

穆斯堡尔谱学数据处理方法的进展与动态

李 士

(中国科学院高能物理研究所)

穆斯堡尔效应的发现至今已有二十九年了。穆斯堡尔谱学 (M·S) 虽然只有近三十年的历史, 但已经广泛应用到许多学科领域。

M·S的应用在我国发展十分迅速, 到目前为止, 全国已有近150个单位开展M·S方面的应用研究工作。1981年成立了在中国核物理学会领导下的M·S学组, 全国性的M·S应用会议每两年举办一次。近年来, 学组同国际M·S组织取得了联系, 得到了国际上的一定重视。可以预计我国的M·S研究工作将会有更大的发展。

在M·S的应用研究过程中, 对穆斯堡尔谱的测量数据进行精确的计算和分析才能得到准确可靠的微观信息, 也是利用M·S研究各个学科领域中的问题的基础和前提。但是在M·S的研究过程中普遍感到比较困难的是对M·S谱线的测量数据如何处理和计算。例如, 测得一个实验样品的M·S线后, 如何从物理意义上去考虑? 使用什么解析方法和计算机程序? 怎样估计初值? 计算结果怎样才算合理等等一些问题。对于以上这些问题至今还没有一本专著系统讨论过。由于此方面涉及的内容较多, 本文很难详细介绍, 更难

表 1

M·S 计算方法分类简表

分立谱线的 M·S 计算方法					超精细场连续的非晶合金 M·S 计算方法
剥离法	剥离与拟合法	拟 合 法			
		最小二乘法	非最小二乘法	考虑能级分裂和跃迁计算法	
Arthur 方法	改进的高斯-牛顿拟合, 剥离和剥离与拟合法。 其它	高斯-牛顿法	自洽法	Teillet 法	Window 法
其它		改进的高斯-牛顿法	比较法	其它	Hesse 法
		不求逆矩阵法	不使用迭代的拟合法		Histogram 法
		含有修正因子的高斯-牛顿法	Nullens 法		假定一个函数 P(H) 形式法
		阻尼最小二乘法	采用透射积分拟合法		傅里叶去卷积法
		快速下降法	其它		非对称谱线的拟合法
		M-P广义逆A ⁺ 法			Whipple方法
		不求偏导的最小二乘法			Wivel方法
		加一维搜索法的高斯-牛顿法			Le Caer 方法
		Rhoder法			其它
		蒙特卡洛逼近法			
		其它			

于面面俱到，在此只能对M·S数据处理方法的进展与动态作一简单介绍。

对M·S的数据处理有许多种方法，而且仍然在发展，每年都有若干篇有关数据处理方面的文章发表。对各种M·S的数据处理方法，从不同的角度可以进行若干种分类，如按拟合晶态和非晶态M·S来分，可分成分立谱线拟合法和内场连续谱的拟合法；若按数学方法来分，又可分为最小二乘法和非最小二乘法；按类型来分，又可分为以高斯-牛顿算法为基础的拟合分立谱的方法、剥离法、考虑原子核的能级分裂和跃迁的拟合法及解析超精细场连续的非晶合金的M·S的方法等。M·S谱线的计算方法简单分类如表1所示。

大家知道，在数学上将非线性函数用泰勒级数展开，略去高次项使非线性方程组线性化的方程称为高斯-牛顿法。在M·S的早期研究工作中一般是使用高斯-牛顿最小二乘法拟合。即熟知的N条洛伦兹谱线的迭加的表达式，

$$Y(x) = B - \sum_{i=1}^N \frac{Y(o)_i}{1 + \left(\frac{X - X(o)_i}{\Gamma_i/2} \right)^2} \quad (1)$$

最小二乘法的基本要点就是确定理论曲线Y(x)的变量 q_i ，使目标函数为极小，来确定每个 q_i 的修正值。对于较简单的谱线来说，即吸收峰的个数不多，各个亚峰又不重叠的情况下很容易确定谱线吸收峰的位置Y(o)，峰位X(o)和线宽 Γ ，从而可以确定超精细相互作用参数（同质异能移位 δ ，四极劈裂E.Q，磁超精细场 H_{if} 等），这就是一般的高斯-牛顿法^[1]。使用此方法解析不很复杂的M谱时，具有迭代次数少，收敛速度快、计算结果任意性较小等特点。缺点是对初估值要求较严，如偏离真值太大不易收敛。在M·S的实际研究工作中，所测量的M谱大多数是多种物相的迭加或若干组超精细场的迭加，即含有多种物相，且亚峰又有重

迭，弱峰被强峰淹没。这时如依靠一般的高斯-牛顿法来确定每一组吸收峰的参数是困难的。为了解决此问题又产生了各种改进的高斯-牛顿法。

如在实际研究工作中总结出一些经验，根据M谱中的吸收峰有时常常是有规律的成对出现，它们的强度、线宽基本相等，只是吸收峰的位置不同，这就构成了限制条件，即：

$$\left. \begin{aligned} Y(o)_i &= Y(o)_i' \\ \Gamma_i &= \Gamma_i' \\ X(o)_i + L_i &= X(o)_i' \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

这里，Y(o)，X(o)， Γ 的意义同前，L为一组对称峰的位置道数之差。在高斯-牛顿法中，加上一定的限制条件，就能得到较好的结果。这就是所谓的带有限制条件的改进的高斯-牛顿算法。

文献[2]介绍了一种拟合、剥离和剥离拟合混合运算法。即对已知物相标准谱和未知物相谱采用了一个统一表达式，因此除能进行拟合之外，还可以进行剥离和剥离拟合的混合运算。即可以写成：

$$Y(x) = B - R \sum_{j=1}^{K_0} S(j) \sum_{i=1}^j \frac{Y(o)_{ji}}{1 + \left(\frac{X - X(o)_{ji}}{\Gamma_{ji}/2} \right)^2} - P \sum_{i=1}^N \frac{Y'(o)_i}{1 + \left(\frac{X - X'(o)_i}{\Gamma_i/2} \right)^2} \quad (3)$$

这里，第一项B为基线项，第二项为已知标准谱项，第三项为待求物相。在进行拟合运算时令 $R=0$ ， $P=1$ 。此时(3)式即退化一般的高斯-牛顿法(1)式；在进行剥离运算时令 $R=1$ ， $P=0$ ；在进行剥离拟合混合运算时令 $R=1$ ， $P=1$ 。

Muir等人^[3]介绍了一种纯剥离的方法，在早期的M·S的研究中起了一定的作用，特别是在陨石学的研究中。其基本思想是设有几种物相，在相同的实验条件下分别测量样品的几个标准样品的M·S，并假定误差仅

来自被测样品的统计误差, 扣除本底后, 第 j 道的计数:

$$Y(x)_i = \sum_1^N S_i X_{i,j} + a \quad (4)$$

这里 $X_{i,j}$ 是第 i 个标准样品在第 j 道的计数率, S_i 为比例因子。此种方法缺点较多, 如误差较大等, 故一般不采用。

大家知道, 解非线性方程组可采用两类算法, 一类采用泰勒级数展开, 使方程组线性化来求近似解, 由此迭代方法逐次逼近求得精确解; 另一类是求函数极小值的方法, 寻找目标函数 X^2 为极小值的一组参数值。快速下降法就属后者, 此种方法的优点是不需要计算逆矩阵, 且对初值也没有严格要求, 在迭代初期收敛较快, 而后收敛越来越慢, 这是此方法的主要缺点, 但如果与其它方法配合效果较好。阻尼最小二乘法^[4], 又称为麦夸特 (Marquardt) 法就是采用了高斯-牛顿法与快速下降法的结合, 其基本思想是在高斯-牛顿算法中得到的矩阵 A 中加一项阻尼因子 $P\Delta_{i,j}$, 这样矩阵 A 可写成

$$A_{i,j} = \sum_r \frac{1}{Y_r} \frac{\partial Y(x)}{\partial q_i} \frac{\partial Y(x)}{\partial q_j} + P\Delta_{i,j} \quad (5)$$

其中, 当 $i = j$ 时, $\Delta_{i,j} = 1$; 当 $i \neq j$ 时, $\Delta_{i,j} = 0$ 。从 (5) 式中可以看出, 当 $P = 0$ 时, 麦夸特法就退化成高斯-牛顿算法; 当 $P > 0$ 时, 麦夸特法迭代比高斯-牛顿法收敛性要好。实践证明, 在计算时初值给的较差, 用高斯-牛顿法不易收敛, 而用麦夸特方法则能收敛, 当然实在太差的初值, 用此方法也会失败的。

文献[5-7]介绍了几种不要求导数的最小二乘法。一种是用差商近似代替导数以估计矩阵 A 来导出的; 还有一种在求解过程中, 既不要计算导数, 也不用差商近似代替导数, 而是直接生成伪矩阵, 使用时只需给出待拟函数的表达式。这种方法的缺点是计算机所需内存量较大, 计算时间较长。

Slavic^[8] 推导了一种不求逆矩阵的方法。此种方法克服了高斯-牛顿算法的缺点。因为在高斯-牛顿算法中为了求解每个参数的修正值, 需要通过计算矩阵 A 的逆矩阵 A^{-1} , 特别是在需拟合的峰个数较多, 需要求解阶数相当大的逆矩阵, 这是使计算发散的主要原因之一。而不求逆矩阵法却很好地解决了这一问题, 它具有收敛性好、计算时间短和对初值的要求条件较宽等优点。但它与高斯-牛顿法相比, 其收敛速度较慢, 每次迭代修正较少, 相应迭代次数增加, 谱线的任意性较大。Slavic方法也可以从高斯-牛顿算法中直接推出^[9]。

文献[10]介绍了含修正因子的高斯-牛顿法。即在泰勒级数展开式中不仅取一次近似, 而又加一修正项, 用于补偿被截断的误差。文献[11]介绍了利用 Moore—Penrose 广义逆 A^+ 求由基本高斯-牛顿法得到的方程组的解的方法。

以上介绍的几种方法都是从 $M \cdot S$ 的理论模型出发来计算 M 参数。这种类型的计算方法程序设计较为简单, 适用于亚谱不太多的 $M \cdot S$ 的分析。但是在 $M \cdot S$ 的研究中, 大部分谱线较为复杂, 包括多种物相或原子组态, 因而使用前面介绍的用强度、线宽和峰位来确定 $M \cdot S$ 超精细相互作用参数是比较困难的。为此又发展了从考虑原子核的能级分裂和跃迁的 $M \cdot S$ 计算方法。此方法是将 M 谱分成若干套洛伦兹峰的迭加, 每一套谱线代表原子核的一种化学环境, 即每一组吸收峰用超精细相互作用参数 δ 、 $E \cdot Q$ 、 H_{nf} 、线宽、总强度及方位角 (H_{nf} 的方向在电场梯度坐标系中由方位角 θ 和 γ 确定, γ 射线传播方向由方位角 β 和 α 确定) 等参数表示, 并作为待求参数。跃迁和跃迁几率可由解哈密顿算符的本征值方程及 Clebsch—Gordan 系数求出。1981年爱尔兰学者 J. M. D. Coey 来华时带来的程序就属于这一种^[12]。此种算法的优点是物理意义确切, 拟合参数少, 使用全谱拟合的方法。其缺点是在计算之前必须建立与

实际情况完全一致的物理模型, 计算所得的 χ^2 值比高斯-牛顿法偏大, 计算所需内存较多, 不大容易在小型计算机上使用。

以上介绍的方法都是利用最小二乘法拟合的。下面介绍一下非最小二乘法拟合M·S的方法^[13, 14]。重迭谱的自治法就是其中的一种, 这种方法的基础是微扰计算。将测得的谱线看成是一系列单峰曲线的迭加, 令 P_n 为单峰曲线的函数形式, n 表示各个单峰的序数, 当然 P_n 也可以为其它各种函数形式。这种方法不仅可以拟合M·S, 而且还可以拟合其它函数形式的谱线。文献[15]介绍的M·S的比较法也是一种非最小二乘法拟合法。其特点是以较高的精度和比较简单直观的方法将M谱进行比较, 以判断它们是否全同。此方法在考古和地质学上有特殊的应用。

除了以上介绍的几种常用、较为成熟的拟合分立M·S的方法之外, Ruebenbauer等人^[16]介绍了一个更为完善的程序, 能适用解决更多的问题。Mukoyama等人^[17]介绍了不用迭代法拟合M·S的方法。Dattagupta^[18]介绍了一个谱线形状的随机理论, 用于解释随时间变化的超精细相互作用所得到的M·S数据。Nullens等人^[19]介绍了一种方法, 在考虑初值参数的变化范围后, 用拟合参数与拟合优度函数 χ^2 之间的非线性关系来计算。Daniels等人^[20]介绍了检验M·S理论模型适用范围的一些准则。Vanleerberghe等人^[21]介绍了通过对M·S求导, 而分辨重迭谱线的方法。Flinn^[22]介绍了适用于解析背散射几何条件下测量M·S的程序, 由于背散射M·S的测量使用时间比透射M·S的测量时间长, 通过此方法可以及时有效的处理原始数据。Shenoy等人^[23]介绍采用透射积分来进行谱线拟合, 他们认为采用洛伦兹线型拟合只是一种近似。

磁超精细场连续的M·S的解析方法主要是在研究非晶态合金的问题中提出的。因为非晶态合金的M·S与晶态的M·S不完全一

样, 一般呈现出线宽较宽的六线谱, 表明非晶合金M谱线磁超精细场具有较宽的分布, 故利用解分立谱的方法拟合非晶合金M·S谱显然是比较困难的, 为此发展了非晶合金M·S的解析方法。在非晶态合金的M·S分析中, 如果能计算出超精细场的分布函数, 即可推出磁矩 $P(M)$ 的分布, 非晶态合金结构等微观信息。所以计算非晶合金的 $P(H)$ 分布具有十分重要的意义。计算 $P(H)$ 分布有两类方法, 一类是假设 $P(H)$ 的函数形式, 然后用最小二乘法确定其中的参数, 从而算出 $P(H)$ 分布来; 另一类则不必假设 $P(H)$ 函数形式就能计算出 $P(H)$ 分布来。这一类的典型代表是我们经常采用的Hesse方法(又称为proposed方法)^[24]。此方法的基本思想是将所测谱线的超精细场分成 N 等份, 间隔为 ΔH , 则最大超精细场 $H_{max} = N \cdot \Delta H$, 测量的M·S可以写成是超精细场从 $0-H_{max}$ 各种内场的迭加。另一种我们经常采用的方法是Window方法^[25], 又称为傅里叶级数法。其基本思想是将欲求的内场分布 $P(H)$ 用 m 个基本函数 $f_n(H)$ 展开:

$$P(H) = \sum_{n=1}^m a_n f_n(H) \quad (6)$$

其中 a_n 为展开系数, f_n 是超精细场分布在 $H=0$ 和 $H=H_{max}$ 之间的函数, 并由傅里叶级数展开, 最后利用最小二乘法得到各展开系数 a_n 的超精细场的分布函数 $P(H)$ 。

Sharo等人^[26]介绍了假定一个 $P(H)$ 函数形式, 然后用最小二乘法拟合的方法。可以假定超精细场具有高斯型(或其它线型)分布, 对于各单一内场的基本谱是洛伦兹线型的六线谱, 这样合成的谱是高斯函数与洛伦兹函数的卷积, 写成如下形式:

$$Y(x) = E + \int_0^{\infty} \left[\sum_{i=1}^6 \frac{Y(o)_i}{1 + \left(\frac{x - X(o)_i}{\Gamma_i/2} \right)^2} \right]$$

$$aqe^{(q-q_0)^2/b^2} dq, \quad (7)$$

其中E为基线, q为超精细场强度, q_0 为六线峰对应的超精细场强度, b为高斯型超精细场分布曲线半高半宽值, a为归一化常数。

Histogram方法(又称为矩形图法)按照解析分立谱的方法将M谱线分成n等分超精细场的迭加, 每一超精细场用一组六线峰去拟合, 令 $\delta, E \cdot Q$ 为零, 将线宽固定, 唯一变动强度。

Vincze^[27]介绍了一种不用最小二乘法来计算P(H)分布的方法。它与Window和Hesse方法有着明显的区别。由于Window方法是将主要参数的分布用三角函数展开, Hesse方法是用阶梯函数展开, 然后用最小二乘法求出各展开项的系数。Vincze方法是用傅里叶分析来求出P(H)分布的。其基本思想是假设一超精细参数的分布由P(h, s)给出, 这里h代表超精细场或E·Q, S代表 δ , 或 δ 与E·Q的组合, 经归一化后, 含有这种概率分布的M·S在扣除本底后由下式给出

$$S(V) = \iint P(h, s) L(h, s, v) dh ds \quad (8)$$

这里V是放射源与吸收体之间的相对速度, 将S(V)经傅氏变换, 利用傅里叶逆变换消除M谱的展宽并可以得到去卷积谱, 最后可得到基本方程, 它包含了M谱在对洛伦兹展宽进行去卷积之后的全部信息。所以Vincze法又称为傅里叶去卷积法。此方法适用于非晶材料和无序合金等超精细场有较宽分布的M·S, 它可以直接得到占主导作用的超精细参数的分布曲线, 并为超精细参数间的关系提供信息。

以上介绍的几种拟合非晶合金的M·S的方法, 对拟合对称的非晶谱线有很大的帮助, 因为它们假设 δ 是单一的, E·Q的影响可以忽略。但是对大多数非晶合金的M谱的六线峰都有一定的非对称性。如果按对称谱线拟合, 过于简单化了, 而且得不到满意的拟合优点。为此又发展了考虑非对称性的非

晶合金的M谱的拟合方法^[28]。由于非对称的非晶合金的M谱的 $H_{nf}, E \cdot Q$, 和 δ 均取决于铁原子的近邻组态, 而且都存在一个分布, 三者的分布之间必然同时存在密切的相关性。因此可以假设 $H_{nf}, E \cdot Q$ 和 δ 之间同时存在着下述近似的线性(或表示成二次)关系:

$$\delta = a + b \cdot H_{nf}, \quad EQ = c + d \cdot H_{nf} \quad (9)$$

式中a, b, c和d均为常数, 称为非对称参数。考虑到这点, 再利用Hesse方法及最小二乘法对参数a、b、c、d、线宽、强度比(3:x:1:1:x:3中的x)以及基线等参数进行拟合。

在以上介绍的非晶合金M谱的计算方法中, 矩形图方法最容易, 但此方法设 δ 和E·Q等参数为零, 有时会与物理意义不相符合。Hesse方法得到的结果与Window方法结果很相似也较为满意。相比之下Hesse方法由于没有积分运算, 运算时间较短, 但计算机的内存量要大些。对于非对称的非晶谱线采用非对称的非晶合金M谱的拟合方法最好。

除了以上介绍的几种常用的非晶合金M谱的计算方法之外, Whipple等人^[29]介绍了快速分析磁超精细分布的新方法。Wivel等人^[30]介绍了用于重迭的磁超精细分布的改进方法。Le Caer等人^[31]介绍了计算超精细分布的新方法, 并给出了一个Validity(有效)图, 此图对计算复杂的M谱有一定的帮助。

随着计算技术的发展, 计算机朝着小型和微型化方向发展。M·S的数据处理也趋于使用小型或微型机, 在线获取数据和数据处理是M·S数据处理的发展方向。文献[32]介绍了应用于微机系统的程序—MOSFUN程序, 此程序已应用于国外M·S厂商定型的M谱仪中, 是微机中使用得较理想的程序。

由于篇幅的限制, 本文只能对近年来M·S数据处理方法的进展与动态作一扼要的介绍, 力求精益求精, 尽量避免数学上的严

格论证。由于内容较多，挂一漏万，在所难免，望读者批评指正。

* * * * *

在本文的撰写过程中高能所徐英庭研究员审阅了全文。北京钢铁学院平爵云、吉林大学金明芝同志提供了部分资料并审阅了全文。在此作者一并表示感谢！

参考文献

- [1] A. J. Stone, et. al., J. Chem. Soc., A-12 (1967), 1966.
- [2] 李士, 李哲等, 科学通报, 26 (1981), 766.
- [3] A. H. Muir, Jr, Mössbauer Effect Methodology, (Ed, I. J. Gruverman) V. 4, Plenum Press, N. Y., 1968, P. 75.
- [4] D. W. Marquardt, JSIAM, 11 (1963), 431.
- [5] M. J. D. Powell, Computer J., 7 (1965), 303.
- [6] K. M. Brown, et. al., Derivative free analogues of the Levenberg — Marguardt and Gauss algorithms for Nonlinear Least squares approximation; Numerische Mathematik, 18 (1972), 289.
- [7] R. H. Bartels, Symposium on nonlinear programming 2d., Madison, Wis, (1974), 231.
- [8] I. A. Slavic, Nucl. Instr. Meth., 134 (1976), 285.
- [9] 李士等, 物理, 12 (1983), 213.
- [10] 蔡瑞英, 科学通报, 28 (1983), 416.
- [11] 金明芝等, 吉林大学自然科学学报, 1 (1985), 71.
- [12] J. Teillet, et. al., The least square fit Programm of ^{57}Fe Mössbauer Spectra.
- [13] 马如璋等, M·S的计算机拟合技术 (内部资料), 北京钢铁学院, 1984年.
- [14] P. Unwank, Nucl. Instr. Meth., 203 (1982), 329.
- [15] F. Aramu, et. al., Nucl. Instr. Meth., 133 (1976), 503.
- [16] K. Ruebenbauer, et. al., Hyperfine Interactions 7 (1979), 125.
- [17] T. Mukoyama, et. al., Nucl. Instr. Meth., 173 (1980), 345.
- [18] S. Dattagupta, Phys. Rev., B16 (1977), 158.
- [19] H. Nullems, et. al., Anal. Chem. Acta., 122 (1980), 373.
- [20] J. M. Daniels, Can. J. Phys., 59 (1981), 182.
- [21] R. Vanleerberghe, et. al., Nucl. Instr. Meth., 206 (1983), 339.
- [22] P. A. Flinn, Mössbauer Effect Methodology, V. 9 (I. J. Gruverman et. al., eds.) Plenum Press, N. Y., 1974, P. 245.
- [23] G. K. Shenoy, et. al., Mössbauer Effect Methodology, V. 9, (I. J. Gruverman et. al., eds.) Plenum Press, N. Y., 1974, P. 277.
- [24] J. Hesse, et. al., J. Phys., E7 (1974), 526.
- [25] B. Window, J. Phys., E4 (1971), 401.
- [26] T. E. Sharo, et. al., Solid State Commun., 9 (1971), 1923.
- [27] T. Vincze, Nucl. Instr. Meth., 199 (1982), 247.
- [28] 徐祖雄等, 科学通报, 9 (1985), 710.
- [29] E. R. Whipple, Nucl. Instr. Meth., 180 (1981), 241.
- [30] C. Wivel, et. al., J. Phys., E14 (1981), 605.
- [31] G. Le Caer, et. al., Nucl. Instr. Meth., B5 (1984), 25.
- [32] E. W. Müller, M. E. Reference and Data J., 4 (1981), 89.