中涉及到M谱学。全世界每年发表的有关M谱学的文章在六十年代约150篇/年, 七十年代约700篇/年, 而目前约2000篇/年。M谱学国际组织是国际M谱学咨询(顾问)委员会, 该组织设有自己的杂志和数据中心。国际上的学术交流活动很多, 除了每两年举行一次国际M效应应用会议(ICAME)之外, 还有区域性和专门论题的国际会议(见表1)。

表1 国际穆斯堡尔效应应用会议(ICAME)
Table 1 Situation of the international conferences(ICAME)

时间/a	举办地区	地点	时间/a	举办地区	地点
1960	美国	Urbana	1974	法国	Cracow
1961	法国	Saclay	1976	希腊	Corfu
1962	苏联	Dubna	1977	罗马尼亚	Bucharest
1963	美国	Cornell	1978	日本	Kyoto
1967	保加利亚	Varna	1979	南斯拉夫	Portoroz
1968	新西兰	Wellington	1981	印度	Jaipur
1969	匈牙利	Tihany	1983	苏联	Alma-Ata
1971	东德	Dresden	1985	比利时	Leuven
1972	以色列	Ayeleth Hashochar	1987	澳大利亚	Melbourne
1973	捷克	Bratislava	1989	匈牙利	Budapest

M效应原理和应用是在六十年代初期由我国在苏联联合所工作的学者首先介绍到原子能所的, 当时引起了实验核物理工作者的极大兴趣, 徐英庭等人首先组成了一个研究小组开展了初步的研究工作和实验设备的建立。后来由于“文革”的动乱, 工作停顿了很长时

期。到了七十年代初，中国科学院高能物理所（原原子能所一部）建立了我国第一台 M 谱仪，并于 1974 年 11 月在北京召开了 M 效应座谈会，到会的有来自全国 13 个单位的 30 多位代表，这次会议对促进我国 M 谱学的研究和应用起了十分重要的作用。利用这台谱仪高能所与中科院物理所和地质所合作，首先开展了磁学和地质学方面的应用研究工作。而后南京大学，上海原子核所，兰州近代物理所等单位先后都自制了 M 谱仪，并开展了研究工作。到目前为止，全国共有谱仪一百余台，分布在全国二十五个省市自治区。专业从事 M 谱学工作者 260 余人，一般人员数百名，已形成一支人数为世界各国中最多 M 谱学工作者队伍，这为我国 M 谱学的应用奠定了基础。

近年来我国 M 谱学的应用研究发展较快，在中国核物理学会的支持和帮助下，1981 年成立了穆斯堡尔谱学专业组，并且每两年召开一次全国性的 M 谱学应用会议 (NCAME)，除此之外还举行区域性和专业性的学术讨论会和讲习班等（见表 2）。自从专业组成立以后，我们同国际 M 谱学组织取得了联系，从 1978 年开始我国 M 谱学工作者的研究数据被国际 M 谱学数据中心收集，从 1979 年起我国一直派代表参加国际 ICAME 会议（1983 年在苏联召开的会议未参加）。1985 年我学组成员南京大学夏元复同志被推选为国际 M 谱学咨询委员会成员，目前我国科学工作者每年发表的论文篇数约占全世界总数的 10--12%，

表 2 国内穆斯堡尔谱学会议情况
Table 2 Situation of the national conferences (NCAME).

时 间	地 点	会 议 名 称	会 议 情 况
1974.11.5—11.9	北京	穆斯堡尔效应座谈会	13 个单位，30 多位代表参加
1980.9.11—9.25	北京	穆斯堡尔效应在磁学及物理冶金学上的应用讨论会	42 个单位，80 多人参加
1981.6.15—6.31	南京	第一届全国穆斯堡尔谱学会议	83 个单位，136 位代表参加，会议提交论文 88 篇
1982.7—8	南京	为世界银行贷款引进穆斯堡尔谱仪人员培训班	28 所高校，40 多人参加
1982.9.16—9.21	北京	穆斯堡尔谱学在磁学中的应用专题讨论会	50 多个单位，70 多位代表参加提交论文 50 余篇
1983.7.11—7.26	北京	穆斯堡尔谱学计算机拟合学习班	40 多个单位，70 多位代表参加
1983.12.15—12.20	广州	第二届全国穆斯堡尔谱学会议	83 个单位，128 位代表参加提交论文 136 篇
1986.4.8—4.12	苏州	第三届全国穆斯堡尔谱学会议	93 个单位，202 位代表参加提交论文 197 篇
1988.7.25—7.29	兰州	第四届全国穆斯堡尔谱学会议	30 所大学，17 个科研单位，132 位代表参加，提交讨论 175 篇

表 3 我国已公开发表的 M 谱学论文情况
Table 3 Situation of the percentages of scientific publications in Mossbauer spectra fields

年 度		1976—1980	1981—1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989.1—1989.6	合计	百分比/%
领 域 和 篇 数	仪器、方法学	8	12	5	4	12	8	13	4	1	67	13.5
	磁学、固体物理	12	22	21	2	18	28	20	35	12	170	34.2
	化 学	9	11	9	5	23	12	2	16	3	90	18.1
	生物、医学	1	2	1	0	4	1	2	2	0	13	2.6
	地质矿物	8	14	4	6	8	13	10	11	2	76	15.3
	考古和特殊应用	0	5	3	0	2	5	5	10	3	33	6.6
	评述性文章	8	5	5	3	5	3	10	7	2	48	9.7
	合 计	46	71	48	20	72	70	62	85	23	497	100

在 1987 年在澳大利亚召开的 ICAME 会议上, 我国提交发表的论文约占总数的 15%, 仅次于西德、美国等国家。表 3 为 1976 年至 1989 年 6 月份之间我国科学工作者已公开发表的论文分布情况。十几年来在国内外刊物上共发表论文 497 篇(不包括国内会议论文), 许多论文都具有一定的创见和新结果, 一些论文受到国际同行的注意和重视, 这反映出我国 M 谱学应用研究工作的快速进展。从表中看到, 在磁学和固体物理中应用的论文所占的比重最大(34.2%), 其次是化学(18.1%)、地质矿物学(15.3%)、仪器和方法学(13.5%), 而其它领域比较薄弱。

二、磁学和固体物理方面的研究

M 谱学在固体物理和磁学方面的研究应用十分广泛, 本文只能就一些主要方面加以评述。对于铁氧体材料, 林梅梅等人研究 YCaInGeIG 微波铁氧体中铁离子的分布, 并对非磁性离子引入后对磁性的影响进行了讨论。杨燮龙等人对 LiZn 铁氧体进行了研究, 确认该铁氧体在 B 亚点阵的 Fe^{3+} 磁矩存在倾角。刘蓬贤等人对 M、W 和 X 型六角钡铁氧体进行了研究, 认为 X 型可以视为 M 和 W 型的叠加。李士等人对一种掺 Bi, Sn 和 Ge 的 YCaVIG 预烧料的 σ , 增大原因进行了讨论, 认为是由两种趋势相反的 σ -T 关系的叠加结果, 对该材料在固相反应过程中遇到的工艺困难提供了科学数据。此外, 他们还对 YCaInGeIG 的 M 谱的温度关系进行了研究, 验证了该样品的超精细场 H_i 与自发磁化强度 M_s 之间符合马歇尔方程。

关于磁性材料方面, 郑裕芳研究了以金属铁为样品磁相变状态下的同质异能移位。马如璋等人研究了 FeNiAlTi 半硬磁合金加工过程中相结构的变化, 解释了合金在冷轧和回火后的磁硬化。陈俊明等人测定了回转炉还原铁的各种价态, 对直接还原铁提供了有用的数据。刘荣川等人研究了 Eu_2O_3 在不同载体表面上的分散度, 表明 Eu_2O_3 与不同载体之间相互作用上有差别。对三元硼化物, 平爵云等对 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{85-x}\text{B}_x$ ($x=0-8$) 作了研究, 探讨了硼含量的不同对合金结构的影响。对于磁记录介质的研究, 我国 M 谱学工作者也做了不少的工作。李士等人报导了用 M 谱学方法测量了超细 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉在包钴和不包钴两种情况下的各向异性常数 K , 对包钴 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉矫顽力增大的原因提供了进一步的说明。夏元复等人研究了不同工艺条件下包钴 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉矫顽力的变化并与微观结构联系起来。罗河烈等人对包钴 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末 Morin 相变的影响及有关性质进行了研究。

近年来国内一些单位已开展了非晶玻璃和非晶态合金的研究。夏元复等人对玻璃中铁离子对氧的集聚作用的研究, 证明了 Fe^{3+} 离子对周围氧离子存在较强的集聚作用。李国栋等人研究了 CoFeBSi 非晶合金晶化前后的 M 谱, 明显看出超精细场分布曲线中含有两个物相——高场相和低场相。李士等人研究了 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ 非晶合金的结构弛豫和晶化, 结果表明, 从亚稳态向稳定态转化过程可分为六个过程, 并观察到晶化过程可能是从外部逐步向内部进行的。许裕生等人研究了 $\text{Co}_{74.5}\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{25-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Ge}, \text{Si}, \text{C}$) 非晶合金, 发现了类金属原子的大小对非晶合金的影响。

高温超导材料的研究是当今世界磁学比较热门的研究课题之一, 同样用 M 效应能否对超导研究做出贡献? 也是 M 谱学工作者感兴趣的课题之一。徐未名等研究了 EuYBaCuO 的结构和超精细相互作用, 结果表明, 该物质为单相正交结构, 锂离子在晶格中处于三价态, 周围为一种配位情况, 钕核处存在不对称电场。马如璋等利用 M 效应研究了 YBaCu

FeO 在 78—273 K 区间随温度的变化,发现该材料的无反冲分数及其相应的德拜温度在 110 K 和 220 K 附近出现了极小值,这说明在这两温度附近出现了晶格软化。

三、化学和生物医学方面的研究

在化学方面催化剂的研究是一个传统课题。章素等人研究了铂锡体系催化剂 (Pt-Sn-Al₂O₃),发现载体 γ -Al₂O₃ 对锡的价态有明显的影响,铂能促进锡的还原。张毓昌等人研究了两种不同条件下制备的氧化铬为助剂的中温水煤气变换催化剂,看到颗粒度小的一种比另一种活性高,说明颗粒度的大小与催化活性有一定的关系。

在生物医学方面,丁晓琦等人对地中海贫血进行了M谱学研究,发现在几种地中海贫血样品的谱线上均出现一种或两种附加组分。曾玄圣等人对四种异常血红蛋白进行了M谱的研究,结果表明:某些异常血红蛋白的变构可以导致M参数有相应的改变,同时该样品的轻度不稳定性所产生的衍生物也能在M谱中反映出来,这是用现有的常规方法不能检测到的。

四、地质矿物学方面的研究

M谱学在地质矿物方面的研究,主要用于分析矿物结构,相分析等方面。应育滢等人测量了八个白云母的M谱,发现 Fe²⁺ 的有序度与变质压力有线性关系。这对探讨白云母的地质条件有一定的帮助。陈图华等人对单斜晶系角闪石族矿物进行了阳离子占位和有序-无序的研究,并对它们的成因提供了重要信息。李哲等人研究了铬铁矿中四面体上亚铁和八面体上三价铁的次近邻效应,结果表明次近邻效应不仅存在于硅酸盐矿物中,而且也存在于像铬铁矿这样一些氧化物矿物中。

M谱学还可以用于研究陨石和月球样品。这是M谱学在地质矿物学方面研究的一个新领域。地质所等单位的M谱学工作者对吉林陨石进行了研究,确定了吉林陨石中铁的存在状态,铁在各个物相中的分布等,从而可以对陨石进行分类及变质历史的探讨。陨石的研究对于探讨太阳系的形成和演化及生命起源等具有重要的意义。除此之外,夏克定、张毓昌和李士等人也分别对吉林,路南,恩施和剑阁、新疆铁陨石,宁强碳质球粒陨石进行了M谱学研究,都取得了较好的结果。

近年来M谱学有朝着与能源的开发利用、找矿的方向发展。邵涵如等人对我国江苏三口油井的岩芯样品进行了研究,观测到石油母岩中石油成熟度与铁白云石的出现相对应。如能再取得大量数据,可能会对研究石油的生成与找油有一定的意义。

五、考古和特殊应用

M谱学在考古方面的研究是一个重要课题,而且具有广阔的前景。秦广雍等人对秦始皇兵马俑的部分样品进行了研究,确定了几种陶俑的烧制温度,并根据 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的强度比确定秦俑主要在还原气氛中烧制的。潘贤家等人研究了河南龙山文化时期的古陶片。结果表明,四种样品中顺磁成分 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ M参数都随年龄的增加而增加,铁磁部分相对强度随年龄增加而减小,并推算古陶片的最高锻烧温度为 700—800°C。他们的结果还表明我国陶器烧结技术比古埃及早一千年。

章佩群、吴咏华等人分别对汉代几块青铜镜残片进行了¹¹⁹Sn的M谱分析,给出了透

射与散射谱的对照,证实了铜镜表面是 Sn(IV)氧化物,内部为 Cu-Sn-Pb 合金,而且得到从表层到内层的变化规律。

此外,洪蕊玉等人曾研究了三千年前的鳄鱼脊椎骨化石。蒋乃兴等人研究了江苏高邮天山二号汉墓“题漆”涂料的矿物组成和元素组合。都得到了较好的结果。

在M谱学特殊应用方面我国科学工作者也作了一些很好的工作。唐孝威等利用M效应测量了光子穿透介质前后的能量变化,由此估算 14.4 keV γ 光子磁矩上限不超过 4×10^{-6} 玻尔磁子。王克斌等人利用M效应精确的测定了铝对 ^{57}Fe 核 γ 射线衰减系数为 0.00874 ± 0.00020 (cm^2/mg),这样高的精度是其它方法不能比拟的。李士等人利用M效应研究了穿透介质前后光子能量的变化,结果表明二者在 4×10^{-10} eV 精度内相等。张桂林等人研究了 ^{129}I 无反冲 γ 辐射量子拍效应。夏元复等人利用M谱分析悬铃木上的绿斑,可以准确了解铁污染的分布,而且不仅可以定量,还可以得到污染铁的化学结构。

六、仪器和方法学方面的研究

在M谱仪方面,我们国家已能成批生产定型的M谱仪,而且从质量和性能上完全符合要求,如北京核仪器厂生产的 FH-1913 型和微机型M谱仪,南京电子管厂生产的 MS-1 和 MS-2 型M谱仪,南京大学生产的双通道M谱仪控制及数据接口等。

在探测器方面,徐英庭等人研制了一个端窗流气式正比计数器和一个具有双极脉冲对基线漂移补偿的放大器探测系统。胡文祥等人研制了平行板雪崩计数器,它能测量弱源的M谱线,此外他们在国内还首先研制了测量内转换电子的背散射计数器。

在M谱仪附属设备方面,上海电器研究所和北京机械工业自动化研究所,均生产了低温液氮超导磁体装置。我国有许多单位都能生产液氮低温恒温器。南京大学设计制造了一台激光干涉测速装置,其测速范围为 $\pm 5 - \pm 300$ mm/s。在M放射源方面,中国原子能科学研究院,四川大学原子核科学技术研究所,均试制成功了 ^{57}Co 放射源,替代了一部分进口源。

在M谱学的数据处理方面,我国M谱学工作者做了大量的工作。李哲等人对已知物相标准谱和未知物相谱采用了一个统一的表达式,并设计了一种程序,除能进行拟合计算外,尚可进行剥离或剥离拟合混合运算。蔡延璜等人对不同类型M谱的解析方法进行了介绍。蔡瑞英等介绍了一种含有修正因子的高斯-牛顿法。金慧娟等人首先使用了不求逆矩阵方法解析M谱。郑裕芳等介绍了用剥离法解析M谱。金明芝介绍了用 M-P 广义逆 A^+ 的最小二乘法拟合M谱。徐祖雄等人介绍了一种解析非对称的非晶合金的M谱的方法。李士等人系统地介绍了M谱的解析方法和最新进展,并对各种方法进行了分类。马如璋等人介绍了M谱拟合 χ^2 容许值的统计理论。金国樵介绍了全屏幕键控M谱拟合技术,其特点是解谱自动化程度高、彩色谱图层次分明,便于识谱。

七、结 语

综上所述,十几年来我国M谱学的应用研究发展很快,在国际上受到瞩目,这主要表现在我国M谱学工作者在国内外发表的论文数量有很大的增长。但是和国外目前水平相比,我们还有一定的差距。这主要表现在:(1)有相当的研究工作质量不高,选题没有瞄准国际空白,物理思想比较欠缺;(2)实验方法比较单一,缺乏极端情况下的M数据(如深

低温、强磁场、高压等)；(3) 使用的M放射源种类少，目前仅限于 ^{57}Fe ， ^{119}Sn 和 ^{151}Eu ；(4) 理论方面的工作尚属空白。我们认为，今后应利用我国的某些优势（例如考古），瞄准国际空白，开展材料科学、能源、考古及工业中的应用等方面的研究课题。此外应注意与其它新技术的配合，如 μSR （ μ 介子自旋转动）、中子散射和同步辐射技术中的EXAFS（扩展X射线吸收边精细结构）等，以便获得更完整、更详细的信息，以弥补M谱学不足之处。可以预计，在今后的几年中M谱学的应用研究在我国会得到更快的发展，以迎接1991年在我国将要召开的国际M效应应用会议（ICAME）。

本文在撰写时采用的资料均为已正式发表的论文。由于作者的水平和篇幅限制，选择时带有一定的任意性，很不全面，错误之处望读者指正。

（编辑部收到日期：1989年12月2日）

HEADWAY OF THE MOSSBAUER STUDY AND APPLICATION IN CHINA

LI SHI XU YINGTING

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing*)

www.cnki.net