科 学 通 报
第 38 卷 第 6 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1993 年 3 月

拟合复杂穆斯堡尔谱的通用方法

徐祖雄 许震东① 杨会生 马如璋
(北京科技大学材料物理系,北京 100083,①首都钢铁公司职工大学,北京 100043)

关键词 穆斯堡尔谱、曲线拟合

对于分立谱或超精细参数呈连续分布的重叠谱,均已提出成熟的拟合方法[1-6]. 但有许多相结构复杂的材料,如部分晶化的非晶态合金,呈现由分立谱和重叠谱组成的复杂穆斯堡尔谱. 对于这种复杂谱, 目前主要有两种拟合方法. 一种较为简单的方法是将重叠谱视为具有平均超精细参数的 Lorentz 或 Gauss 型展宽谱,再加上原有的分立谱组分,同时进行迭代拟合[7]. 这种方法的缺点之一是丢失了超精细参数分布的信息. 另一种常用方法是将重叠谱离散化成若干分立亚谱,并加以光滑处理,再连同原有的分立谱, 同时进行拟合[5,6]. 这种方法可以克服前一种方法的缺点,但在重叠谱离散化的某个亚谱与原分立亚谱具有较强相关性时,拟合的峰面积有较大的偏差. 针对上述问题,本文在 Voigt 函数拟合重叠谱的基础上[4],结合叠加分立的 Lorentz 谱,发展了一种分析复杂谱的通用方法,获得了比较满意的结果.

1 方 法

设分立谱组分由 M_1 个 Lorentz 线型或其它线型的亚谱组成. 设超精细参数分布可用 M_2 个 Gauss 函数之和近似, 故重叠谱组分可由 M_2 个 Voigt 线型的重叠亚谱组成. 重叠亚谱的每个 Voigt 线型均为 Lorentz 函数与 Gauss 函数的卷积. 为便于计算, Voigt 函数可以近似表述为四个分式之和[8,9]:

$$V(\phi)=\int_{-\infty}^{\infty}G(z)\cdot L(\phi-z)dz\approx\frac{\pi hr}{2\sqrt{2\pi}\sigma}\cdot K(x,y), \tag{1}$$

$$K(x,y)=\sum_{i=1}^{4}\frac{g_i(y-a_i)+d_i(x-b_i)}{(y-a_i)^2+(x-b_i)^2}, \tag{2}$$

$$y=\frac{r}{2\sqrt{2}\sigma},\quad x=\frac{\phi-\phi_0}{\sqrt{2}\sigma}, \tag{3}$$

式中的 r 为 Lorentz 函数的半高处全宽, h 为 Lorentz 函数的高度, ϕ_0 为 Gauss 分布的重心, σ 是 Gauss 分布的宽度, g_i, d_i, a_i 和 b_i 为常数. 因此,第 k 道上理论谱的总计数可表述为

$$y_t(k)=E-\sum_{i=1}^{M_1}A_iL_i(k)-\sum_{j=1}^{M_2}A_jV_j(k),\quad k=1,2,\cdots n \tag{4}$$

式中的 E 为本底, $V(k)$ 和 $L(k)$ 分别为 Voigt 线型亚谱和 Lorentz 线型亚谱, A 为相应亚谱的面积.

设曲线拟合的目标函数为

1992-07-21 收稿,1992-11-16 收修改稿.

$$x^2 = \sum_{k=1}^{n} \left[y_e(k) - E + \sum_{i=1}^{M_1} A_i L_i(k) + \sum_{j=1}^{M_2} A_j V_j(k) \right]^2 / y_e(k), \qquad (5)$$

式中的 $y_e(k)$ 为第 k 道实验计数. 采用通常的非线性最小二乘法求解重叠亚谱和分离亚谱的谱参数. 由于采用 Voigt 函数的近似表达式(1),使迭代计算大大简化.

易知,若 $M_1 = 0$,则本方法就等同于 Voigt 函数法拟合重叠谱[4];若 $M_2 = 0$,则本方法就演变为通常的分立谱拟合方法[1]. 因此,本方法是一种使用范围更广的通用型拟谱方法.

2 应　用

用本方法分析了新近发展的超细微晶软磁材料 $Fe_{74.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 的急冷制备态,480,510℃ 和 700℃ 退火态样品的室温 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱(见图 1),图中示出了拟合谱和非晶相的重叠亚谱. 由图 1 可知,制备态样品呈现典型的非晶谱,480℃ 和 510℃ 退火样品已部分晶化.

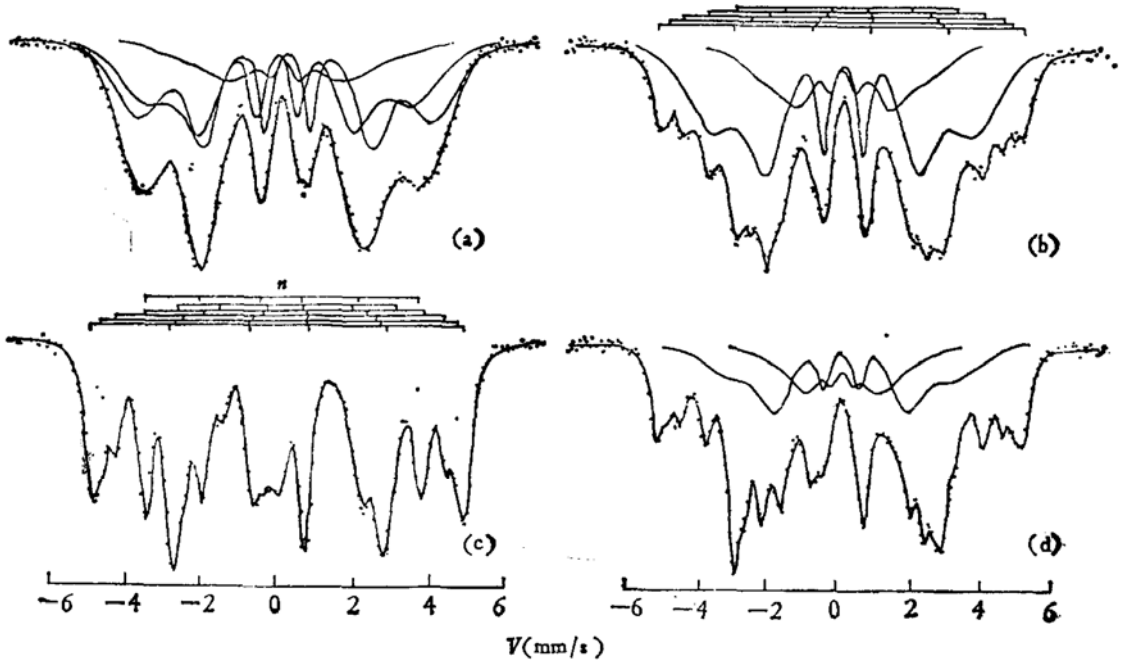


图 1　$Fe_{74.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金的室温 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱
(a) 制备态, (b) 480℃ 退火, (c) 510℃ 退火, (d) 700℃ 退火

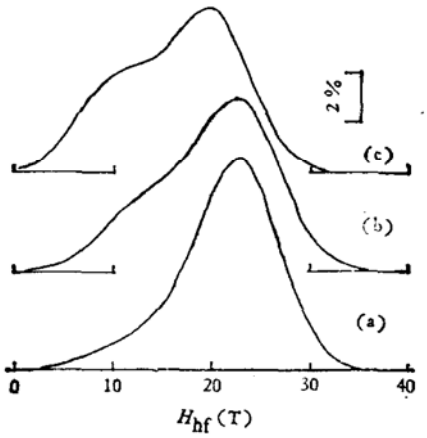


图 2　$Fe_{74.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金中非晶相的超精细场分布
(a) 制备态, (b) 480℃ 退火, (c) 510℃ 退火

为 Fe-Si 合金(呈现 5 个分立亚谱),而 700℃ 退火样品已完全晶化为 Fe-Si 合金、Fe_2B 和富 Nb 的顺磁相. 图 2 示出了相应样品里非晶相的超精细场分布. 非晶相的超精细场分布均由一个低场组分和 1 个或 2 个高场组分构成,反映了非晶相中有富 Nb 近邻和贫Nb近邻这两种环境的铁原子,相应参数列于表 1. 易知,随退火温度的升高,晶化分数不断增大,低场和高场组分的峰值减小,并且,低场组分的分数逐渐增大.这些变化导致平均超精细场不断减小,显然这与晶化过程中残余非晶相中铁含量的减少,有关.

综上所述,用本方法十分成功地分析了超细微晶软磁合金在制备态和退火态的重叠谱、分立谱和复杂谱,揭示了退火过程中的晶化和非晶相中超精细场分布的变化规律,为研究内部结构和成分的变化提供了可靠的信息.

表 1 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金中非晶相的超精细场分布参数

样品	分布峰值(T)	分布宽度(T)	分数(%)	平均超精细场(T)	非晶相分数(%)
制备态	23.7 21.4 14.2	3.7 4.2 5.3	44.4 39.4 16.2	21.3	100
480℃退火	22.7 13.3	4.3 4.0	73.7 26.3	20.2	68
510℃退火	19.8 10.3	4.0 3.9	64.2 35.8	16.4	38

3 讨 论

展宽六线重叠谱的六个线宽是密切相关的,均取决于超精细场的分布宽度. 采用具有平均超精细场的 Lorentz 型或 Gauss 型展宽谱分析非晶相的贡献,其主要缺点在于很难用一个超精细场分布宽度参数定量描述 6 个线宽,因而不能从拟合结果中提取出分布宽度参数,也不能保证 6 个线宽的相关性和正确的线宽. 对于超精细场分布不对称的复杂情况和混有若干分立谱的复杂谱,上述缺点更加明显,从而严重降低了拟合结果的可靠性. 由式(1)—(5)可知,Voigt 函数将每个线宽与 Gauss 函数的 σ 联系起来,而每个 σ 又与超精细场分布宽度按能级分裂规律联系起来. 因此,在复杂谱中采用Voigt 线型展宽谱,完全可以消除上述不足.

采用将重叠谱离散化的方法拟合复杂谱,也可以克服上述不足. 但是,当分离谱与某个离散化的亚峰的峰位相近时,两者有较强的相关性,往往使分离谱的参数有较大的拟合偏差,特别是这两个相关亚谱的强度有较大的偏差. 这常常表现在超精细参数分布曲线上有明显的尖峰或凹谷. 增加光滑因数可以部分解决这一缺点,但将牺牲其它信息为代价. 本文提出的方法,由于 Voigt 型展宽谱的线宽比分立谱的大得多,减小了两者之间的相关性,从而克服了上述困难.

拟谱实践表明,拟合复杂谱时,一般选取 $M_2 \leqslant 3$. M_2 较大时,尽管可以获得更好的拟合优度,但往往因参数不合理而失去物理意义. 对于十分复杂的谱,选取 $M_2 \leqslant 2$,既可保证足够的拟合优度和收敛速度,又能十分方便地获得合理而又包括了主要信息的拟合结果.

综上所述,理论分析和拟合实践表明,对于由分立谱和重叠谱构成的复杂谱,本文发展的新方法明显优于当前常用的各种方法,特别适用于具有非对称超精细参数分布的复杂谱. 此

外，本方法又是一种应用范围更加广泛的通用型拟谱方法，可以在微机上推广使用。

参　考　文　献

[1] 李士、李哲、王启明，科学通报，1982，27(7)：335—338。

[2] Hesse, J., Rubartscr, A., *J. Phys. E*, 1974, **7**: 526—532.

[3] 徐祖雄、马如璋，物理学报，1988，37(12)：1949；徐祖雄、马如璋，物理学报，1990，39(6)：875—881。

[4] Rancourt, D. G., Ping, J. Y., *Nucl. Instr. & Methods*, 1991, **58**: 85—97.

[5] Le Caer, G., Dubois, J. M., *J. Phys. E*, 1979, **12**: 1083—1090.

[6] 徐祖雄、马如璋、李士，科学通报，1986，31(3)：170—175。

[7] Ok, H. N., Morrish, A. H., *Phys. Rev.*, 1980, **22**(7): 3471—3480.

[8] Puerta, J., Martin, P., *Appl. Optics*, 1981, **20**(2): 3923—3928.

[9] Rancourt, D. G., *Nucl. Instr. & Methods*, 1989, **44**: 199—210.