

穆斯堡尔谱的分解和参数抽取

蔡延璜 夏克定

(中国科学院上海原子核研究所)

本文对不同类型穆斯堡尔谱的解谱方法作了较系统的叙述。可用来解决具有多相离散内场强烈重叠的电磁劈裂穆斯堡尔谱和内场为连续分布的穆斯堡尔谱的解谱问题。并在三个实际应用的例子中都得到了满意的结果。

一、核超精细相互作用参数的确定

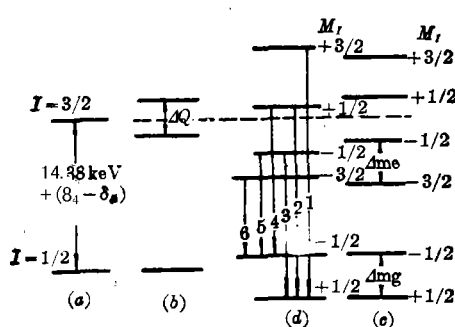


图 1. ^{57}Fe 基态和第一激发态的超精细劈裂能级

- (a) 同位移 (b) 电四极劈裂
(c) 塞曼劈裂 (d) 合起来的谱

如果取核对称轴 $\vec{Z}$ 方向平行于内磁场 $\vec{H}_e$, 则核与核外电子的电磁超精细相互作用的哈密顿量 $\hat{H}$ 的本征值 E_M 可表为:

$$E_M = -r_N H_e M + \frac{3e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[M^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right] + \delta \quad (1)$$

式中第一、二、三、项分别代表核能级的塞曼劈裂、电四极劈裂和同位移。其中 r_N 为旋磁比, I 为核自旋, M 为核磁量子数, Q 为核电四极矩, eq 为对称轴 $\vec{Z}$ 方向上的电场梯度。电环境假定是轴对称的。第一项因与 M 有关, 故每一能级劈裂为 $2I+1$ 条等距的多重线。第二项与 M^2 有关故能级劈裂为

$(2I+1)/2$ (当 I 为半整数) 或 $I+1$ (当 I 为整数) 条多重线。第三项相当于能级有一平移 (能量移动为 δ)。图 1 给出穆斯堡尔核 ^{57}Fe 的基态和 14.38keV 第一激发态的超精细劈裂能级以及允许的磁偶极跃迁网图。

由图 1 知, 由于各种超精细作用, 使能级最终具有超精细结构, 图中的各磁偶极跃迁能量当用多普勒速度来标记时则有:

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= \delta + \Delta m_g/2 + 3\Delta m_e/2 + \Delta Q/2 \\ V_2 &= \delta + \Delta m_g/2 + \Delta m_e/2 - \Delta Q/2 \\ V_3 &= \delta + \Delta m_g/2 + \Delta m_e/2 - \Delta Q/2 \\ V_4 &= \delta - \Delta m_g/2 + \Delta m_e/2 - \Delta Q/2 \\ V_5 &= \delta - \Delta m_g/2 - \Delta m_e/2 - \Delta Q/2 \\ V_6 &= \delta - \Delta m_g/2 - 3\Delta m_e/2 + \Delta Q/2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} \delta &= (V_1 + V_6 + V_2 + V_5)/4 \\ \Delta Q &= [(V_6 - V_5) - (V_2 - V_1)]/2 \\ H_e &= (V_6 - V_1)/\beta_N(\Delta m_g - 3\Delta m_e) = 30.96(V_6 - V_1) \text{ (对 } ^{57}\text{Fe)} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中 β_N 为核磁子。以上各式中 $V_1, \dots, V_6, \delta, \Delta Q$ 都以 mm/sec 为单位。H 以 kOe 为单位。因此, 对于电磁劈裂的穆斯堡尔谱, 只要我们精确地确定谱形的各峰值的位置 V_1 至 V_6 , 则所需的全部超精细相互作用参数如 $\delta, \Delta Q, H$ 及基态和激发态的塞曼裂矩 Δm_g 和 Δm_e 都可由上述方程式得出。而谱的峰值位置以及半宽度和强度, 则可借助于解谱方法求得。

二、简单洛仑兹型穆斯堡尔谱的最小二乘法拟合

假定穆斯堡尔谱的峰形为洛仑兹型的函数。曲线即:

$$f(x, A, B, P) = A / \left[1 + \left(\frac{x-P}{B} \right)^2 \right] = A / [1 + h(x-P)^2] \quad (4)$$

式中 A, B, P 分别为洛仑兹峰的高、1/2 半宽度和位置。 $h=1/B^2, x$ 为多道道址。

设测量得到的谱有 n 个峰, 第 x_j 道上的计数为 y_j 。则谱用(4)函数曲线拟合时应有:

$$y_j = \left[\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 + h_i(x_j - P_i)^2} + E + Fx_j + Gx_j^2 \right] + \varepsilon_j \quad j=1, 2, \dots, m \quad (5)$$

式中 E, F, G 为背景抛物线系数。 ε_j 是误差项。式中共有 $3n+3$ 个待定参数 A_i, h_i, P_i, E, F, G 。当多道道数 $m > 3n+3$ 时, 可由最小二乘法拟合得到一组 $A_i, \dots, G$ 为最佳值, 它使 $x^2 =$

$\sum_{j=1}^m \varepsilon_j^2 W_j$ 为最小。 W_j 为计数 y_j 的权重因子。这一步骤实现如下。

令: $A = A^0 + \alpha, h = h^0 + \beta, P = P^0 + \gamma$ 。将函数 f 在初始值 A^0, h^0, P^0 附近作戴劳级数展开, 并略去修正值 α, β, γ 的高次项则有:

$$\varepsilon_j = y_j - G_j^0 - \sum_{k=1}^{3n+3} g_j^k \delta_k \quad j=1, 2, \dots, m \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{式中: } g_j^{3n+3} &= x_j^2 & g_j^{3n+2} &= x_j & g_j^{3n+1} &= 1 \\ g_j^{3i-2} &= 1/[1 + h_i^0(x_j - P_i^0)^2] & g_j^{3i-1} &= -A_i^0(x_j - P_i^0)^2/[1 + h_i^0(x_j - P_i^0)^2]^2 \\ g_j^{3i} &= 2A_i^0 h_i^0(x_j - P_i^0)/[1 + h_i^0(x_j - P_i^0)^2]^2 \\ G_j^0 &= \sum_{i=1}^n A_i^0/[1 + h_i^0(x_j - P_i^0)^2] \\ \delta^* &= (\alpha, \beta, \gamma, \dots, E, F, G) = (\delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots, \delta_t) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

(δ^* 为 δ 的转置矩阵)

取 $W_j = 1/y_j$ 由 x^2 为最小, 可得

$$\frac{\partial x^2}{\partial \delta_l} = \sum_j \frac{2}{y_j} \left[(y_j - G_j^0) - \sum_{k=1}^{3n+3} g_j^k \delta_k \right] g_j^l = 0 \quad (8)$$

$$\text{即} \quad \sum_{j=1}^m \frac{1}{y_j} [\varepsilon_j g_j^l] = 0 \quad l=1, 2, \dots, 3n+3 \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{令矩阵元为 } M_{lk} &= \sum_{j=1}^m g_j^l g_j^k / y_j \\ N_l &= \sum_{j=1}^m (y_j - G_j^0) g_j^l / y_j \end{aligned} \right\} \quad l, k=1, 2, \dots, 3n+3 \quad (10)$$

$$\text{则有} \quad \left. \begin{aligned} M\delta &= N \\ \delta &= M^{-1}N \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

这样,只要以初始值 A_i^0, h_i^0, P_i^0 出发,按(7)和(10)式构成 M, N 矩阵,最后便由(11)式求得解 δ ,得到对初始值的修正值 $A_i' = A_i^0 + \alpha_i, h_i' = h_i^0 + \beta_i, P_i' = P_i^0 + \gamma_i$,以及 E, F, G 。然后将修正值作为下一次迭代的初始值,再重复上述构成矩阵的过程,又可得到对 A_i', h_i' 和 P_i' 等的修正值 A_i'', h_i'' 和 P_i'' 等。如此重复迭代,直到 x^2 接近于数学期望值 $m - (3n + 3)$ 为止。最小二乘法给出的拟合精确度为

$$\sigma^2 = \left\{ \sum_{j=1}^m W_j [y_j(\text{观察}) - y_j(\text{理论})]^2 \right\} / [m - (3n + 3)] \quad (12)$$

其数学期望值为 1。根据误差理论, δ 的方差矩阵为

$$V_{ar} M_a t(\delta) = \begin{vmatrix} V_{ar}(\delta_1) & V_{ar}(\delta_1 \delta_2) & \cdots & V_{ar}(\delta_1 \delta_t) \\ & V_{ar}(\delta_2) & \cdots & V_{ar}(\delta_2 \delta_t) \\ & & \ddots & \\ & & & V_{ar}(\delta_t) \end{vmatrix} = \sigma^2 M^{-1} \quad (13)$$

由(13)式可直接得到 E, F, G 的方差为 $V_{ar}(\delta_{t-2}), V_{ar}(\delta_{t-1})$ 和 $V_{ar}(\delta_t)$ 。 A_i, h_i, P_i 的方差可近似视为 $\alpha_i \beta_i \gamma_i$ 的方差,并可由(13)式矩阵中的对角元素得到为

$$V_{ar}(A_i) \doteq V_{ar}(\alpha_i), \quad V_{ar}(h_i) \doteq V_{ar}(\beta_i), \quad V_{ar}(P_i) \doteq V_{ar}(\gamma_i)。$$

其它量如面积等的方差可以根据传递公式得到。设 $y = f(Z)$, $Z = (\delta_1 \cdots \delta_t)$ 则误差传递公式给出:

$$V_{ar}(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial \delta_1} \right)^2 V_{ar}(\delta_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial \delta_2} \right)^2 V_{ar}(\delta_2) + \cdots + \left(\frac{\partial f}{\partial \delta_t} \right)^2 V_{ar}(\delta_t) \\ + 2 \left(\frac{\partial f}{\partial \delta_1} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial \delta_2} \right) C_{ov}(\delta_1 \delta_2) + \cdots + 2 \left(\frac{\partial f}{\partial \delta_{t-1}} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial \delta_t} \right) C_{ov}(\delta_{t-1} \delta_t) \quad (14)$$

上述讨论中未对待定参数作任何假定。实际上穆斯堡尔谱中经常遇到某组峰要求其宽度彼此相等,此时 $h_i = h_0$; 或对一些四极劈裂峰,要求其对应的二个峰面积相等而仅位置不同。对参数作了上述假定,就使得待定参数数目减少而便于计算。下面以两个峰要求其对应面积相等为例给出一些结果。

设有一组峰,要求其两两彼此等高宽,仅位置不同。则代替(5)式的有

$$y_j = \left\{ \sum_{i=1}^n \left[\frac{A_i}{1 + h_i(x_j - P_i)^2} + \frac{A_i}{1 + h_i(x_j - P_i - L_i)^2} \right] + E + Fx_j + Gx_j^2 \right\} + \varepsilon_j$$

令 $A_i = A_i^0 + \alpha_i, h_i = h_i^0 + \beta_i, P_i = P_i^0 + \gamma_i, L_i = L_i^0 + \eta_i$ 以及 E, F, G 共 $4n + 3$ 个待定参数,

$$\begin{aligned} \text{则有} \quad G_j^0 &= \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{1 + h_i^0(x_j - P_i^0)^2} + \frac{1}{1 + h_i^0(x_j - P_i^0 - L_i^0)^2} \right] \\ g_j^{4n+3} &= x_j^2, \quad g_j^{4n+2} = x_j, \quad g_j^{4n+1} = 1, \\ g_j^{4i-3} &= \frac{1}{1 + h_i^0(x_j - P_i^0)^2} + \frac{1}{1 + h_i^0(x_j - P_i^0 - L_i^0)^2} \\ g_j^{4i-2} &= \frac{-A_i^0(x_j - P_i^0)^2}{[1 + h_i^0(x_j - P_i^0)^2]^2} + \frac{-A_i^0(x_j - P_i^0 - L_i^0)^2}{[1 + h_i^0(x_j - P_i^0 - L_i^0)^2]^2} \\ g_j^{4i-1} &= \frac{2A_i^0(x_j - P_i^0)h_i^0}{[1 + h_i^0(x_j - P_i^0)^2]^2} + \frac{2A_i^0(x_j - P_i^0 - L_i^0)h_i^0}{[1 + h_i^0(x_j - P_i^0 - L_i^0)^2]^2} \\ g_j^{4i} &= \frac{2A_i^0(x_j - P_i^0 - L_i^0)h_i^0}{[1 + h_i^0(x_j - P_i^0 - L_i^0)^2]^2} \end{aligned} \quad (15)$$

由(10)式构成 MN 矩阵可由(11)式求得 δ 。

三、穆斯堡尔谱的剥谱方法

设被测样品中含有 n 种标准样品, 在相同的实验条件下分别测量被测样品和 n 个标准样品的穆斯堡尔谱, 并假定误差仅来自被测样品的统计误差, 去除本底计数后则在第 j 道有关

$$y_j = \sum_{i=1}^n k_i a_{ji} + \varepsilon_j \quad (16)$$

式中 y_j 是待测样品在第 j 道的计数率, a_{ji} 是第 i 个标准样品在第 j 道的计数率, k_i 是被测样品中第 i 种标准样品的比例因子, 待定。

$$\text{将(16)式用矩阵表示有} \quad y = AK + \varepsilon \quad (17)$$

最小二乘法要求 $\sum_j W_j \varepsilon_j^2$ 为最小, 因此有

$$\frac{\partial}{\partial k_i} \sum_{j=1}^m W_j (y_j - \sum_{i=1}^n a_{ji} k_i)^2 = 0$$

$$\text{即} \quad A^* W y = A^* W A K \quad (18)$$

$$K = (A^* W A)^{-1} (A^* W y) \quad (19)$$

由上二式即可求得被测样品中第 i 种标准样品的比例因子 k_i 。如果第 i 个标准样品无法作单独测量, 而它所包含的洛伦兹峰的个数及各峰的参量为已知的, 则 a_{ji} 可由计算得到

$$a_{ji} = \sum_{l=1}^t A_{li} / [1 + (x_j - P_{li}) / B_{li}] \quad (20)$$

式中 A_{li} 、 B_{li} 、 P_{li} 分别为各个洛伦兹峰的有关参量, t 为第 i 个标准样品所包含的峰数。

由(18)式得到 k_i 之后, 它们的均方误差由下式给出:

$$\left. \begin{aligned} V_{ar}(k_i) &= [x^2 / (m - n)] (A^* W A)^{-1}_{ii} \\ x^2 &= \sum_{j=1}^m W_j (y_j - \sum_{i=1}^n k_i a_{ji})^2 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

四、内场连续的穆斯堡尔谱的分解

假设实验测得的谱- y_j 是内场为 0 至内场为 $H_{\max}$ 的各铁磁谱的叠加。则有:

$$y_j = \sum_{i=1}^n P_i L_{ji} + \varepsilon_j \quad (22)$$

式中 L_{ji} 为内场等于 $i\Delta H$ 时的洛伦兹型标准六线谱在第 j 道的计数率, P_i 是所要求的内场为 $i\Delta H$ 时的分布几率。 ΔH 是内场间隔, 它等于 $H_{\max}/n$ 。 n 为内场个数。为了不使实验谱中的统计误差引起在内场分布中有物理上不合理的涨落。需要对实验谱进行光滑处理, 这个光滑步骤由引入一个光滑因子 r 而结合在解谱过程中一并考虑。即要求满足

$$\frac{\partial}{\partial P_i} \left[\sum_{i=1}^{n-1} r (P_{i-1} - 2P_i + P_{i+1})^2 + \sum_j W_j (\varepsilon_j^2) \right] = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (23)$$

将式 22、23 用矩阵表示则有

$$\left. \begin{aligned} Y &= LP + \varepsilon \\ L^* W \varepsilon + r DP &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

式中 D 是 23 式中第一项对 P_i 求偏导时所得的系数矩阵

$$\text{由 24 式即可得} \quad P = (L^*WL - rD)^{-1}L^*WY \quad (25)$$

由(25)便可解得一组内场分布几率 P_i 。上述方法中由于引入光滑因子,从而保证了内场分布的连续可微。这一点尚可由如下的途径来实现。将欲求的内场分布 $P(H)$ 用 n 个基本函数 $f_i(H)$ 展开即:

$$P(H) = \sum_{i=1}^n k_i f_i(H) \quad (26)$$

k_i 是展开系数。考虑到在无外场存在时,正负内场反映在穆斯堡尔谱上的等价性,分布函数 $P(H)$ 的连续可微以及超精细场分布不超过最大内场 $H_{\max}$ 的范围内,则 $P(H)$ 必须满足边界条件:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dP}{dH} \right)_{H=0} &= \left(\frac{dP}{dH} \right)_{H=H_{\max}} = 0 \\ P(H_{\max}) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

$$\text{选择} \quad f_i(H) = \cos(i\pi H/H_{\max}) - (-1)^i \quad (28)$$

则由(28)所定义的 $f_i(H)$ 可以满足(27)式的要求。这时由 $f_i(H)$ 决定的谱为:

$$a_{ji} = \int_0^{H_{\max}} f_i(H) L_j(H) dH = \sum_{H=0}^{H_{\max}} f_i(H) L_j(H) \quad (29)$$

式中 $L_j(H)$ 是内场为 H 时的洛仑兹型标准六线谱在第 j 道的计数率。 a_{ji} 是内场为 H 时的第 i 个分量在第 j 道的计数率。这样由计算得到的整个谱(理论谱)为

$$S_j = \int_0^{H_{\max}} P(H) L_j(H) dH = \sum_{i=1}^n k_i a_{ji} \quad (30)$$

由最小二乘法要求,根据式(18)的类似推导得:

$$K = (A^*WA)^{-1}(A^*WY) \quad (31)$$

由上式可得 k_i , 最后由(26)(29)式可得内场分布 $P(H)$ 。数据拟合的质量指标取为 x^2

$$x^2 = \sum_j^m (y_j - S_j)^2 / \sum_j^m y_j \quad (32)$$

最好的计算结果应有 $x^2 \sim 1$ 。

五、应用实例

本文叙述的解谱方法,已在许多实际例子中得到应用^[1~4]。例如 $G^{15}\text{Cr}$ 轴承钢穆斯堡尔谱的最小二乘法拟合可以确定它具有三组磁劈裂峰 M_1 、 M_2 、 M_3 和一组四极劈裂峰 A_2 、 A_3 , 顺磁单峰 A_1 (见图 2)。它们分别对应于马氏体和奥氏体中三组和二组具有不同原子环境的 ^{57}Fe ^[1]。拟合的精确度 σ^2 在小速度测量时为 1.1~1.2。大速度时为 1.9~2.5。

图 3 给出吉林陨石全岩样品的剥谱结果。全岩系多相结构,各单相谱强烈重叠在一起。经剥谱证明全岩的主要成份有铁镍、陨硫铁、橄榄石和辉石,为证实吉林陨石系平衡古铜辉石球粒陨石提供了依据^[2]。

非晶态 TbFe_2 合金,由于 ^{57}Fe 核的磁矩方向无规排列,缺乏长程序。内场呈连续分布。实验测得的谱在扣除本底之后,把它表为从 0 到 $i_{\max}\Delta H$ 各种不同的内场贡献之和。选用实验测得的 $\alpha\text{-Fe}$ 谱为标准谱,以它的内场为最大内场 $H_{\max}=1$ (相当于 330kOe),六峰强度比为 3:2:1:1:2:3。谱线宽取为 9.3kOe,内场间隔 ΔH 约为 8kOe,内场 40 等分。由本文给出的二种方法将 TbFe_2 合金的谱进行分解。计算结果(曲线为拟合曲线)见图 4、5。拟合的质量指标

χ^2 分别为 1.5 和 1.7^[3]。 $P(H)$ 为所求的内场分布。

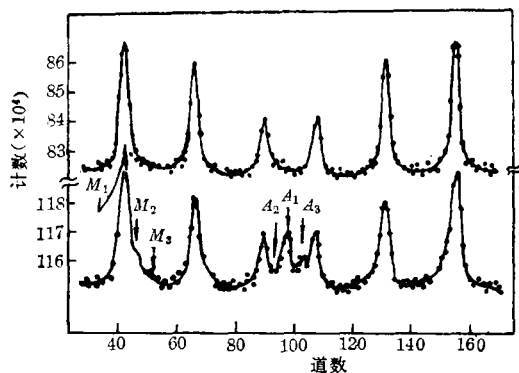


图 2. G¹⁵Cr 轴承钢 830~840℃ 淬火, 180℃ 回火的穆斯堡尔谱, 曲线为拟合曲线

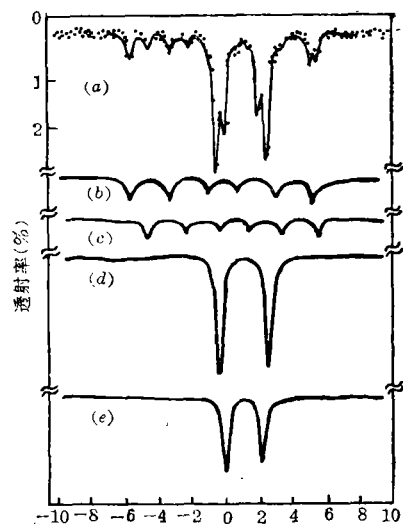


图 3. 吉林陨石全岩的穆斯堡尔谱及剥谱结果 (a)全岩 (b)铁镍 (c)陨硫铁 (d)橄榄石 (e)辉石

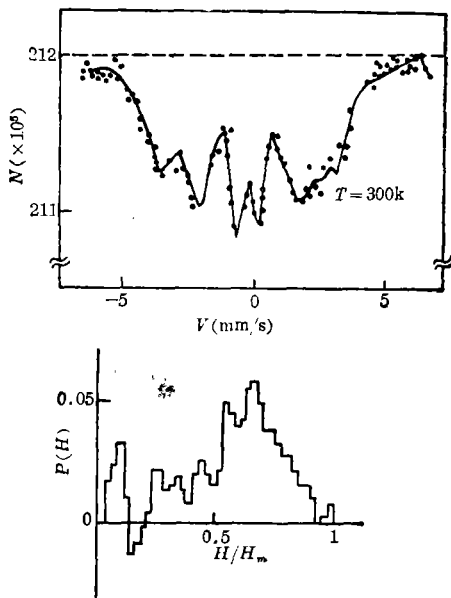


图 4. 室温 TbFe₂ 穆斯堡尔谱拟合图

$$r=1 \quad \chi^2=1.5$$

本工作得到刘联璠、张桂林等同志帮助, 谨表谢意。

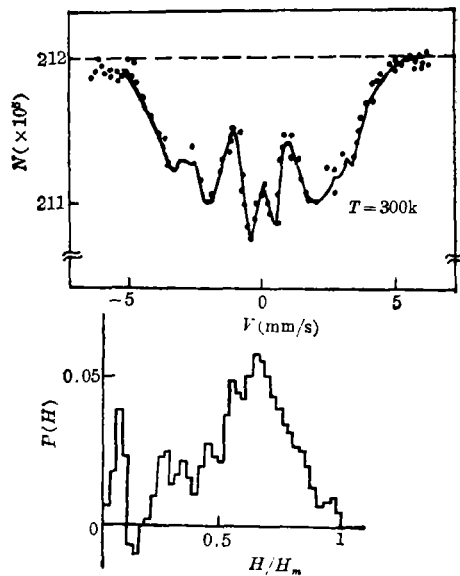


图 5. 室温 TbFe₂ 穆斯堡尔谱拟合图

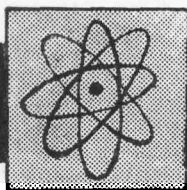
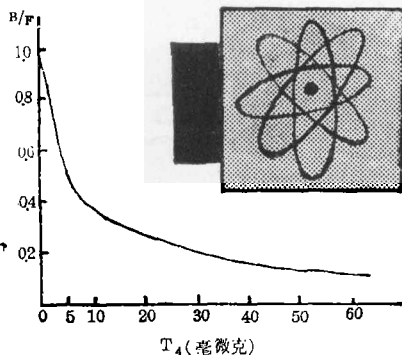
$$m=22 \quad \chi^2=1.7$$

参 考 文 献

- [1] 张桂林等, 核技术, 1, 23(1978).
- [2] 夏克定等, 地球化学, 2, 157(1978).
- [3] 蔡延璜等, 自然, 2, 6, 341(1979).
- [4] 胡文祥等, 核技术, 2, 13(1979).

(1979 年 2 月 11 日收到)

(下转封三)



荣获1979年上海市重大科研成果三等奖

三碘甲状腺原氨酸(T_3)和甲状腺素(T_4)

T_3 和 T_4 的放射免疫测定是国外七十年代发展起来的甲状腺激素超微量体外诊断分析方法, 它对于丘脑——垂体——甲状腺轴的功能检查、各类甲状腺疾病早期诊断、疗效观察、普查、临床科研均具有重要意义。通过几万例临床考验和有关方面鉴定, 其技术指标均达到国际水平。目前已推广使用, 本单位可提供各种浓度冻干或液化优质 T_3 和 T_4 成品。

项目	抗体品质 (最终稀释度)	可测范围 (0.1ml内)	重复性 (变异系数)	回收率	正常值
T_3	$1: 10 \times 10^4$ $\sim 32 \times 10^4$	7.8ng ~ 8pg		95~107%	1.40±0.36 (ng/ml)
T_4	$1: 6 \times 10^3$ $\sim 16 \times 10^3$	64ng ~ 0.1ng	批内 5.6 % 批间 5.9 %	92~95 %	92.3±17.5 (ng/ml)

中国科学院上海细胞生物研究所

地址: 岳阳路320号

电话: 370080

(上接第19页)

Analysis of Mössbauer hyperfine spectra

Cai Yan-huang Xia Ke-ding

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

A discussion is given on analyzing several kinds of Mössbauer spectra, such as those in which their peaks are overlapped or those which come from continuously distributing internal magnetic fields. We also give spectra of three different samples to show that satisfactory results are obtained.