

穆斯堡尔谱学 基础和应用

夏元复 陈 懿 编著

7.4

科学出版社

穆斯堡尔谱学基础和应用

夏元复 陈 懿 编著

科 学 出 版 社

1987

内 容 简 介

穆斯堡尔谱学是六十年代以来迅速发展起来的一项跨学科的新技术领域。它源于核物理，但是在各个自然学科中已得到广泛和重要的应用。

本书介绍了穆斯堡尔谱学原理，实验方法以及它在生物学、地质学、考古学、物理学和化学等方面的应用。注意适当反映了近年来的一些重要成果，着重于方法的物理概念和其实际应用。

本书适宜于非物理专业的大学生、研究生、教师 and 科技工作者阅读和参考。

穆斯堡尔谱学基础和应用

夏元复 陈 懿 编著

责任编辑 姚平录

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 8 月第 一 版	开本：787×1092 1/32
1987 年 8 月第一次印刷	印张：9 7/8
印数：0001—2,300	字数：226,000

统一书号：13031·3618

本社书号：5149·13-3

定 价： 2.35 元

前 言

穆斯堡尔谱学虽起源于核物理,但已深入到化学、固体物理、生物、冶金、地质、考古、环境科学等众多科学技术领域之中,它是近年来在核技术方面发展最快的分支之一。就国内而言,近十年来在高等院校、科研机构以及生产部门已经建立了近百个穆斯堡尔谱学实验室,开始将穆斯堡尔谱学应用于非晶材料,生物体系,固体表面和化学催化,地质学,矿物学和考古学,化学结构和化学键,晶格动力学和相转变,磁性材料和超精细场研究,辐射损伤和离子注入,金属和合金、弛豫等各方面。

穆斯堡尔谱学的广泛应用,实际上已经形成了一个引人注目的跨学科领域,为在各个学科里有着广泛兴趣的科学工作者间的联系架起了桥梁。因此对于非物理专业的科学工作者和高等院校师生来说,如果有一册介绍穆斯堡尔谱学及其应用的书籍可能是有益的。本书主要为这方面的读者介绍穆斯堡尔谱学基本原理及其在一些学科领域里应用的典型例子,除了计算机数据处理以及穆斯堡尔谱线形状推导这两节难以避免数学推导外,其它几章都力求着重概念介绍,避免一些公式的详细推导,但又给出了定量结论。并希望在保证有必要的通俗性的前提下有适当的深度,着重为这项技术的推广应用服务。

全书共五章,分别介绍穆斯堡尔的发现,穆斯堡尔的原理,实验方法和数据处理,在现代科学中的应用,以及可预期到的近期发展。重点在突出方法的物理概念和在各领域的应

用,希望对各领域的工作者能有参考价值。本书第一、四章由陈懿编写,第二、三、五章由夏元复编写,全书经夏元复统一整理而成。

本书在成稿过程中,得到了朱德煦、林承毅先生的帮助。成稿后,李寿楠、林克椿等先生审阅了全部书稿,作者在此一并表示衷心的感谢。

书中一定还有缺点和不妥之处,恳请读者提出宝贵意见。

作 者

目 录

前 言

第一章 穆斯堡尔的发现	1
1.1 引言	1
1.2 穆斯堡尔发现以前的 γ 射线的共振吸收和散射	3
1.3 穆斯堡尔的重大突破—— γ 射线的无反冲共振效应	8
第二章 穆斯堡尔谱学原理	16
2.1 γ 射线的共振吸收	16
2.2 原子核及其周围环境	24
2.3 穆斯堡尔谱	29
2.4 超精细相互作用	37
2.5 穆斯堡尔原子的运动	55
2.6 弛豫效应	59
第三章 实验方法和数据处理	68
3.1 穆斯堡尔谱仪	68
3.2 速度校准和实验几何条件	86
3.3 样品厚度	94
3.4 数据处理	97
3.5 内转换电子穆斯堡尔谱学	107
3.6 实地研究的穆斯堡尔谱学方法	112
第四章 穆斯堡尔谱学在现代科学中的地位	117
4.1 在生物学中的应用	117
1. 血红素蛋白 2. 铁硫蛋白 3. 医学病理方面的应用	
4. 结束语	
4.2 在矿物学和考古学中的应用	147
1. 硅酸盐矿物的研究 2. 矿物燃料及其有关体系的研究	

3. 在与考古学有关研究中的应用	
4.3 在物理学中的应用	192
1. 引力红移的验证 2. 在物理冶金中的一些应用	
3. 磁微晶研究	
4.4 在化学中的应用	223
1. 在配位化学研究中的应用 2. 在多相催化研究中的应用	
3. 冷冻液相体系的研究	
第五章 穆斯堡尔谱学的展望	276
5.1 穆斯堡尔谱学方法学的展望	277
5.2 穆斯堡尔谱学应用的展望	283
5.3 若干新奇的探索	287
附录一 质量吸收系数	298
附录二 d 轨道分裂和 $V_{zz}(C.F.)$ 的估算	304
附录三 点电荷模型和一些常见结构的 $V_{zz}(L)$	309

第一章 穆斯堡尔的发现

1.1 引言

历史上杰出的科学实验，不少是因为在本学科领域中进行了开拓性的工作，或者开辟了新的研究途径而闻名，但也有一些则主要是由于它在其它学科领域里得到重要、广泛的应用，产生了深远的影响而著称。穆斯堡尔效应属于后者，它起源于核物理中对 γ 射线无反冲共振吸收的研究，但所得成果却在物理学、化学、生物学、地质学、冶金学、材料科学、环境科学、甚至考古学等自然科学的广泛领域中都得到重要应用。

1956年，联邦德国27岁的穆斯堡尔(R.L.Mössbauer)在梅厄-莱勃尼茨(H.Maier-Leibnitz)教授指导下攻读博士学位。他把注意力放在许多物理学家已为之努力了约三十年的有关 γ 射线共振吸收的研究上。这个想来理所当然的现象在实验室里却一直未能圆满实现，穆斯堡尔在继承前人工作的基础上，对 ^{191}Ir 129 keV γ 辐射的共振吸收进行研究。出乎指导教授和他本人的意外，在所用的 γ 射线计数系统中观察到与预期结果相反的现象。在事实面前，穆斯堡尔以严谨的科学态度和精湛的实验技术，敏锐地抓住新事物，并借鉴拉姆(W.E. Lamb)关于晶体中原子对中子俘获研究的成果以及其他一些科学家的理论工作，不仅用实验事实证实了这个“反常”现象的存在，并在理论上对其发生原因给以阐明，前后只两年左右时间，便于1958年发表论文，明确地论述了 γ 射线无反冲发射和共振吸收效应(即穆斯堡尔效应)的特征。他把论

文投稿于德文《自然科学杂志》(Naturwissenschaften)^[1.1], 希望不要引起太多人的注意, 以期能有更多的时间来进一步探讨这个在当时还是全新的现象, 但是论文一发表, 随即在科学界引起震动, 一时索取单行本者超过二百人^[1.2]。当时, 也有相当一部分人, 包括一些著名学者难以理解和接受穆斯堡尔的发现, 例如在著名的洛斯阿拉莫斯国家实验室和阿贡国家实验室工作的一些科学家都曾认为该工作不可置信, 他们打赌说是穆斯堡尔错了, 但是他们尽管怀疑, 却又以认真的态度重复了穆斯堡尔的实验, 所得结果再次证实了穆斯堡尔的结论确实准确无误。这些科学家们尊重事实, 对穆斯堡尔的结论从怀疑转而大力支持, 他们重新用英文发表了结果, 其目的在于进一步引起使用英语的科学界的注意。随后就出现了大量关于穆斯堡尔效应的论文, 在一年左右时间里就发现约有十五个同位素都具有这种效应。1960年80名科学家聚会于美国伊利诺伊州探讨如何把这个能量灵敏度极高而又便于使用的新方法加以应用^[1.3], 使得许多科学家能进行这以前难以开展的一系列实验研究, 这对惯于把物理学新领域同大型加速器相联系而要求大量投资的人们来讲, 非常精确的实验可以在一般大学核物理实验室中进行, 无疑是极为令人鼓舞的事情。就这样, 在很短时间里, 穆斯堡尔效应得到公认, 并付诸应用。1961年穆斯堡尔被授予诺贝尔物理学奖。

近三十年来, 物理学中出现了许多在其它自然科学领域有十分重要应用的实验方法, 诸如核磁共振(NMR), 电子顺磁共振(EPR), 低能电子衍射(LEED), 化学分析电子能谱(ESCA), 二次离子质谱(SIMS)等等。用穆斯堡尔效应研究物质微观结构的领域常被称为穆斯堡尔谱学, 是这些新方法中引人注目的一个。综观这些方法, 一般均按其内容命名, 在引用时公认的方法是取其英文全名的第一个字母加以组合。

这是本着尊重事实的态度,因为一个新方法的出现,总是离不开当时在理论上、实验技术上的进展和彼此结合,往往离不开在不同实验室里许多科学工作者的努力,在一个方法中要分清所有个人的贡献常非易事^[1-4],但是 γ 射线的无反冲发射和共振吸收却公认地使用了发明者穆斯堡尔的名字,这很大程度上是因为穆斯堡尔本人在仅仅三年左右时间里就从实验上、理论上一举攻下这个许多物理学家长期未能解决的课题,对这个方法的建立作出了杰出的贡献。但是,即使如此,他的工作仍然是前人工作的继承与发展,是在前人大量实验(成功的与失败的)的基础上,在当时核物理研究与固体物理研究取得成就的基础上产生的。穆斯堡尔的杰出作用在于他能敏锐地抓住实验事实中的“反常”,敢于冲破传统学术观念的束缚,不失时机地引用当时近邻领域中的成果并进行创新。在以后各章介绍穆斯堡尔谱学的原理和应用之前,回顾一下穆斯堡尔发现的过程是有益的。这是一段饶有趣味、富有启发的科学史上的佳话。

1.2 穆斯堡尔发现以前的 γ 射线的 共振吸收和散射

收听广播必须把收音机调谐到选定电台的播出频率。两个固有频率相同的音叉,如果敲打其中的一个,则另一个会发生共鸣。这些都是日常生活中熟知的共振现象。要实现这些共振必须使发射体系和吸收体系的频率一致,否则就见不到共振效应。也就是说,共振现象具有很高的频率选择性。

早在上世纪末,瑞利(Lord Rayleigh)就预计到在原子体系中也应该会发生共振现象。1904年伍德(R.W.Wood)的钠原子共振荧光实验为此提供了证据。当钠光源中处于激

发态的钠原子跃迁到基态时会发射出能量为 $h\nu$ 的光子 (h 为普朗克常数, ν 为光子频率), 它们可以被作为吸收体的钠蒸气(盛于抽空的玻璃瓶中)的原子所吸收, 此即共振吸收过程。从原子能级的角度看, 也就是这些吸收体中的钠原子吸收光子能量后再从基态跃迁到激发态, 因此屏幕上的光强因共振吸收而明显变弱(见图 1.1)。

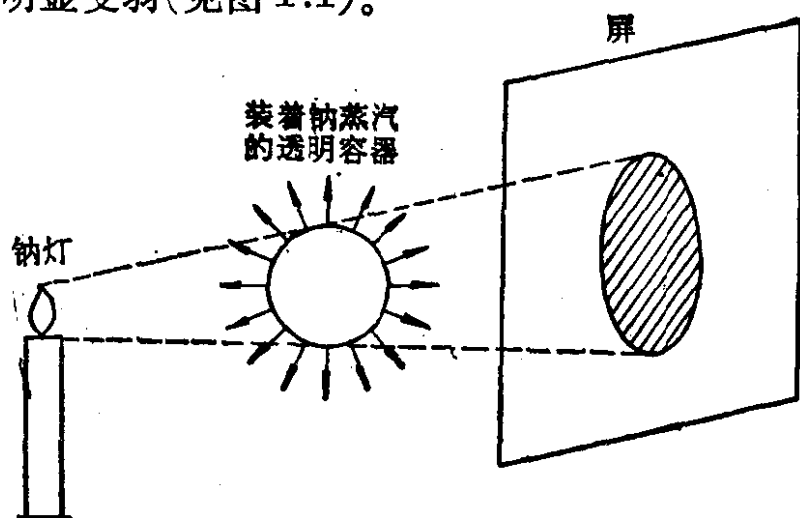
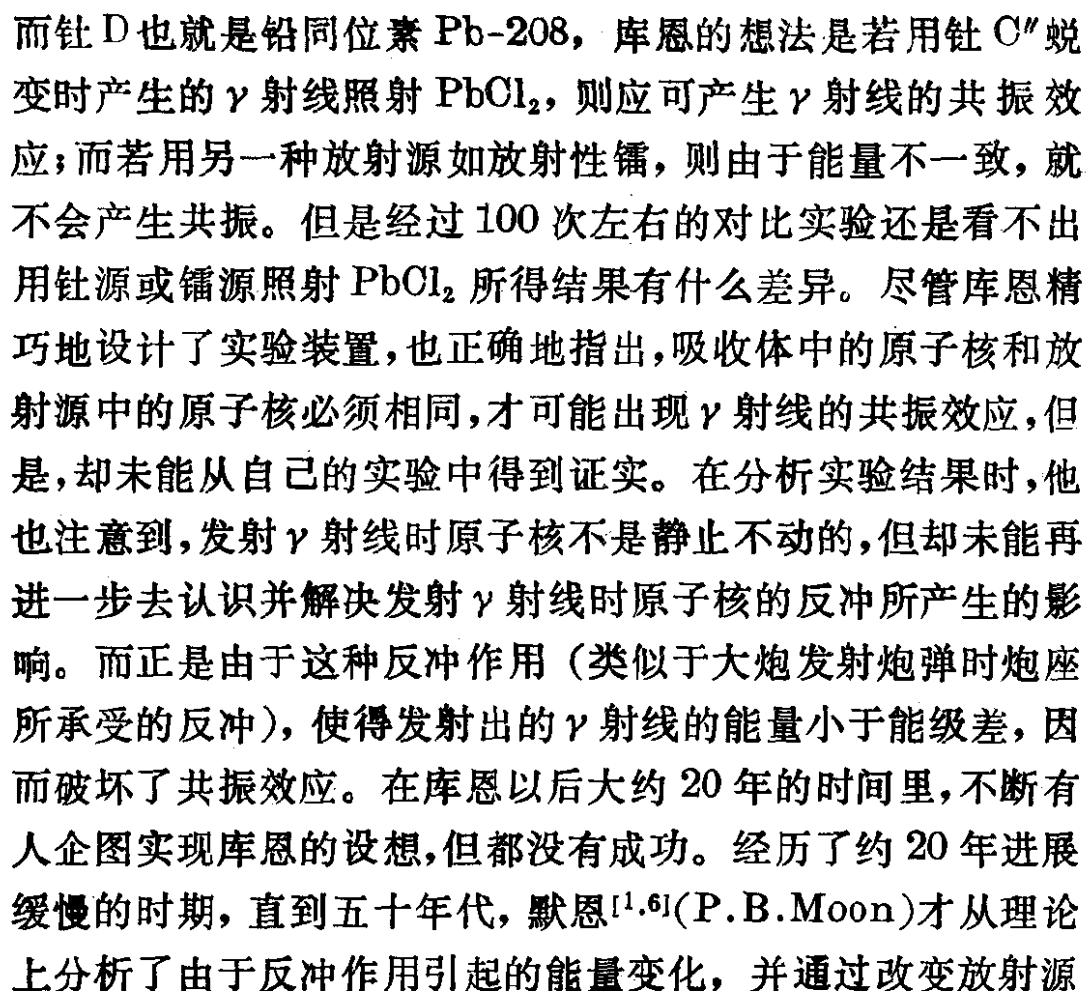


图 1.1 伍德的钠原子共振荧光实验, 屏幕上出现阴影而容器周围出现共振荧光

在经过一段极短的时间(取决于激发态寿命)以后, 受激发态原子又通过再发射方式从激发态回到基态, 而再发射发出的光是各向同性的, 其频率仍为原特征频率, 这就是共振散射现象, 所观察到的再发射光通常被称为共振荧光。共振吸收和共振散射是两个伴随发生的过程, 因此既可以通过测定吸收光强的变化, 也可以通过测定散射光强来判断共振效应。原子体系中的这种共振效应同样也有高度的能量选择性(频率选择性), 它要求发射体系和吸收体系的能量一致, 而共振效应的大小就取决于它们能量重叠部分的多少。这是在原子体系中发生的共振吸收过程。在原子核的领域中, γ 射线也是一种电磁辐射, 人们自然联想到用 γ 射线应当也可以实现原子核的共振吸收或共振散射。这种自然的对比促使物理学家

• 4 •

库恩(W.Kuhn)于1929年首先试图通过实验来观察 γ 射线的共振散射现象^[1,5],已知放射性的钍(Th)源经过蜕变最终得到钍D并释放出 γ 射线;



所处条件来补偿反冲所引起的能量损失，终于取得可喜的进展，观察到了 γ 射线共振现象。

默恩从理论上算出发射 γ 射线时自由原子核因反冲作用而损失的能量为

$$E_R = \frac{E^2}{2Mc^2}$$

(详见第二章)，式中 E 为发生 γ 跃迁时激发态与基态的能级差， M 为自由原子核的质量， c 为光速。这个式子同样也适用于原子能级跃迁时的反冲，此时 E 为跃迁时激发态与基态的原子能级差。通过简单计算可以看出， γ 跃迁时反冲能量大致要比原子能级跃迁时的反冲能量大 $10^6 \sim 10^{12}$ 倍。以Hg为例，一些典型数据见表1.1^[1.7]。

表 1.1 原子跃迁与核跃迁的一些比较

跃 迁 体 系	汞 原 子	^{198}Hg 原 子 核
跃迁能量 E	4.9eV	412keV
自然线宽 Γ_n	$5.6 \times 10^{-9}\text{eV}$	$1.8 \times 10^{-5}\text{eV}$
反冲能量 E_R	$7.5 \times 10^{-11}\text{eV}$	0.46eV

对于原子体系的跃迁而言，其反冲能量远小于自然线宽，所以即使因反冲能的损失引起发射谱和吸收谱线有一定移位，它们仍然明显重叠，不会显著影响共振现象。对于原子核跃迁，则情况大不相同，此时反冲能量的损失远大于其自然线宽(见第二章)，这就导致发射的 γ 谱线与吸收谱线(应注意到吸收时也有反冲作用的影响)不能重叠。这是库恩的实验中不能观察到共振效应的原因^[1.6]。图2.3示意表示了这个结论(见第二章)。由于认识到反冲能量的重要影响，默恩利用多普勒效应，使发射源处于高速运动状态以补充 γ 射线因反冲作用而损失的能量，若源和吸收体的相对速度为 v ，则因多

普勒效应得到的“附加能量”为 $\nu E/c$ ，注意到对吸收体而言同样存在反冲能量的损失，因此可以由 $\nu E/c = 2E_R$ ，来估算所需多普勒速度 ν 的数值。根据这种分析，默恩^[1.6]实现了第一个成功的实验，他把 ^{198}Au 镀在钢制转子边缘的一个位置上，用超速离心机使该转子以 800 米/秒的高速转动，用 Hg 为吸收体，终于观察到了 γ 射线的共振效应。也就在那段时间，马姆霍斯 (K.G.Malmfors) 采用了另一种方法产生多普勒效应，他把源或吸收体的温度提高，使原子的热运动加剧，同样观测到了 γ 射线共振效应，得到与默恩相近的结果。他们工作的共同点是都通过利用多普勒效应来使经过反冲作用之后的发射线和吸收线有一定程度的重叠，从而观察到共振效应，但

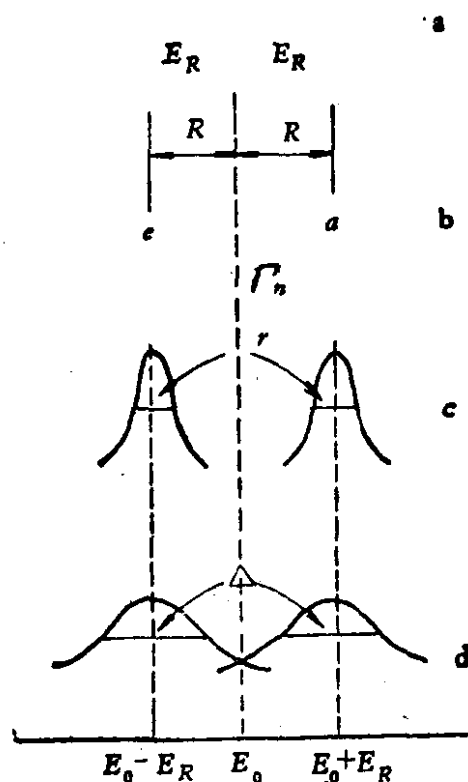


图 1.2 (a) 理想谐振子的跃迁谱线，(b) 由于反冲能量而引起发射谱线和吸收谱线的位移，(c) 考虑到自然线宽后的发射谱和吸收谱，(d) 经多普勒展宽后有一定重叠

是观察到的共振谱线都远宽于自然线宽，这大致上可用图 1.2 示意。

通过使用多普勒效应使谱线展宽的方法终于观测到一定的共振效应，证实了库恩的预想。但是用这种方法，吸收谱或放射谱都得经过展宽，不能由此测定共振曲线的自然宽度，无法得到极窄的其线宽仅为 γ 射线自然线宽两倍的共振谱线，（这一点正是穆斯堡尔效应具有极高能量灵敏度的根源）加之所使用的实验条件相当苛刻，这使得虽然证实了存在 γ 射线的共振效应，却未能够得到直接的应用，因此尽管迈出了可喜的一步，然而在科学界并未引起大的反响，但是这些工作却为穆斯堡尔随后施展其才华创造了条件。

1.3 穆斯堡尔的重大突破—— γ 射线的无反冲共振效应

1956 年穆斯堡尔在海德堡马克斯·普朗克研究所攻读博士学位，他的指导教授梅厄-莱勃尼茨引导他注意当时颇为活跃的 γ 射线共振荧光的研究，并建议他采用马姆霍斯的方法，通过改变放射源或吸收体的温度而使发射谱和吸收谱重叠，因为这个方法比默恩借助超速离心机引起多普勒效应的方法简单。穆斯堡尔决定测定 ^{191}Ir 的 129keV γ 射线的共振吸收。选择这个放射源的原因之一是当时对 ^{191}Ir 核的激发态寿命还未测量过。他所采用的实验设计与马姆霍斯以及默恩不同之处在于测定共振吸收的强度而不是测定共振散射，因为他认为要准确测定散射效应必须考虑弹性散射和康普顿散射引起的本底影响，同时为了实验能方便地进行他决定改变吸收体的温度，来测定对透射强度的影响。他分别用 Ir 和 Pt 为吸收体进行对比，若不发生共振吸收，则探测器所测得

计数与吸收体的温度无关。按当时的预计,若发生共振吸收,则其计数应当随温度的降低而增多。因为按马姆霍斯的观点,降温会使多普勒效应减弱,从而使共振吸收减少,相应地透射强度增加。出乎意外的是,实验结果表明温度降低后透射强度并未增加,相反地却减少了万分之一。在当时这是个奇异现象,因为它意味着降温会使共振吸收程度增强,对于实验中这个微小差异,粗枝大叶者可能会熟视无睹或主观地将之归因于仪器的偏差。但是穆斯堡尔却敏锐地抓住这个前人从未观察到的现象,不惜用一年左右的时间去仔细分析和消除各种可能的偏差来源,由于他所用的电子设备均系自造,对其稳定性能作出足够准确的估计,因而在对大量数据进行统计分析之后,他发现所观察到的“反常”效应虽然微小,但效应的大小却超过计数的标准偏差的3倍,因此是可信的。据此,他认定这种“反常”必定另有原因,而不是来自实验误差。他所使用的部分实验装置见图1.3。

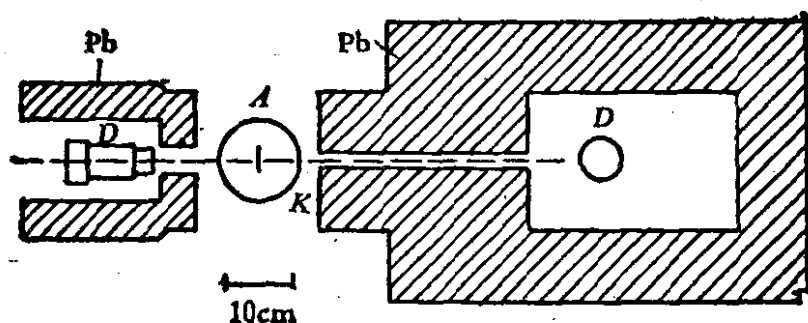


图1.3 穆斯堡尔第一次实验装置的示意图

图中A为吸收体及低温杜瓦,右边铅室内为放射源及其低温杜瓦,
D为NaI闪烁晶体和光电倍增管,K为准直器^[1.8]

穆斯堡尔分别用Ir和Pt为吸收体进行对比,当吸收体温度固定为88K,源的温度从室温变化到88K时通过测定求得 $(I_{\text{Ir}}^{\text{r}} - I_{\text{Pt}}^{\text{r}}) / I_{\text{Pt}}^{\text{r}}$ (I_{r} 为透射强度)与源的温度间的关系,所得结果见图1.4。

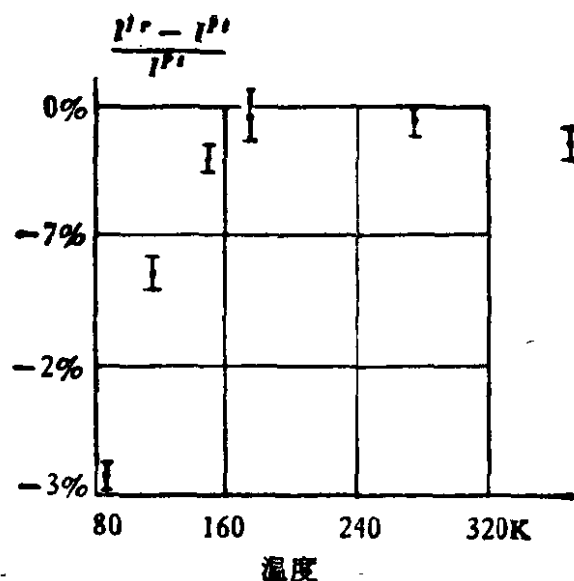


图 1.4 $(I_{Ir} - I_{Pt}) / I_{Pt}$ 与源所处温度的关系
 I_{Pt} 为透射 γ 射线强度, 吸收体温度为 88K [1.8]

对于 ^{191}Ir 的 129keV γ 射线来讲, Pt 当然不会发生共振效应。 I_{Pt} 是透射的本底强度, 而 I_{Ir} 则为经共振吸收之后的透射强度。图 1.4 明确表明, 随着温度的升高该透射强度增加, 也就是 Ir 的共振吸收变弱。有了可靠的实验结果, 接着就是如何理解这个过去从未被观察到的事实了。至此我们可以看到良好的选题、精巧的实验技术、敏锐的观察和科学的分析, 使穆斯堡尔能有把握地肯定了这个前人未见的新现象。在开始试图对之进行解释时, 他先是不十分明确地意识到晶格的束缚力可能会对共振吸收效率产生影响, 但仍苦于不能阐明产生上述现象的原因。这时他注意到拉姆关于在晶体中原子对中子的俘获过程的著名论文, 以及另一些理论工作者关于原则上谱线宽度不可能等于自然线宽的论点 (这结论显然是错误的), 在仔细分析了拉姆的观点后, 穆斯堡尔创造性地指出: “束缚在晶体内的原子核在发射或吸收 γ 量子时, 一般会使吸收反冲动量的晶格的振动状态发生变化。由于内能的量