

ПОВЫШЕНИЕ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДА РЕГУЛЯРИЗАЦИИ ТИХОНОВА ПРИ РЕШЕНИИ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

О. М. Немцова*, Г. Н. Коныгин

УДК 539.1.08; 519.642.3

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской АН,
426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34, Россия; e-mail: olganemtsova@nm.ru

(Поступила 25 июня 2018)

Предложен итерационный алгоритм сужения области определения функции распределения параметров сверхтонкого взаимодействия, позволяющий повысить разрешающую способность метода регуляризации Тихонова при решении обратной задачи мёссбауэровской спектроскопии.

Ключевые слова: мёссбауэровская спектроскопия, метод регуляризации Тихонова, ложные пики, минимизация невязки.

An iterative algorithm for narrowing the definition domain of the distribution function of the hyperfine interaction parameter is proposed. The use of this algorithm increases the resolving power of the Tikhonov regularization method for solving the inverse problem of Mossbauer spectroscopy.

Keywords: Mossbauer spectroscopy, Tikhonov regularization method, false peaks, minimization of the residual.

Введение. Как известно, цель обработки мёссбауэровских спектров (МС) — выделение парциальных составляющих спектра и определение их параметров сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Каждая парциальная составляющая спектра характеризует группу резонансных ядер с определенными химическими и кристаллографическими свойствами. Корректное выделение парциальных составляющих обеспечивает физически обоснованную интерпретацию результатов обработки МС.

Однако при обработке МС новых, ранее не исследованных материалов априори неизвестно количество составляющих спектра. Более того, для наноструктурированных, механоактивированных или локально неоднородных материалов характерно наличие большого количества составляющих с существенно различающимися значениями параметров СТВ [1]. В этом случае принято находить непрерывную функцию распределения одного искомого параметра СТВ (например, сверхтонкого магнитного поля на ядре), которая показывает вероятность присутствия различных составляющих в спектре. Для получения непрерывной функции распределения решается обратная задача, которая математически выражается интегральным уравнением Фредгольма первого рода:

$$\int_{H_{\min}}^{H_{\max}} K(H, V) P(H) dH = Y(V), V \in [V_{\min}, V_{\max}], \quad (1)$$

где $Y(V)$ — интенсивность резонансного поглощения как функция относительной скорости V ; $K(H, V)$ — функции, задающие форму парциальных составляющих спектра как суперпозицию лоренцевых линий; H — сверхтонкое магнитное поле на ядре как один из параметров СТВ, к которым также относятся изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление; $P(H)$ — функция плотности вероятности распределения параметра H ; $[H_{\min}, H_{\max}]$ — интервал существования непрерывного распределения.

IMPROVEMENT OF THE TIKHONOV REGULARIZATION METHOD FOR SOLVING THE INVERSE PROBLEM OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY

О. М. Nemtsova*, G. N. Konygin (Udmurt Federal Research Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 34 T. Baramzina Str., Izhevsk, 426067, Russia; e-mail: olganemtsova@nm.ru)

Универсальным методом решения обратных задач является метод регуляризации Тихонова, успешно применяемый при решении обратных задач спектроскопии [2—4]:

$$\min_{P(H)} \{ \|AP(H) - Y\|^2 + \alpha(\|P(H)\| + \|P'(H)\|) \}, \quad (2)$$

где A — основная матрица, аппроксимирующая интеграл уравнения (1) подходящей квадратурной формулой; α — параметр регуляризации. Метод регуляризации заключается в минимизации невязки уравнения (1) при условии гладкости решения $\|P(H)\|$ и его производной $\|P'(H)\|$, которая регулируется параметром регуляризации. Тогда задача определения функции распределения параметра СТВ сводится к решению системы линейных уравнений и получению регуляризованного решения

$$(A^T A + \alpha B)P = A^T Y, \quad P_\alpha = (A^T A + \alpha B)^{-1} A^T Y, \quad (3)$$

где A — основная матрица; A^T — транспонированная матрица; B — трехдиагональная матрица, описывающая гладкость функции; Y — экспериментальный МС; P_α — регуляризованное решение. Для успешного применения метода регуляризации к обратной задаче мёссбауэровской спектроскопии необходимо обеспечить восстановление экспериментального спектра в пределах статистической ошибки (например, по критерию Пирсона χ^2) при условии неотрицательности искомой функции распределения. Проблема получения неотрицательного решения, имеющего физическое обоснование, до сих пор актуальна.

При обработке МС упорядоченных материалов методом регуляризации возникают протяженные области, в которых функция распределения имеет вблизи нулевого значения осцилляции большой амплитуды (до 10 % амплитуды основного сигнала). На рис. 1 приведены МС упорядоченных сплавов и рассчитанные для них методом регуляризации функции распределения сверхтонкого магнитного поля $P(H)$. МС зарегистрированы на спектрометре ЯГРС-4М с источником ^{57}Co в матрице Cr при температурах 300 и 77 К. Видно, что в областях, расположенных между пиками основных парциальных составляющих спектров, функции распределения осциллируют около нулевого значения. При этом если для упорядоченного бинарного сплава Fe_3Si известно, что его МС содержит две составляющие со сверхтонкими магнитными полями и изомерными сдвигами $H_0 = 313$ кЭ, $\delta = 0.06$ мм/с и $H_4 = 202$ кЭ, $\delta = 0.24$ мм/с (соответственно 0 и 4 атома примеси в ближайшем окружении атома Fe, $T_{\text{изм}} = 300$ К) (рис. 1, а), то для квазибинарного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{Ge}_{10}$, полученного для изучения магнитных свойств в результате термического упорядочения механически сплавленного образца [5], интерпретация такого решения проблематична (рис. 1, б). Пока можно указать только две составляющие $H_0 = 339$ кЭ, $\delta = 0.12$ мм/с и $H_4 = 215$ кЭ, $\delta = 0.30$ мм/с.

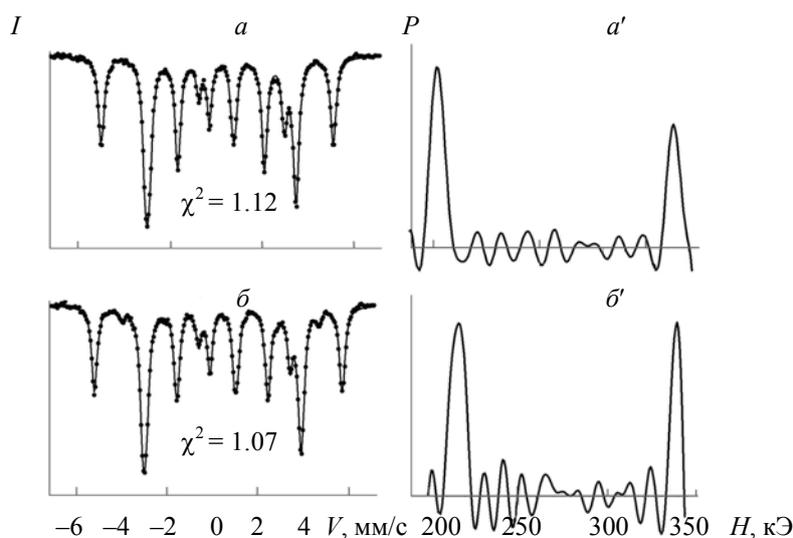


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и восстановленные (линии) мёссбауэровские спектры (а, б) и функции распределения сверхтонкого магнитного поля (а', б') для упорядоченных сплавов Fe_3Si (а, а') и $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{Ge}_{10}$ (б, б')

Существуют разные способы решения этой проблемы. Самый распространенный способ добиться неотрицательных значений в решении — увеличение параметра регуляризации, так как причиной возникновения осцилляций являются его малые значения. Действительно, в этом случае решение становится неотрицательным, но восстановление экспериментального спектра не происходит, так как $\chi^2 \gg 1$ (рис. 2, а). Вместе с тем спектры упорядоченных материалов имеют конечное количество парциальных составляющих и хорошо обрабатываются дискретными методами. Однако если количество парциальных составляющих неизвестно, то существует риск потери информации при удовлетворительном критерии χ^2 (рис. 2, б).

Возможно, следует просто обнулить все отрицательные значения решения (рис. 2, в), но тогда оставшиеся положительные составляющие (возможно, являющиеся ложными пиками) будут интерпретированы физическими свойствами. Среди математических методов обработки данных спектроскопического эксперимента (EXAFS, РФЭС и EELFS) существует итерационная процедура с оператором проектирования на неотрицательное множество решений [6—7]. Однако при обработке МС таким образом не удастся добиться хорошего результата (рис. 2, з). По этой причине метод регуляризации Тихонова, как правило, не используется для обработки спектров упорядоченных материалов.

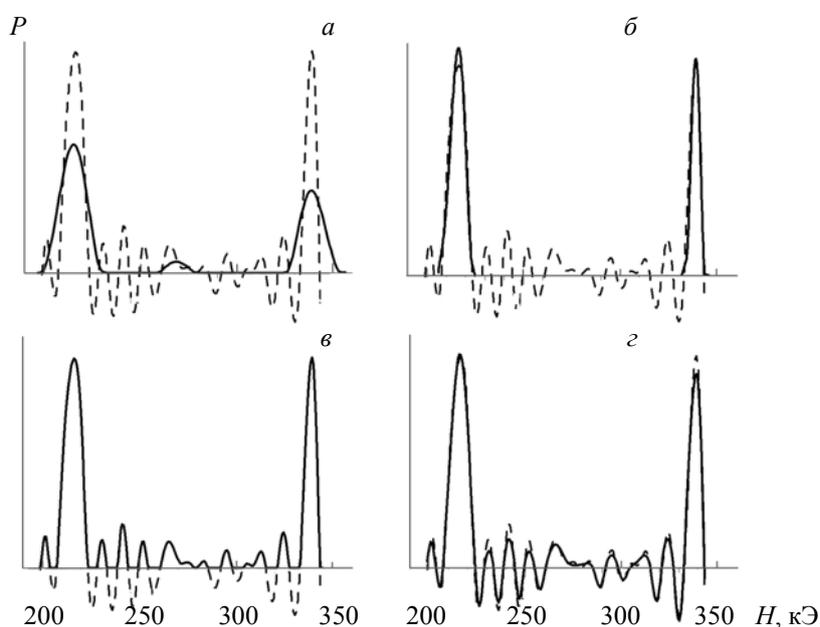


Рис. 2. Функция распределения $P(H) \in [206, 346]$ кЭ, полученная при $\alpha = 0.0001$ (штриховые линии), для спектра $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{Ge}_{10}$ ($\chi^2 = 1.07$) и функции распределения (сплошные линии): а — при $\alpha = 0.05 \gg 0.0001$ ($\chi^2 = 2.40$); б — две составляющие $P_1(H) \in [206, 225]$ кЭ и $P_2(H) \in [332, 346]$ кЭ при $\alpha = 0.0001$ ($\chi^2 = 1.75$); в — простое обнуление при $\alpha = 0.0001$ ($\chi^2 = 1.10$); з — процедура проектирования при $\alpha = 0.0001$ ($\chi^2 = 1.08$)

Итерационный алгоритм сужения области определения решения. В данной работе предлагается итерационный алгоритм, позволяющий получать неотрицательную функцию распределения. Он основан на утверждении, что для МС с положительно определенной резонансной линией (функция Лоренца) истинные функции распределения $P(H)$ существуют только на интервалах с положительным решением по Тихонову и не могут существовать на интервалах с отрицательным решением. Алгоритм строится на методике вычисления регуляризованного решения системы линейных уравнений (3) путем коррекции основной матрицы уравнения

$$P_{\alpha}^{i+1}(x) = \left((A^{i+1})^T (A^{i+1}) + \alpha B \right)^{-1} (A^{i+1})^T Y, \quad i = 0, 1 \text{ — номер итерации,} \quad (4)$$

$$A^{i+1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad A^0 = A. \quad (5)$$

После решения уравнения (4) с исходной матрицей (нулевая итерация) определяются области отрицательности функции распределения и соответствующие столбцы матрицы A заменяются нулевыми значениями (5). Таким образом, из интервала интегрирования исключаются области с отрицательными значениями и уравнение решается только на положительных интервалах $P(H)$. Как правило, это приводит к возникновению новых областей отрицательности на выбранном интервале интегрирования. Поэтому поиск положительного решения требует пошаговой процедуры уточнения интервала интегрирования с добавлением в матрицу (5) нулевых столбцов до полного исчезновения областей отрицательности. При этом ложные положительные пики $P(H)$ исчезают, а истинные остаются. Для получения неотрицательной функции распределения, гарантирующей восстановление экспериментального спектра в рамках критерия χ^2 , как правило, достаточно 3—5 итерационных шагов.

Результаты и их обсуждение. При обработке МС квазибинарного сплава $Fe_{75}Si_{15}Ge_{10}$ с помощью итерационного алгоритма получены неотрицательные функции распределения сверхтонкого магнитного поля (рис. 3). Видно, что в результате сужения области определения решения происходит перераспределение парциальных составляющих, которое позволяет не только избавиться от отрицательных значений, но и избежать появления ложных положительных пиков. Более того, появляется возможность уменьшать значения параметра регуляризации, что неуклонно приводит к повышению разрешения спектра. В результате в спектре выявлены четыре парциальных составляющих с параметрами СТВ и долевым вкладом: $H_0 = 339$ кЭ, $\delta = 0.12$ мм/с, 34 %, $H_3 = 269$ кЭ, $\delta = 0.21$ мм/с, 5 %, $H_4 = 217$ кЭ, $\delta = 0.30$ мм/с, 46 %, $H_{4-11} = 210$ кЭ, $\delta = 0.30$ мм/с, 15 %, соответственно.

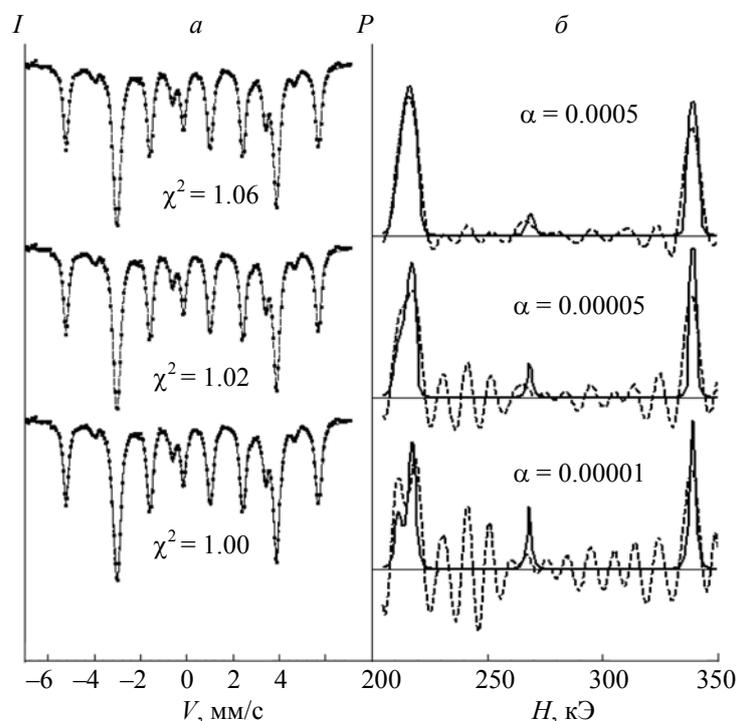


Рис. 3. Функции распределения сверхтонкого магнитного поля $P(H)$ (δ), полученные при обработке мёссбауэровского спектра (a) квазибинарного сплава $Fe_{75}Si_{15}Ge_{10}$ при разных значениях параметра регуляризации (до итераций — штриховая линия, после итераций — сплошная)

Дополнительная составляющая слабой интенсивности H_3 характеризует атомы железа с тремя атомами примеси в ближайшем окружении, что свидетельствует об отклонении от стехиометрического состава в сторону меньшей концентрации примеси. Обнаруженное расщепление линии H_4 позволило объяснить вероятную причину возникновения двух конфигураций H_{4-11} и H_{4-12} с различным числом атомов примеси в четвертой конфигурационной сфере [5].

Хорошо известно, что МС упорядоченных сплавов принято обрабатывать дискретными методами, так как количество составляющих в таком спектре невелико и, как правило, определяется визуально. Однако, как видно из рис. 4, дискретная обработка не всегда дает удовлетворительный результат. Указать расщепление линии H_4 (рис. 4, а) стало возможным только после определения хорошо разрешенной функции распределения (рис. 3) методом регуляризации с итерационным алгоритмом.

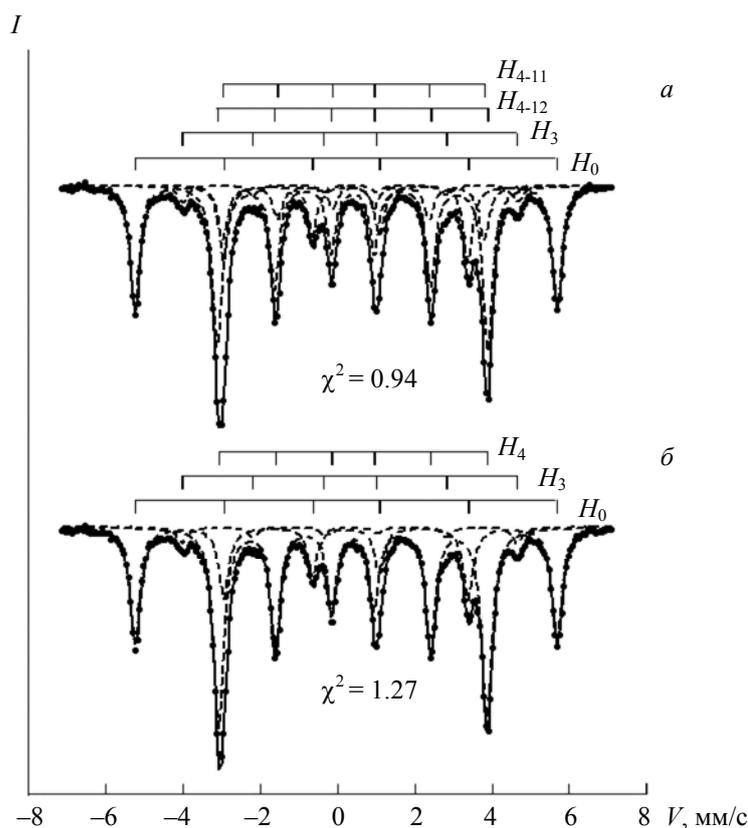


Рис. 4. Результат дискретного разложения спектра квазибинарного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{Ge}_{10}$

Более того, большинство существующих методик обработки МС для успешного применения требуют априорного задания количества парциальных составляющих спектра [8]. Один из немногих методов, свободных от такого ограничения, — метод регуляризации Тихонова. Основным ограничением использования метода регуляризации является необходимость задания параметра регуляризации. Применение итерационного алгоритма сужения области определения решения в методе регуляризации Тихонова позволяет находить такое значение параметра регуляризации (рис. 3), при котором одновременно обеспечиваются определение неотрицательной функции распределения, имеющей четкую физическую интерпретацию, и выполнение критерия χ^2 .

Заключение. Применение итерационного алгоритма сужения области определения функции распределения параметров сверхтонкого взаимодействия позволяет повысить разрешающую способность метода регуляризации Тихонова. В результате при обработке мессбауэровских спектров упорядоченных материалов методом регуляризации не возникает проблема отрицательных значений в функции распределения, что позволяет разрешать близкие по параметрам парциальные спектральные составляющие.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО (тема №АААА-А17-117022250038-7) и частично в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-03-01131) и Уральского отделения РАН (18-10-2-21).

- [1] **В. С. Русаков.** Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем, Алматы, ОПНИИ ЯФ НЯЦРК (2000)
- [2] **Е. П. Елсуков, Г. Н. Коньгин, В. Е. Порсев.** Физика металлов и металловедение, **105**, № 2 (2008) 152—160
- [3] **А. Ф. Верлань, В. С. Сизиков, Л. В. Мосенцова.** Электронное моделирование, **33**, № 2 (2011) 3—12
- [4] **О. Р. Бакиева, О. М. Немцова, Д. В. Сурнин, Д. Е. Гай.** ФТТ, **57**, № 7 (2015) 1420—1429
- [5] **А. К. Аржников, Л. В. Добышева, Г. Н. Коньгин, Е. П. Елсуков.** ФТТ, **47**, № 11 (2005) 1981—1989
- [6] **А. В. Ряжкин, Ю. А. Бабанов, И. Ю. Каменский, Б. Хьерварссон, Т. Райх, М. Бьорк, С. Никитенко, А. М. Бликст, Л. Н. Ромашев, В. В. Устинов.** Журн. структ. химии, **49**, № S7 (2008) 130—138
- [7] **Yu. A. Babanov, I. Yu. Kamensky, O. M. Nemtsova, S. S. Mikhailova.** J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **182**, N 3 (2010) 90—96
- [8] **В. Г. Семенов, Л. Н. Москвин, А. А. Ефимов.** Успехи химии, **75**, № 4 (2006) 354—365