

核谱学和核效应的应用

倪新伯

(中国科学院上海原子核研究所)

关键词: 核反应谱学 卢瑟福背散射分析 穆斯堡尔效应 扰动角关联 核磁共振 正电子湮没 超灵敏质谱

核谱学和核效应的应用有着其它技术无法比拟的优点,它的方法之多、精度和灵敏度之高、应用范围之广、应用价值之高,都是非常突出、非常引人醒目的。如人类第一次从宇宙飞船上发回月球表面元素分析数据就是用了 α 粒子的背散射方法。从苏联西伯利亚冻土中发现的幼长毛象遗体身上仅仅取下4毫克肌肉样品,经3小时的超灵敏质谱分析,就得出这只幼长毛象已在地下长眠了两万七千年的结论。又如正电子湮没照相和装有电子计算机的层析照相以及核磁共振层析照相,已成为医学诊断的绝妙方法获得惊人的发展。核谱学和核效应除用于核物理、原子、分子物理研究外,还广泛用于固体物理、化学、生物学、生命科学、医学、犯罪学、地质、考古、宇航、天体、原子能工业以及海洋、大陆资源的开发等方面,而且都已取得较好的成果,为促进许多学科和国民经济的发展作出了重大的贡献,并取得显著的经济效益和社会效果。现将核谱学和核效应的主要方法和应用情况作一简介。

一、核谱学的应用

1. 核反应谱学

有些共振反应、轻核直接反应和重离子引起的核反应具有大的反应 Q 值或大的反应截面,伴随这些核反应产生的特征 γ 射线和各种带电粒子能谱及相应的产额测量,可以达到识别和分析靶核的目的。

在最近十年中,这种方法已被发展成为一种加速器离子束分析技术。不仅可用它来定量分析元素,还可用来测量某种元素的深度分布。它更适用于重基质中轻元素杂质($Z \leq 14$)的分析,这正好与背散射分析、粒子激发 X 射线分析相互补充。它的灵敏度一般为 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ at/cm}^2$,个别可达到 10^{12} at/cm^2 。分析深度一般为几个微米,个别可达几十微米,深度分辨本领一般为 $0.01 \sim 0.1$ 微米,最佳可达 $20 \text{ \AA}$ 左右。作为痕量分析方法,核反应分析有它的独到之处,如对 ^{19}F 的分析,PIXE和RBS方法都不行,但可用 $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ 核反应来分析,并且具有很高的灵敏度。 1 MeV 质子对原子序数92基质中 ^{19}F 的探测极限为 6 ppb ; 4 MeV 质子,其探测极限可达 0.07 ppb 。然而这种方法的最大特色是善于探测杂质元素在材料中的深度剖面分布。

核反应能谱分析,现已在许多方面得到了广泛的应用,如冶金中研究抛光过程、表面处理、腐蚀现象和各种金属表面的氧化、氮化、氢化现象。研究离子束轰击、注入和溅射等情况下的表面现象。在薄膜制备中用于研究各种薄膜的增长、真空沉积、溅射机制、纯度、痕量沾污以及 Na 、 F 等杂质元素在高温下的迁移行为。在生物学中用于分析粮食、蔬菜、茶叶、食品中某些轻元素的含量,分析牙齿珐琅质中氟元素含量的深度分布。在电化学中用于研究电极状态、表面纯度、阳极氧化、化学反应机制等。此外还用于半导体工艺、地质、考古等方面。另外值得注意的是 ^7Li 、 ^{11}B 、 ^{15}N 、 ^{19}F 等重离子对氢的分析目前用得很多,因为氢在材料表面和深度剖面分布情况与材料的物理和机械性能有着密切的关系,值得引起注意。

2. Rutherford 背散射(RBS)

利用 p 、 α 和某些重离子的背散射分析方法,在五十年代开始利用,六十年代以来已被广泛地应用。如1967年美国“测量员5号”空间飞船,就是用 ^{242}Cm 的 α 粒子背散射对月球表面进行分析,并第一次向地球发

回了月球土壤的化学成分的数据。

在 Rutherford 背散射过程中有三个特点:一是散射回来的离子能量损失与发生碰撞的靶原子种类有关,因此这种背散射能谱可提供靶物质原子种类的信息以确定靶物质中含有何种元素;二是入射粒子在射入和射出靶物质的途径上要损失能量,被在不同深度的同一种原子核散射回来的离子能量将不同,因此这种背散射能谱可提供靶物质的深度分布信息;三是对一定靶物质而言,入射离子发生背散射的几率也是一定的,所以可以从这种背散射的能谱分析得到靶物质含量的定量分析。这种方法分析深度一般从几十 Å 到几个微米的近表面区域。它特别适用于轻基质中的重元素分析。这种方法简便、快速、直观可靠,无需标准样品即可行定量分析,无需腐蚀、剥离表层即可给出深度分布信息。用重离子背散射分析表面污染的重元素,具有很高的灵敏度。如用 C⁺束分析 Au、Hg、Pb 等元素,灵敏度可达 10^{10} at/cm²。把重离子用于浅表层微量元素的分析,具有好的质量分辨率和深度分辨率。

近年来 RBS 分析已得到迅速发展和广泛的应用。它不仅用于电子器件工艺,也大量用于晶体结构、材料科学、核能材料的研究。在电子材料方面研究阳极氧化、薄膜沉积、保护层成分,金属氧化过程等。在材料科学方面研究薄膜反应、杂质溶解与扩散、超导膜和磁膜的形成等。在核能材料方面研究包壳材料、第一壁腐蚀、氦和氢的侵入与腐蚀等。

目前,离子束散射分析技术,还在不断向纵深发展,在方法上出现了前向穿透散射、核力作用下的弹性共振散射,以各自的特性弥补 Rutherford 背散射的局限性,以致得到更广泛的应用。

二、核效应的应用

1. 穆斯堡尔效应

穆斯堡尔效应是 1958 年德国人穆斯堡尔发现的无反冲 γ 发射和共振吸收现象。也是属于超精细相互作用的一种方法。二十多年来,已有 45 种元素、大约 100 多个核素的 120 条 γ 射线被发现和观察到穆斯堡尔效应。但绝大多数穆斯堡尔核素要求有低温和固态的条件,使实际应用受到一定的限制,目前在常温下最常用的仅是 ⁵⁷Fe 和 ¹¹⁹Sn 两种同位素。

穆斯堡尔效应有三个参量:化学移、四极劈裂和超精细场。通过谱线的横向移动就可得到化学移,可测定离子的电状态和价态。由劈裂的穆斯堡尔谱线之间的距离,得到电四极劈裂,可提供离子邻近状态的信息。在超精细磁场作用下产生塞曼劈裂,因而从谱线劈裂的裂距可直接提供磁性材料内部有关的磁性情报。穆斯堡尔效应方法的最大优点是无损、高精度。其测量的共振谱线十分尖锐,谱线能量分辨本领可达 10^{-12} — 10^{-15} 的量级。它能给出物质微观结构的物理和化学信息,已成为很多学科基础研究的有力手段。

穆斯堡尔谱已被应用于广阔的研究领域。在物理中用来验证广义相对论的光谱线能量红移;测定核激发态和基态半径的变化;研究晶体结构、弛豫现象,传导电子对半导体超精细结构的影响;确定磁转变临界点及易磁化方向等。在化学中用于研究化学键、价态、自旋态和电子组态;研究腐蚀机理和热分解过程;研究反应机理和反应动力学、反应中间产物及催化剂的结构等。生物学中研究在正常病理条件下新陈代谢引起的变化;研究含铁蛋白质的结构和功能的关系。这可能对分子生物学和生命起源作出贡献。在地质学和矿物学中,穆斯堡尔谱是最有用的“指纹”手段,用于鉴定岩石的结构、组分、价态、有助探索矿床成因。此外还用于冶金学和考古学中。

目前穆斯堡尔技术及其应用还在不断发展,如穆斯堡尔效应与中子衍射技术相结合,解决生物大分子的结构已取得了进展。国际上有几个实验室正在用同步辐射代替通常的穆斯堡尔源进行穆斯堡尔效应的实验。这种同步辐射源强度大、极化度高,而且时间脉冲结构性能好,有发展前途。

2. 扰动角关联(PAC)

扰动角关联方法也是一种超精细相互作用的方法,它是利用激发核态磁矩和电四极矩分别和周围介质中的磁场和电场梯度的相互作用,通过角关联谱线的变化来研究原子核及其周围介质的微观特性的方法。扰动角关联技术发现于 1950 年,次年就用于核物理的研究工作。随着角关联技术本身的不断发展,自六十年代起出现了核磁共振扰动角关联、离子注入扰动角关联、频闪观测扰动角分布、在束 γ -带电粒子扰动角关联等,

研究内容也逐渐扩展到固体物理、磁学、生物学、化学及原子、分子物理学等许多领域,并取得了一系列有实用价值的成果。

扰动角关联方法与其它超精细相互作用方法比较,除了制备合适的样品难度大以外,有着许多优点:它所研究的介质不仅可以是固体,也可以是液体和气体。实验可在任何温度下进行,而且有高的灵敏度。由于频闪观测扰动角分布和核磁共振扰动角关联技术的出现,扩大了所研究的核态的寿命范围(10^{-12} — 10^8 s)。由于离子注入扰动角关联技术的出现,原则上每个核都可以作为一个探针核加以利用。扰动角关联在生物学中的应用,不仅可观察晶态的生物大分子,也可观察常温溶液中的生物大分子。无需干燥或低温冷冻。生物大分子在有机体中都是处于体液中发挥其生物功能的,因此在溶液中测得的扰动角关联参量与生物体内的真实情况相近,从而大大提高了实验的价值。

目前,扰动角关联在核物理、固体、生物学研究中的应用非常突出。在核物理研究中用来测量原子核激发态的磁矩、电四极矩;通过某些核高激发态 g 因子测量来研究“回弯”现象;还用来测量能级寿命、重离子的射程歧离等。快速重离子在铁磁物质、稀土等材料慢化过程中产生一个高达 10^8 高斯的核反应瞬时磁场,已被用来测定短寿命激发态的磁矩;1982年,发现快速重离子在非立方对称或差于立方对称的晶体材料中的减速过程中,产生一个高达 10^{17} — 10^{18} V/cm² 的瞬时电场梯度,有希望为短寿命激发核态电四极矩的测定提供一种新的手段。在固体物理中用来测量铁磁物质、稀土元素中的超精细场,研究固体的辐射损伤以及各种退火类型的影响,研究Ⅱ类超导体内的磁场分布、分析抗铁磁材料中的微观结构和不同冶炼技术所得合金的显微结构等。在生物学研究中用来分析蛋白分子的构型、测定某些病变引起分子内部的变化、检测放射性核素在生物体内和体外的化学形式、测定金属离子对生物大分子络合物的解离常数和电四极相互作用频率、研究生物大分子中金属离子的价态和配位结构等。也可用来研究某些酶的反应机理和遗传物质 DNA 不同条件下的结构特性的变化。在医学上也有一些有趣的探索,有可能发展成为某些疾病早期诊断的手段,并从分子内部的变化去寻找病变的根源。

3. 核磁共振(NMR)

磁矩不为零的原子核在恒定磁场中可与射频电磁场发生共振,即核磁共振。它是最早被应用的核技术之一,它和穆斯堡尔效应、扰动角关联一样,也是属于超精细相互作用的方法,但它有着不同的应用侧面。对磁共振原子的识别,即核磁共振的测量,可以确定磁共振的种类、所处的物理化学环境、化学位移 δ 、自旋-自旋耦合参量 J 等。

从1946年在石蜡和水中首次测到 NMR 算起, NMR 谱学已有了近四十年的历史。它在五十年代和六十年代起过突出的作用。随着核磁共振谱学在仪器、方法上的不断改进,特别是近年来色散本领和灵敏度的明显提高以及谱仪功能的计算机化, NMR 方法的能力和适用性大为改观,应用范围也不断扩大。它不仅被广泛用于化学和生物学的研究工作,也正在开拓医学、固体、地质领域中具有实际应用价值的研究项目。

在化学上用来探查自由基反应的机制和动力学, ^{15}N 的 NMR 可提供分子结构和动力学的有关信息,研究溶解效应、氢键、活性和反应机制等现象。研究有机金属化合物和配位化合物中的连接情况、可用于混合物的分离和分析。也可用于无损的、微量的有机分子的结构分析。

在生物学上的应用发展迅速,应用面也很广。它能够同时测定生物样品中的结构、相互作用和所存在的运动。在对细胞和器官的研究中, ^{31}P 的 NMR 谱能从化学位移的轻微变化区别细胞内部和外部的 pH 值。只要做几分钟的实验,就能获取活体新陈代谢的高分辨 ^{13}C 的 NMR 谱,并能用来详细研究右旋糖储运和新陈代谢。NMR 方法对整个器官、特别是对于探查和测量其简单的几何形状都已进行过研究。 ^{31}P 的 NMR 谱已用于探测象三磷酸腺苷(ATP)、磷酸肌酸和无机磷等的新陈代谢,最近这类研究已扩大到哺乳动物的心、肾这类器官。 ^{13}C 的 NMR 可用于研究生物聚合物的空间特色,获取溶解过程的动力学信息。利用 ^1H 、 ^{31}P 、 ^{13}C 的 NMR 可对核酸结构的某些信息进行监测。

最新的研究表明:在医学应用中前景光明。药物学家已用于新药物的结构探查,病理学家已用于病理分析, NMR 将会发展成例行的鉴别和诊断工具。 ^{31}P 的 NMR 谱已测定了肾的新陈代谢,为是否需要器官移植提供判据。由电子计算机控制的 NMR 层析照相(NMRCT)与 X 射线层析照相(XCT)相比较有着明显的优

点,它在解剖学研究和病理分析上意义重大,对癌症诊断也有可能性。由此核磁共振成像技术在八十年代崛起,继而成为世界尖端技术的争夺目标。

4. 正电子湮没技术

正电子物理诞生于五十年代。近十多年来,正电子在凝聚态物理等领域中得到了广泛应用。迄今已先后举行过六次国际会议,第一次会议是1965年在美国召开,最近一次是1982年也在美国召开。

正电子在介质中遇到电子发生湮没,其湮没寿命与周围环境中的电子密度有关;在湮没过程中发射的 γ 射线角分布与介质中电子的动量分布有关;介质中电子的动量分布也会引起湮没发射 γ 射线能量的改变,即能量的多普勒加宽。这些参量都与正电子湮没所在介质的结构特性有关。于是正电子湮没技术的实验方法也有三种:正电子寿命、 γ - γ 角关联和湮没能峰的多普勒加宽。正电子湮没技术有很多优点,首先是非破坏性测量,一般对样品制备无特殊要求。正电子源不受化学状态和外界环境的影响;高温、高压、磁场均不影响正电子发射。所以在温度、压力改变的条件下可以进行动态研究的测量。正电子湮没技术研究的样品范围广泛,金属、绝缘材料、半导体、有机液晶、生物样品、气体、液体均可使用。对晶体缺陷的研究有很高的灵敏度。谱仪的设备简单,便于推广使用。

正电子湮没技术已广泛用于凝聚态物质、化学和生物学等许多重要领域。在金属研究中的应用基本上可分为两大类:一类是利用单晶试样研究传导电子的动量分布,测定费米能和费米面;另一类是利用正电子被缺陷捕获的性质来研究金属缺陷的产生和恢复,测定空位形成能和空位浓度,以及研究塑性变形和辐射损伤等。在一般固体材料中,通过测量正电子寿命、湮没后发射 γ 射线的角关联及能量分布,可以研究那些与晶格缺陷、原子空隙、空洞有关的固体材料的塑性变形、疲劳、辐射损伤、起泡、氢脆性、微小气泡等。

热正电子在多孔性的物质中,形成正电子素(P_s)。正电子素包括电子和正电子自旋方向相反的仲正电子素($P-P_s$),和自旋方向平行的正电子对素($O-P_s$)。 $P-P_s$ 的寿命125ps, $O-P_s$ 的寿命在真空中是140ns,但受到周围介质的物理、化学性质的影响,它在几十个毫秒内就湮没而生成两个光子。到湮没前的寿命、湮没时 γ 射线角分布和能量分布等,都随多孔性物质细孔的大小以及活性点而变化。因此正电子测量可能作为非破坏性分析无定形的、多孔性的物质及粉体、催化剂等物质的物理和化学特性的手段。

最近正在尝试利用只有几个eV的慢正电子向固体表面入射,因这些热正电子扩散到表面的比例高,易于被表面层的缺陷所捕获,或者与最表面的电子形成 P_s 。而且已有实验证明,这种 P_s 形成几率受试料外表面的氧化状态、其它元素污染情况、温度等影响,所以可期待正电子测量技术发展成为新的表面分析法。另外,正电子照相机和装有电子计算机的层析照相仪的成功,正在作为医学诊断的方法获得实际应用。可见正电子湮没技术的测量方法、仪器设备和研究内容还在不断的改进和发展,充满着旺盛的生命力。

5. 超灵敏质谱技术

这项技术早在1938年已被发现,但由于完全依赖于加速器及其离子源的性能,所以一直处于停滞状态。然而1977年以来,这项技术发展迅速,并引起了国际上的重视,目前已从方法探索阶段发展到应用推广阶段,

这种方法的原理是利用加速器把被分析的原子通过电离后加速到几百万电子伏以上的能量(而一般质谱计分析粒子的能量只有几十千电子伏),然后进行鉴别和探测。这种方法分析同位素的灵敏度高达 10^{-15} ,较之普通质谱计高6个量级。由于超灵敏质谱技术的高灵敏、高精度和快速的特点,近年来引起了许多国家的重视,特别如美国、英国、加拿大和法国等,已经取得了出色的科研成果。

超灵敏质谱技术,在短短的几年中已成功地分析了 ^3H 、 ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{28}Si 、 ^{36}Cl 、 ^{39}Ar 、 ^{82}Kr 、 ^{129}I 和 ^{205}Pb 等一般质谱难于检测的超痕量长寿放射性同位素,以及Pt、Ir等稳定性同位素。这些分析为地质学、考古学、天体物理、核物理、海洋、海底资源及环境保护等学科领域的研究提供了宝贵的资料。它的超灵敏特点,也可用来有效地寻找超重元素、夸克以及其它新的同位素。

超灵敏质谱技术目前正处在发展阶段,它的应用范围正在不断扩大。如在医学上利用 ^{14}C 超灵敏质谱分析,可大大减少注入体内的 ^{14}C 数量和血浆样品的用量,前者可减少2000倍,后者可减少10倍。它还可以用来分析核酸、蛋白中超微量元素。在工业上可以用来分析目前其它方法难以分析的材料中的微量杂质,例如金刚石(碳)中的硼、硅中的磷,这些微量杂质对材料的性能密切相关。

with hepato-biliary imaging using ^{99m}Tc -EHIDA from March 1983 to March 1984. The results showed that the EHIDA can be used as a hepatobiliary imaging agent in several biliary system diseases if the serum bilirubin is less than 7-10 mg/dl. The diagnostic coincident rate is about 95%. When the bilirubin is greater than 10mg/dl, however it fail to give satisfactory imaging.

Keywords: hepato-biliary imaging EHIDA

Degeneration of $^{99}\text{MoO}_4^{-2}$ - $^{99m}\text{TcO}_4^{-1}$ generator and its regeneration

Ye Dehua Wang Yun Ma Jixiao

(Shanghai Sixth People Hospital)

Keywords: $^{99}\text{MoO}_4^{-2}$ - $^{99m}\text{TcO}_4^{-1}$ generator degeneration regeneration
elution yield

A radioimmunoassay diagnosis of cows early pregnancy by communication milk sampling

Wu Meiwen

(Institute of Nuclear Agricultural Science, Zhejiang Agricultural University)

Keywords: communication sampling of milk radioimmunoassay cow
early pregnancy diagnosis solid sample insemination

Application of nuclear spectroscopy and of nuclear effects

Ni Xinbo

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

Keywords: nuclear reaction spectroscopy Rutherford backscattering analysis
Mössbauer effect perturbed angular correlation nuclear magnetic
resonance positron annihilation ultrasensitive mass spectrometry

The agricultral application of nuclear techniques in Australia

Kuang Yanhua

(South China Agricultural University)

Keywords: isotope-tracer techniques radiation processing

Optimum design philosophy of radioisotope relay

Wang Qijun

(Xibei University)

Keywords: radioisotope relay design philosophy

刊号 4—243

定价 0.60元