

穆斯堡尔谱蒙特卡罗解析方法

李 士 多 良

(中国科学院高能物理研究所)

蒙特卡罗方法是在 1946 年由美国人 Noriman 设计的一个中子连锁反应的程序, 他命名此程序为蒙特卡罗 (Monte - Carlo)。随着科学技术的发展和大型高速电子计算机的出现, 蒙特卡罗方法成为研究随机现象的一个有力的方法。近年来蒙特卡罗方法发展很快, 现已成为计算数学和物理实验中不可缺少的组成部分, 蒙特卡罗方法在许多研究领域中都有应用的实例^[1-4]。同样在穆斯堡尔谱学数据处理和分析工作中, 蒙特卡罗方法也逐步受到人们的重视, 1973 年美国学者 Davidson 首先将蒙特卡罗方法应用到穆斯堡尔谱的解析中去。Davidson 给出了一种只利用谱线位置信息, 并通过蒙特卡罗搜索系统, 简便获得⁵⁷Fe 穆斯堡尔超精细场参数 Hnf, 四极分裂 ΔEQ 、非对称参数 η 、电场梯度主轴系统中 Hnf 的极角和方位角 θ 和 φ 值的程序^[5]。

我们知道在进行穆斯堡尔谱学的研究工作中, 利用拟合技术可以得到超精细相互作用参数。但是有时会遇到困难, 首先在一般情况下只有一些参数可以表示为谱线能量和强度的简单函数关系。其次实验谱常常是一个或多个参数的展宽分布。为了解决此问题通常采用三种办法: 第一种办法是假定超精细参数, 然后得到理论计算谱, 最后与实验谱相比较^[6]; 另一种办法是利用实验谱所得到的谱线位置与假定的二十四种特定情况下(即 $\eta = 0, \theta = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ 和 90° ; $\theta = 0, \eta = 0.2, 0.4, 0.8, 1.0$; $\varphi = 90^\circ, \theta = 90^\circ, \eta = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$; $\theta = 90^\circ, \varphi = 0^\circ, \eta = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 的参数相比较^[7]; 第三种办法是将参数的不确定性看成峰位置的

函数, 然后利用一些计算公式拟合^[8]。利用蒙特卡罗方法计算穆斯堡尔谱的超精细相互作用参数是一种省时、简便的方法, 特别是在样品比较厚的情况下更是如此。我们知道在磁超精细场 Hnf 和电场梯度 (EFG) 张量 V_{ij} (具有主轴 x, y, z) 的作用下, 具有自旋 I 的原子核的能级的哈密顿量可以写为:

$$H = g_I \mu_N Hnf [I_z \cos \theta + (I_x \cos \varphi + I_y \sin \varphi) \sin \theta] + \{e^2 q Q / [4I(2I - 1)]\} [3I_z^2 - I(I + 1) + \eta (I_x^2 - I_y^2)]$$

这里 I_x, I_y, I_z 为角动量算符; g_I 为原子核 g 因子; μ_N 为核磁子; e 为质子电荷; Q 为原子核电四极矩; Hnf 为超精细场; θ 与 φ 为 Hnf 与电场梯度主轴的极角和方位角; $q = V_{zz}/e$; $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ 称为不对称参数。经过选择合适的坐标轴, EFG 是一张量 $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, 使得 $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ 。很明显对于轴对称的情况下 $\eta = 0$, 最大值可为 1, 故可以保证 $0 < \eta < 1$ 。

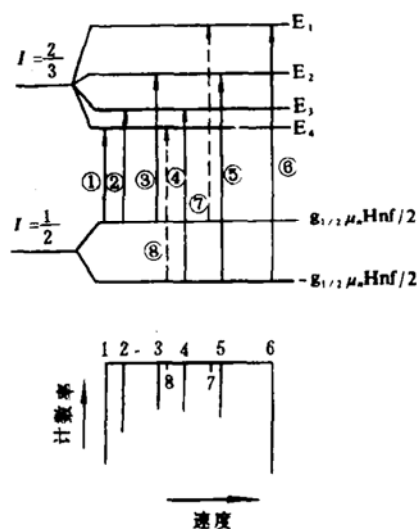


图 1 穆斯堡尔吸收谱和核能级 (⁵⁷Fe)

对于 ^{57}Fe 来说基态 $I = \frac{1}{2}$, 核电四极矩 $Q = 0$, $g_{1/2} = 0.18048 \pm 0.00014$ 。如果 $Hnf = 0$, 基态将会分裂成为两个能级 $\pm g_{1/2} \mu_N Hnf$; 对于 $I = \frac{2}{3}$ 的第一激发态, 核电四极矩 $Q \approx 0.21 \pm 0.03$, $g_{3/2} = -0.1031 \pm 0.0001$, 激发态将会分裂成为四个能级 E_1, E_2, E_3 和 E_4 (图1)。由于基态亚能级和激发态亚能级之间的 γ 跃迁都要遵从选择定则, 故八个能级跃迁只能观察到六个, 图内的虚线表示两个禁戒跃迁。且八个跃迁能可写成:

$$E_i \pm \left(\frac{1}{2} g_{1/2} \mu_N Hnf \right) \pm \delta$$

这里 δ 为中心移位。如果超精细场 Hnf 四极分裂 ΔEQ 、不对称参数 η, θ 和 φ 能得到的话, 通过计算处于激发态哈密顿的对角矩阵得到 E_i 值。下面的问题是如何从穆斯堡尔实验谱中得到以上五个参数($Hnf, \Delta EQ, \eta, \theta$ 和 φ)。首先利用最小二乘法对谱线峰位按独立的洛伦兹线型和图1能级相对应关系(谱线峰位分不开的情况下)拟合得到峰位和 S_i 值。从图1中看有:

$$g_{1/2} \mu_N Hnf = \textcircled{5} - \textcircled{3} = \textcircled{4} - \textcircled{2}$$

$$S_1 = \textcircled{6} - \textcircled{5} = \textcircled{7} - \textcircled{3}$$

$$S_2 = \textcircled{5} - \textcircled{4} = \textcircled{3} - \textcircled{2}$$

$$S_3 = \textcircled{4} - \textcircled{8} = \textcircled{2} - \textcircled{1}$$

从图1中我们还可以看到, 四个 E_i 可以变成三个劈裂参数(因为 $\sum_{i=0}^4 E_i = 0$)即 $S_1 = E_1 - E_2; S_2 = E_2 - E_3; S_3 = E_3 - E_4$ 。第二步利用位置与能级 E_i 的关系, 拟合出能级分裂, 然后利用公式

$$|\Delta EQ| = \left[\left(\sum_{i=0}^4 E_i^2 - 5(g_{3/2} \mu_N Hnf)^2 \right)^{1/2} \right]$$

求出 ΔEQ 的大小。第三步分别设 $\Delta EQ > 0$ 和 < 0 , 并对 η, θ 和 φ 的分布半随机取样即蒙特卡罗搜索, 以此从哈密顿函数求出理论的

$$S_i^{CALC} = E_i - E_{i+1}$$

求取 χ^2 值比所要求的值小的参量 η, θ

和 φ 的值。这样 χ^2 可以写为:

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

从以上的推导我们可以看出这种抽样的方法首先要根据对实验谱线峰位的拟合得到 $|\Delta EQ|$ 和 Hnf 后才能进行。每次抽样都需要大量的搜索, 从三维空间中随机选取 (η, θ, φ) 点, 这个空间限制在 $0 < \eta < 1, 0 < \theta < 90^\circ, 0 < \varphi < 90^\circ$ 范围内, η, θ, φ 值的选择要使 χ^2 值极小, 每一次搜索都以一定的步长连续进行, 最后使 χ^2 值达到极小或小于确定的值 $\chi^2 < \chi^2_0$ 时停止计算。利用蒙特卡罗算法拟合穆斯堡尔谱只需要给出峰位的初值, 对峰的强度的值可以忽略。这是因为峰的强度与样品厚度有关, 故从实验谱线中峰的强度中很难得到跃迁几率。此外峰的强度参数在蒙特卡罗计算中是不需要的, 这是蒙特卡罗方法拟合穆斯堡尔谱与一般的高斯-牛顿方法相比较较为显著的优点之一。此外, 蒙特卡罗方法不需要十分好的收敛性假设和苛刻的初估值参数。

图2(a)为 4.2°K 温度下 KF eF_3 粉末样品所测得的穆斯堡尔谱。圆点为实验点, 实线为利用最小二乘法八条洛伦兹线的拟合结果。在拟合时谱线的峰位置按图1能级图所给的对应关系加限制, 而对六条洛伦兹线(除掉两条禁戒线)的强度和宽度不加限制, 其它两条禁戒线的宽度按六条主要谱线的最大线宽加以限制。拟合结果为 $Hnf = 181.9 \pm 0.1$ koe; $|\Delta EQ| = 1.98 \pm 0.01$ mm/s; $\delta = 1.285 \pm 0.001$ mm/s(相对 $^{57}\text{Co}(\text{pd})$ 源); $S_1 = 2.3727 \pm 0.0016$ mm/s; $S_2 = 0.9062 \pm 0.0016$ mm/s; $S_3 = 1.3775 \pm 0.0012$ mm/s。表1列出的是利用蒙特卡罗方法拟合的结果。这里认为 ΔEQ 为负值, 十三次搜索过程中有十二次满足 $\chi^2 < 5$ 。当满足 $\chi^2 < 5$ 的条件下, Davidson已证明 $\eta = 0.57 \pm 0.23, \theta = 38.5 \pm 1.5^\circ, \varphi = 29.2 \pm 11.6^\circ$ 范围内都能得到较好的拟合。图2(b)为利用表1中第一组数据($Hnf = 181.9$ koe, $\Delta EQ = -1.98$ mm/s,

$\eta=0.69, \theta=64.7^\circ, \varphi=74.0^\circ$) 所得到的理论计算谱, 其结果与实验谱符合得较好。图2(c) 是利用 χ^2 不满于 <5 的情况下 ($\eta=0.98, \theta=64.7^\circ, \varphi=81.0^\circ, H_{hf}=181.9 \text{ koe}, \Delta EQ = -1.98 \text{ mm/s}$) 得到的理论计算谱, 其结果与实验谱符合得不好。

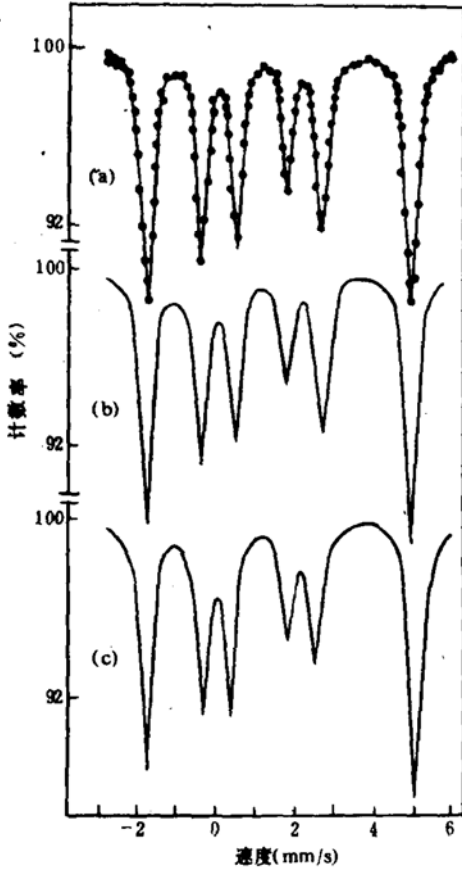


图2 4.2K温度下 KFeF_3 粉末样品的穆斯堡尔谱

表1 蒙特卡罗方法拟合结果

序号	χ^2	η	θ	φ
1	3.70	0.69	64.7	74.0
2	3.80	1.00	66.0	63.2
3	3.90	0.84	65.3	67.3
4	3.94	1.00	66.0	63.2
5	4.06	0.60	64.5	82.0
6	4.07	0.58	64.5	87.6
7	4.17	0.84	65.3	67.1
8	4.39	1.00	65.9	63.0
9	4.47	1.00	66.0	63.2
10	4.58	0.58	64.5	86.8
11	9.54	0.87	65.6	90.0
12	214.00	0	62.9	5.9
13	214.00	0	62.9	40.3

参考文献

- [1] K. Binder, ed., Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Springer-Verlag, 1979
- [2] G.I. Marchuk et al., Eds., The Monte Carlo Methods in Atmospheric Optics, Springer-Verlag, 1980
- [3] G. R. Davidson, Nucl. Instr. Methods, 107(1973)557
- [4] G. R. Hoy, et al., J. Chem. Phys., 47(1967)961
- [5] W. Kündig, Nucl. Instr. Methods, 48(1967)219
- [6] S. V. Karyagin, Soviet Phys. Solid State, 8(1966)391