

穆斯堡尔谱学数据处理方法的最新进展

孙小铎 李士

(上海教育学院物理系) (中国科学院高能物理研究所)

摘 要

目前, 穆斯堡尔谱学数据处理方法进展较快. 本文较详细地介绍了近几年来有关这方面的进展情况. 首先介绍了几种分立谱线谱的计算方法, 然后介绍了具有超精细场分布谱线的计算方法和处理弛豫谱的方法, 最后简要介绍了其它有关的方法并进行了讨论.

近年来, 在穆斯堡尔谱学 (MS) 应用中占有重要地位的 MS 数据处理方法发展很快. 文献 [1] 对这方面的进展和动态曾作过介绍. 本文在此基础上就近年来的最新发展进行较为详细、系统的介绍.

目前, MS 数据处理方法在改进数学模型和计算方法方面, 以及提出新的物理模型方面都有发展. 发展的趋势是, 理论方法趋于完整和统一, 程序处理趋于精简和多功能. 为简便起见, 我们大致按穆斯堡尔谱 (M 谱) 的数学模型分类来叙述.

一、分立谱线谱的计算方法

1. 拟合方法

(1) 直接对独立物理参量加柔性约束的拟合方法

在用传统的最小二乘法拟合较复杂的实验谱时, 普遍会遇到这样两个问题: 一是计算所需的内存比较多, 在微型机上运算比较困难; 二是不能有效地利用大量已知的有关物理信息, 拟合计算时需要反复地固定和放开拟合参量值. 为此, Nullens 等人给出了一种新的最小二乘拟合方法^[2]. 其基本思想是需引入谱参量函数

$$S_j = g_k(C_m, C_{m+1}, C_{m+2}, \dots), \quad (1)$$

其中 C_m 是常量或称为拟合参量的物理量, 并物理

对拟合函数 $f(x_i)$ 和实验数据 Y_i 定义一新的 χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_0} \{(1/Y_i)[Y_i - f(x_i)]^2\} + \sum_{j=1}^{n_0} [(1/\sigma_{E_j}^2)(E_j - P_j)^2], \quad (2)$$

其中 E_j 为拟合参量 P_j 的估计值, σ_{E_j} 为 E_j 已知的或估计的标准误差. 可见, 所引进的谱参量函数 g_k 和 χ^2 的第二项既减少了被拟合的参变量个数, 同时又很容易地将已知的物理信息输入拟合程序中, 形成一种很自然的参量柔性约束. 拟合参量的减少使得此方法能在小型或微型机上采用. 柔性约束则能够基本上避免传统的“刚性”约束导致的结果不合理, 约束不尽人意, χ^2 最小化过程受阻以及无法计算可靠的拟合参量误差等缺点. 在求 χ^2 最小值过程中, 这种装置的柔性约束会自动舍取, 即只对统计性很差的参量, 如很小或严重重叠的谱线起作用, 这就大大减少了计算过程中的人员干涉.

此方法的缺点就是需要对所有物理量给出一个标准误差 σ_{E_j} . 若要让一个参量完全自由, 只须令其 σ_{E_j} 为非常大.

(2) 不需迭代的拟合方法

由于 M 谱理论谱线函数的非线性, 通常所用的拟合程序都需要进行迭代计算. 这是花去大量计算时间的重要原因. Mukoyama 曾对不

重叠的高斯型或洛仑兹型谱线导出过一种非迭代的拟合方法。他新近提出的一种方法原理是：对于一个可分辨的谱线，定义一个函数^[3]

$$Q_i = 1/y_{i+1} - 1/y_{i-1}, \quad (3)$$

其中 y_i 为谱线第 X_i 道的测量值。设此谱线为具有峰高 A 、宽度 Γ 的洛仑兹型，则有

$$Q_i = \frac{16}{A\Gamma^2} (X_i - X_0), \quad (4)$$

这里 X_0 为峰位，这样就使拟合函数非近似地线性化了。

此方法的缺点是只能应用于峰半高以上的测量值不受其它谱线影响的谱线。

2. 同时具有磁超精细场和电场梯度时谱线的处理方法

如果穆斯堡尔共振核上既有磁超精细场 H_{hf} ，同时又有电场梯度 (EFG) 作用，则谱线强度和峰位与 H_{hf} 和 EFG 的相对大小和方向有关。因此，在 H_{hf} 和 EFG 两者都不能忽略的情况下，使用一般方法，将增加许多不必要（不独立）的参量。为此发展了一种从共振核的哈密顿量找出谱的独立参量，然后再进行谱线拟合的方法。Kündig 早在 1967 年就据此计算出谱的独立参量，并与实验谱对照，从而给出了谱参量值的粉末样品谱线分析“图”^[4]。之后，考虑到这类谱的强度相对于峰位并非独立的，而且受到样品厚度的影响这样一些问题，Davidson 给出了一种只利用谱线位置信息，通过蒙特卡罗搜索系统，简便地获得 ^{57}Fe M 谱超精细参量 H_{hf} 、四极分裂 ΔE_Q 、非对称系数 η ，EFG 主轴系统中 H_{hf} 的极角和方位角 θ 和 φ 值的程序^[5]。此程序的原理是先根据 ^{57}Fe 的八条谱线（在 H_{hf} 和 EFG 具有夹角时，禁戒消除）位置与能级 E_i 的关系，拟合出能级分裂 $S_i = E_i - E_{i+1}$ ，然后利用公式

$$|\Delta E_Q| = \left[\left(\sum_{i=1}^4 E_i^2 \right) - 5(g_{3/2} \mu_N H_{hf})^2 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

求出 ΔE_Q 的大小，这里 $g_{3/2}$ 为核的自旋为 $\frac{3}{2}$ 的 g 因数， μ_N 为核磁子。最后分别设 $\Delta E_Q > 0$ 和 $\Delta E_Q < 0$ ，并对 η 、 θ 和 φ 的分布准随机

取样（即蒙特卡罗搜索），以此从哈密顿量求出理论的 $S_i^{\text{CALC}} = E_i - E_{i+1}$ ，求得

$$\chi^2 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 [(S_i^{\text{CALC}} - S_i)/\Delta S_i]^2 \quad (6)$$

值比所要求的值小的参量 η 、 θ 和 φ 的值。

显然，Kündig 的谱线分析“图”在微机普及的今天已不是一个最简便的方法。在这方面，上述搜索法是很优越的，而且其原理可应用于比较复杂的谱，不过它对精确拟合 S_i 值要求很高。

由于上述具有混合超精细场的哈密顿量在一般情况下不能给出跃迁能量和强度的解析解，故上述方式只能作数值求解或分析。最近 Blaes 等人利用处理弛豫问题中所用的超算符公式，直接获得了这种情况下 M 谱线形的封闭解^[6]，从而可以分析一些谱参量和谱形。

3. 多功能程序

为了使一程序适应更多的场合，Ruebenbauer 等人还在混合哈密顿量的基础上编制了一个相对来说计算速度较快的穆斯堡尔谱拟合程序^[7]。它的主要特点是采用了透射积分（可计算厚吸收体样品），任意自旋的全哈密顿量对角化，一阶磁场分布分析、单晶或多晶体中任意（混合）跃迁强度的计算，以及哥尔唐斯基效应或织构效应计算的方案。此程序适用于大多数晶体样品谱线的处理，计算比较简化。

二、超精细场连续分布的 M 谱计算方法

此类谱通常为两种样品所具有，一种是非晶合金样品，另一种是小颗粒晶体，即微晶样品。在这方面具有代表性的计算方法有下列几种。

1. 假设 $P(H)$ 的函数形式法

假设已知超精细场 H 的分布函数 $P(H)$ 形式的方法原理比较简单，即认为有很多具有不同 H 的亚谱按形式已知的 $P(H)$ 分布叠加成实验谱，然后用最小二乘法确定其中参数，同时计算出 $P(H)$ 值。文献[1]已经介绍了一种假定 $P(H)$ 为高斯型分布的方法，这种方法通常的缺

点是必须事先给出一个合理的 $P(H)$ 形式,而且此形式不能太复杂,否则难以计算.在这方面 Whipple 考虑到 $P(H)$ 必须具有一个重要性质:当线宽为自然线宽时,谱线线形必须为洛仑兹型(薄吸收体),他给出了一个任意性较大的解析方法^[8].其基本思想是设 $P(H)$ 为洛仑兹型或洛仑兹型的高次方型.不过此方法一般适用于场分布不太宽的情况.

2. 不假设 $P(H)$ 的函数形式法

这是目前适用性较广的一种方法.这种方法大致可分为三种求解法.

(1) 基本函数族展开 $P(H)$ 法

此求解法原理主要是采用三角函数 (Window^[9]) 或二项式函数 (Vincze^[10]) 将 $P(H)$ 展开,系数待定,其它原理与假设 $P(H)$ 函数形式法一样,也是进行最小二乘法拟合.

(2) 傅里叶分析法^[11]

其基本原理是将 M 谱看成由许多亚谱与其分布权重 f 的卷积,利用亚谱中洛仑兹线型在傅氏相空间中的性质,通过傅氏变换消去亚谱的洛仑兹宽度,得到 Vincze 定义的“去卷积谱 (deconvoluted spectrum)”^[11].根据去卷积谱和已知的超精细参量之间的关系,可确定 f ,并由此确定 $P(H)$.此方法的突出优点是不需要初估参量值,而且计算时间和内存都很少.

(3) 矩阵法

此求解法是指以 Hesse 和 Rübartsch 的求解逆矩阵方法为基础的那些方法. HR 方法的基本原理是考虑实验谱测量值 Y_j 符合下述关系:

$$Y_j + \varepsilon_j = \sum_{i=1}^N f_i a_{ji}, \quad (7)$$

其中等式右边即为卷积, a_{ji} 为亚谱,而 ε_j 反映测量的各种误差.然后令

$$\gamma \sum_i (f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1})^2 + \sum_j \varepsilon_j^2 \quad (8)$$

为最小,括号内实际上是 f 的二阶差项,它也可改为三阶差项, γ 为可调节的拉格朗日光滑因子.这样便得到求解 f 的矩阵方程:

$$\sum_{i,k} f_k (a_{i,k} a_{j,i} + \gamma h_{i,k} \delta_{k,j}) = \sum_i Y_j a_{j,i}, \quad (9)$$

$$\text{其中 } h_{i,j} = \delta_{i-2,j} - 4\delta_{i-1,j} + 6\delta_{i,j} - 4\delta_{i+1,j} + \delta_{i+2,j}, \quad \delta_{i,j} = \begin{cases} 1, & i = j; \\ 0, & i \neq j. \end{cases}$$

这种方法和前两种求解法都有一些共同的缺点,即难以对含窄分布的谱进行分析,会出现大量无意义的负分布值和不大适用于非对称谱场合.为此近年来又出现了很多改进的方法.由于矩阵法比较容易对无意义结果施加约束,这些改进大都以它为基础.

Le Caer 等人首先研究了一种能避免负分布值,并适用于同时具有窄分布情况的谱线.其原理主要是适当增大上述离散形式卷积中的求和步宽,以获得一个与各 f 值的误差相关性基本无关的 $\sum_j \varepsilon_j^2$, 这样就可直接避免由于输入参量很小的(例如由谱的统计涨落引起的)偏离,导致解的很大变化(振荡),而从本质上消除负分布值.在此基础上, Wivel 等人又对 f 的边端施加了约束^[12],以进一步限制复杂情况下这种振荡的出现.他们并设亚谱中的参量是可调整的,采用一种准迭代的方法来确定这些参量值,即反复估计这些参量值,将由此计算出来的理论谱与实验谱比较;计算 χ^2 ,直至得到满意的 χ^2 值.这可以计算非对称谱,只需对各超精细参量之间的关系作个假设.

显然,采用准迭代方法时,计算工作量很大,为此文献[13]给出了一种全自动迭代的方法.其主要原理是设 $a_{i,j}$ 的同质异能移位 δ 、四极分裂 ΔE_Q 与 H_{hf} 都具有线性关系,即 $\Delta E_Q = a \cdot H_{hf} + c$, $\delta = b \cdot H_{hf} + d$,并将 a , b , c , d 和 $a_{i,j}$ 中其它参量一起的 M_1 个参量与(7)式中 M_2 个 f_i 量一道作为 M 个待定参量 q_i . 取

$$\chi^2 \equiv \gamma \sum_{i=2}^{M_1-1} (\Delta q_{i-1} - 2\Delta q_i + \Delta q_{i+1})^2 + \sum_{j=1}^N (Y_j - Y'_j)^2 / Y_j$$

$$+ \lambda \cdot \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial Y_j^i}{\partial q_i} \cdot \Delta q_i \right)^2 / Y_j^i, \quad (10)$$

其中 $Y_j^i = \sum_{i=1}^N f_i a_{i,j}$. 于是令 χ^2 为最小, 就可求得相应的迭代方程. 此法特点是除了自动迭代外, 还有适用范围广, 既能解非晶谱, 又能解晶态谱或它们的混合谱, 是一种通用的解谱方法.

(4) 一种新的方法

上述方法(除傅里叶分析法外)计算时都需要很大的内存, 在矩阵法基础上所作的改进更增加了许多计算工作量. 实际上可以说上述方法还不是一种能限制无意义分布值的简便方法. 此外, 非对称谱的超精细参量之间关系一般还采用事先假设法, 通常假设为线性关系, 这对于一些复杂谱是不可靠的. 为此, 文献[14]给出了一种建立在傅氏变换法和矩阵法相结合基础上的新方法.

三、弛豫谱处理理论及其方法

弛豫现象可分为顺磁弛豫和铁磁弛豫两类. 顺磁弛豫是指顺磁化合物中 M 核的电子自旋通过自旋-晶格或自旋-自旋相互作用的影响, 在相应本征态间跃迁的过程; 铁磁弛豫可设想为在磁有序的微晶化合物样品中, 一微晶颗粒的磁化矢量可沿一球面作无规运动. 这些随时间变化的状态会影响其中 M 核的超精细相互作用.

处理弛豫谱可获得固体环境的微观信息, 从铁磁弛豫还能确定物质的表面性质, 例如磁各向异性常数等.

1. 顺磁弛豫理论及其方法

顺磁弛豫理论中比较成熟的数学方法是 Clauser 和 Blume (CB) 发展的随机理论^[15]. 在此基础上, 更完善的理论目前可谓 Dattagupta 的工作^[16]. 其与 CB 模型不同的是, 考虑到固体中常见的扰动频率应与 γ 辐射系统频率差不多, 不能简单地通过对扰动求平均量来计算扰动对系统的影响. 设 M 核系统不仅受到扰动,

而且任何时候都受到环境的作用, 扰动只是以频率 ν 改变这种作用. 由此推出的处理方法所要计算的逆矩阵维数, 在一般情况下(对于 $^{57}\text{Fe}^{3+}$ 顺磁离子来说)要超过 CB 处理方法所要计算的逆矩阵维数, 相对来说, 这会给计算带来困难. 如若作一个无规假设 (RPA), 即假设总哈密顿量因受扰动从一个形式演变到另一个形式的几率与变化前给出的随机态无关, 则这时维数可简化为与 CB 处理方法相近. Dattagupta 在其工作中还讨论了 ν 比较大和很大这两种近似情况, 并证明后一种极限结果正是 CB 模型的结果.

此外, 对于快弛豫和慢弛豫极限问题, 直接使用近似方法是简便的. 对于快弛豫极限结果可参阅文献[17]; 对于慢弛豫极限方法则可参考文献[18].

2. 铁磁弛豫理论及其方法

这方面比较系统的工作为 Mørup 等人所做^[19]. 其理论可简述为: 颗粒在 200 Å 以下的磁有序物质(微晶)可认为是由单磁畴组成的, 其磁化方向在一般情况下是处在由磁各向异性能和外场能决定的能量极小值处, 这实际上是大块磁有序晶体的状态. 当热扰动较强和外场能较小时, 这些磁化矢量就有可能受扰而在其能量极小值方向附近起伏(集体磁激发), 甚至在各能量极小值方向之间跃迁(超顺磁弛豫).

在共轴磁各向异性情况下(大多数样品都可作此近似), 由此理论可简便地得到一些处理方法及其应用:

当微晶尺寸较小(如 60 Å 以下)、温度较高(如室温)时, M 谱可由超顺磁弛豫和集体磁激发两模型结合起来处理. 此时超顺磁弛豫的处理方法与顺磁弛豫的处理方法相同, 即将弛豫近似看成磁化矢量在两能量极小值方向间的跃迁.

当温度较低、弛豫时间趋于无穷大时, M 谱应仅由集体磁激发模型处理. 这里有两种处理方法可以采用. 一种是外磁场等于零, 这时通过测量不同温度下的微晶样品谱, 可确定磁各向异性常数 K 或微晶平均体积 V ; 另一种是外

磁场很强,这时测量相同温度下不同强度的外磁场的微晶样品谱,可确定磁化强度 M , 或 V 。

由于微晶颗粒尺寸一般有一个分布,实际 M 谱线会因此加宽,故通过利用前述的超精细场连续分布 M 谱计算方法处理这类实验谱(尤其是高外场的),还可确定 V 的分布。

四、其它有关处理方法的工作和讨论

1. 关于 M 谱导数的使用

Vanleerberghe 等人给出一种直接从通常 M 谱获得其导数谱的简便计算公式^[20]。这能容易地分析一个实验谱到底含有多少亚谱之类的问题。

2. M 谱统计相关问题

在考古学中,经常要区分差别很小的样品的出处。Aramu 等人曾提出一种比拟合方法更敏感的谱比较方法,即计算和给出它们的相关系数。不过,Renard 等人对其有效性和有效范围作了一个评论^[21]。

3. 关于拟合函数的判据

在处理复杂谱时,寻找最合适的拟合函数是一个普遍问题。如果被拟合的假设函数多于一个,那末,哪一个最好?

两个假设函数间的差别含义是什么? 如果为了计算简便,采用一个理论上近似的函数,并且与实验谱很好地拟合了,那末,所假设函数的

近似有多好? Daniels 导出了一些与这些问题有直接和直观联系的统计量,回答了这些问题^[22]。

(上接第195页)

目前最为重要的是得到好的样品(尤其是好的单晶和薄膜的样品),这是了解高温氧化物超导体的结构,化学和物理特征的关键。

我对于我的同事们所作出的努力以及有效的合作表示感谢,对于杨国楨教授的支持和鼓励表示感谢。

- [1] R. J. Cava, *International J. Modern Phys. B*, **1**(1987), 813.
- [2] C. Dong et al., *International J. Modern Phys. B*, **1**(1987), 323.
- [3] C. Michel et al., *Z. Phys. B*, **68**(1987), 421.
C. C. Torardi et al., *Science*, **240**(1987), 631.
- [4] J. K. Liang et al., *Modern Phys. Lett., B*, **2**(1988), 483.

- [1] 李士,核物理动态,**3**(1987),34.
- [2] H. Nullens et al., *Anal. Chem. Acta*, **122**(1980), 373.
- [3] T. Mukoyama et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **173**(1980), 345.
- [4] W. Kündig, *Nucl. Instrum. Meth.*, **48**(1967), 219.
- [5] G. R. Davidson, *Nucl. Instrum. Meth.*, **107**(1973), 557.
- [6] N. Blaes et al., *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.*, **B9** (1985), 201.
- [7] K. Ruebenbauer et al., *Hyperfine Interactions*, **7**(1979), 125.
- [8] E. R. Whipple, *Nucl. Instrum. Meth.*, **180**(1981), 241.
- [9] B. Window, *J. Phys. E*, **4**(1971), 401.
- [10] I. Vincze, *Solid State Commun.*, **25**(1978), 689.
- [11] I. Vincze, *Nucl. Instr. Meth.*, **199**(1982), 247.
- [12] C. Wivel et al., *J. Phys., E*, **14**(1981), 605.
- [13] 徐祖雄等,科学通报,**9**(1985),710.
- [14] 孙小铎等,一种新的重叠谱超精细分量分布的计算法,第四届全国穆斯堡尔谱学会议论文,兰州,(1988).
- [15] M. J. Clouser et al., *Phys. Rev. B*, **3**(1971), 583.
- [16] S. Dattagupta, *Phys. Rev. B*, **16**(1977), 158.
- [17] A. M. Afanas'ev et al., *Sov. Phys. JETP*, **39**(1974), 690;
S. Mørup, *Hyperfine Interactions*, **1**(1976), 533.
- [18] M. J. Clouser, *Phys. Rev., B*, **3**(1971), 3748;
S. Mørup et al., *Appl. Phys.*, **11**(1976), 63.
- [19] S. Mørup et al., *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol. II, ed. R. L. Cohen, Academic Press, New York, (1980), 1—53.
- [20] R. Vanleerberghe et al., *Nucl. Instrum. Meth.*, **206**(1983), 339.
- [21] B. Renard et al., *Nucl. Instrum. Meth.*, **190**(1981), 565.
- [22] J. M. Daniels, *Can. J. Phys.*, **59**(1981), 182.

- [5] D. Y. Yang et al., *Supercon. Sci. Tech.*, **1**(1988), 100.
- [6] Y. F. Tan et al., *Modern Phys. Lett. B*, **2**(1988), 571.
- [7] W. J. Yeh et al., *International J. Modern Phys. B*, **1**(1987), 421.
- [8] J. D. Hettinger et al., *International J. Modern Phys. B*, **1**(1987), 247.
- [9] R. J. Cava et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 408.
- [10] L. Jansen et al., *Physica C*, **152**(1988), 1.
- [11] A. Junod et al., *Physica C*, **152**(1988), 50.
Z. J. Chen et al., *International J. Modern Phys. B*, **1**(1987), 253.
- [12] N. P. Ong et al., *Physica C*, **153—155**(1988), 1072.
- [13] J. H. Wang et al., *Supercon. Sci. Tech.*, **1**(1988), 27.
- [14] J. S. Tasi et al., 5th International Workshop and Future Electronic Devise. (June 2—4, 1988), 219.
- [15] Q. Lin et al., *Solid State Commun.*, **65**(1988), 869.
- [16] B. Batlogg et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1988), 2333.

(本文于1988年6月27日收稿)