

**РАЗРЕШЕНИЕ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ
МЕТОДОМ ВЗВЕШЕННОЙ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ ТИХОНОВА****О. М. Немцова***, Г. Н. Коныгин, В. Е. Порсев

УДК 539.1.08,519.6

*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО Российской АН,
426067, Ижевск, Россия; e-mail: olganemtsova@udman.ru**(Поступила 21 декабря 2020)*

Предложен алгоритм разделения перекрывающихся спектральных составляющих с помощью метода взвешенной регуляризации Тихонова. Применение весовой функции позволяет существенно уменьшать параметры регуляризации и разделять близкорасположенные спектральные линии. Проблема появления в разреженном решении ложных осцилляций решается применением итерационного алгоритма коррекции основной матрицы. Для определения параметра регуляризации, обеспечивающего максимальную разрешимость метода, используется апостериорный алгоритм минимального порогового значения. Применение алгоритма принципиально улучшает качество обработки спектров и увеличивает информативность спектроскопических методов. На примерах обработки модельных и экспериментальных мёссбауэровских спектров показана эффективность предложенного алгоритма.

Ключевые слова: мёссбауэровская спектроскопия, интегральное уравнение Фредгольма 1 рода, взвешенная регуляризация, итерационный алгоритм.

We proposed an algorithm for separating the overlapping spectral components using the Tikhonov weighted regularization method is proposed. The use of the weighting function allows one to significantly reduce the regularization parameters and separate closely spaced spectral lines. The problem of the appearance of spurious oscillations in a sparse solution is solved by an iterative algorithm for correcting the main matrix. To determine the regularization parameter that provides the maximum resolution of the method, the posterior minimum threshold algorithm is used. The use of the algorithm fundamentally improves the quality of spectra processing and increases the information content of the spectroscopic methods. The efficiency of the proposed algorithm is shown on examples of processing the model and experimental Mössbauer spectra.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, Fredholm integral equation of the 1st kind, weighted regularization, iterative algorithm.

Введение. Интерпретация результатов физического эксперимента во многих случаях зависит от корректности используемого математического метода обработки экспериментальных данных. Применение спектроскопических методов исследования, как правило, предполагает решение обратных некорректных задач. Большое количество методов решения обратных некорректных задач используются в спектроскопии, например, методы прямого моделирования или подгонки [1—5] ввиду легкости их понимания и применения. Самый популярный способ быстрого качественного анализа данных — Фурье-преобразование — развит в Фурье-спектроскопии — совокупности методов измерений спектров различной природы (ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, масс-спектроскопия и др.) по отклику во временной или пространственной области [6, 7]. Современные методы обработки экспериментальных данных, такие как факторный анализ и нейронные сети, также нашли применение в задачах спектроскопии [8—11].

SEPARATION OF OVERLAPPING SPECTRAL LINES USING THE TIKHONOV REGULARIZATION METHOD**O. M. Nemtsova***, G. N. Konygin, V. E. Porsev (*Udmurt Federal Research Center, Ural branch of Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067, Russia; e-mail: olganemtsova@udman.ru*)

В последние годы значительное развитие получил метод решения некорректных задач — метод регуляризации, предложенный в 1963 г. А. Н. Тихоновым. Он заключается в построении регуляризующего оператора, применение которого обеспечивает гладкость решения и его устойчивость к погрешностям входных данных. Классический метод регуляризации Тихонова успешно используется в задачах анализа данных спектроскопического эксперимента [12—16]. Однако расширение сферы применения спектроскопических методов и разнообразие объектов исследования приводят к необходимости усовершенствования математических методов анализа данных. Существуют теоретически обоснованные модификации метода регуляризации Тихонова: усеченное сингулярное разложение [17], модульный метод [18], метод проекции решения на выпуклое множество [19], дробная регуляризация [20] и т. д. Применение современных модифицированных методов для расшифровки спектроскопических данных может привести к повышению информативности физического эксперимента.

Во многих спектроскопических задачах (мёссбауэровская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и т. д.) искомое решение является функцией плотности вероятности [21—23]. Параметры этой функции (количество локальных максимумов, их положение, ширина распределения и др.) характеризуют состояние исследуемого вещества и его физические свойства. Экспериментальный спектр для таких задач является результатом свертки нескольких функций: аппаратного уширения, фоновой составляющей и собственной спектральной линии, в результате чего происходит размытие и/или слияние спектральных составляющих [24]. Тогда при расшифровке экспериментальных спектров сталкиваются с проблемой разделения близкорасположенных перекрывающихся спектральных вкладов [25—27]. Получение в этом случае достоверных результатов возможно только в случае применения прогрессивных математических методов обработки, каковым является метод регуляризации Тихонова.

В настоящей работе предложен алгоритм разделения перекрывающихся спектральных составляющих с помощью метода взвешенной регуляризации Тихонова [28]. Применение весовой функции позволяет уменьшать параметр регуляризации и добиваться разрешения близкорасположенных спектральных линий. Если решение является разреженной функцией, то появление ложных осцилляций устраняется применением алгоритма уменьшения ранга основной матрицы [29]. Используемый апостериорный алгоритм определения минимального порогового значения параметра регуляризации [30] обеспечивает максимальную разрешимость метода. Показано, что применение алгоритма разделения перекрывающихся спектральных составляющих принципиально улучшает качество обработки спектров и увеличивает информативность спектроскопических методов.

Постановка задачи. Мёссбауэровский спектр образуется в результате регистрации резонансного поглощения, излучения и рассеяния гамма-квантов ядрами атомов твердого тела и описывается суперпозицией функций Лоренца:

$$K(V_H, V) = Y(\infty) \left[1 - \sum_k \frac{I_k}{1 + 4(V - V_H)^2 / G^2} \right], \quad (1)$$

где V_H — скорость резонансного поглощения ($V_H = \gamma H$, H — сверхтонкое магнитное поле на ядре, γ — коэффициент пропорциональности доплеровского смещения и магнитного расщепления при поле H); $Y(\infty)$ — количество импульсов в отсутствие резонансного поглощения, фоновая составляющая; V — относительная скорость источника мёссбауэровского излучения; I_k — интенсивность k -й линии поглощения; G — ширина элементарной линии спектра. Задача расшифровки мёссбауэровских спектров состоит в определении количества спектральных составляющих и их параметров сверхтонкого взаимодействия (СТВ). При обработке мёссбауэровских спектров ранее не исследованных материалов априори неизвестно количество и местоположение спектральных составляющих. Кроме того, для многокомпонентных материалов характерно наличие большого количества локальных конфигураций, иногда с близкими параметрами, что приводит к проблеме разделения близкорасположенных перекрывающихся спектральных линий. В этом случае решается задача нахождения функции распределения сверхтонкого параметра, которая математически выражается уравнением Фредгольма 1 рода:

$$\int_{H_{\min}}^{H_{\max}} K(H, V) P(H) dH = Y_\sigma(V), \quad V \in [V_{\min}, V_{\max}], \quad (2)$$

где $Y_\sigma(V) = Y(V) + \sigma$ — экспериментальный спектр со статистической ошибкой σ ; $K(H, V) > 0$ положительная функция (1); $P(H)$ — искомое распределение сверхтонкого магнитного поля H . При интерпретации функции распределения основное внимание уделяется следующим свойствам: количеству

локальных максимумов (указывает на количество спектральных составляющих), их положению (характеризует локальное магнитное поле) и доле в общем распределении (процентный вклад спектральных составляющих). При решении уравнения (2) методом регуляризации Тихонова [31] формулируется задача минимизации функционала:

$$\min_{\mathbf{P}} \left\{ \|\mathbf{AP} - \mathbf{Y}_\sigma\|_{L_2}^2 + \alpha \|\mathbf{P}\|_{L_2}^2 \right\}, \quad (3)$$

где \mathbf{A} — матрица, аппроксимирующая интегральный оператор квадратурной формулой; α — параметр регуляризации, гарантирующий устойчивость решения к погрешностям экспериментальных данных и регулирующий гладкость решения. Классическим решением задачи (3) является функция, обеспечивающая баланс между минимумом невязки уравнения и минимумом нормы решения. Минимум невязки уравнения контролируется критерием восстановления экспериментальных данных χ^2 Пирсона [32]. Условие минимальности нормы решения предполагает получение гладкой функции. Однако условие гладкости в пространстве L_2 не позволяет разрешать близкорасположенные спектральные линии (так называемое условие “сверхгладкости” решения) [33].

Рассмотрим модельный пример. Построена модельная разреженная функция распределения $P(H)$, состоящая из четырех функций Гаусса одинаковой ширины 0.4 Тл с относительными амплитудами $I_4 = 1.0$, $I_3 = 3.0$, $I_2 = 0.2$, $I_1 = 2.0$ и центрами $C_4 = 20.7$ Тл, $C_3 = 21.6$ Тл, $C_2 = 27.0$ Тл и $C_1 = 31.0$ Тл соответственно (рис. 1, *a*). Площади спектральных составляющих $S_1 = 33\%$, $S_2 = 3\%$, $S_3 = 48\%$, $S_4 = 16\%$. По модельному распределению сформирован модельный мёссбауэровский спектр, представляющий собой четыре перекрывающихся секстета ($k = 6$). Близкое расположение локальных максимумов 3 и 4 с разными амплитудами приводит к тому, что спектральные составляющие визуально не разделяются (см. гистограммы 3 и 4 на рис. 1). Расстояние между их центрами 0.9 Тл соответствует 0.14 мм/с, что равно половине ширины смоделированной линии Лоренца в мёссбауэровском спектре $G = 0.28$ мм/с. В результате обработки точного модельного спектра методом регуляризации Тихонова получается функция распределения, совпадающая с модельной (рис. 1, *a*).

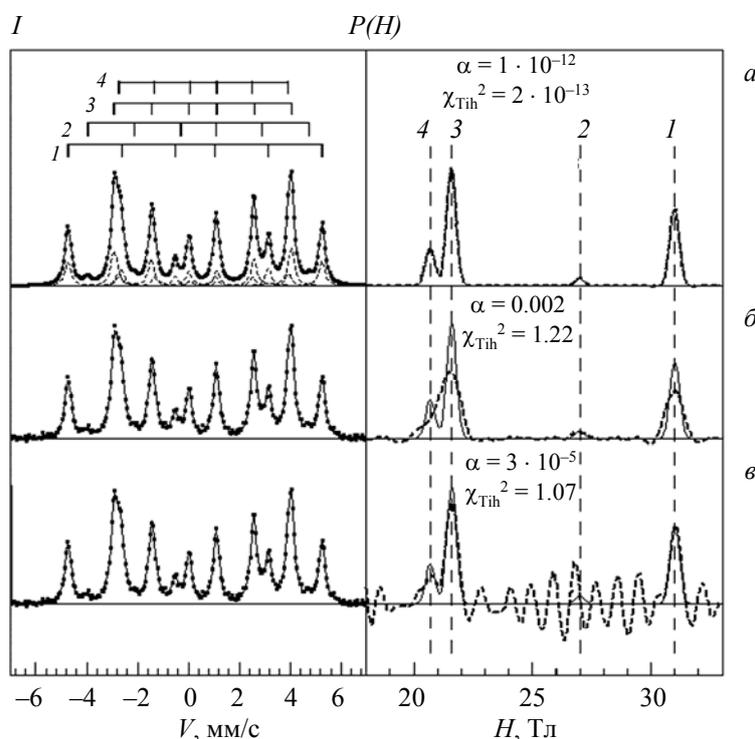


Рис. 1. Модельное распределение (сплошная линия) и полученные методом регуляризации Тихонова (штриховая) распределения: *a* — для точного мёссбауэровского спектра; *б* — для спектра, зашумленного статистикой, линии 3 и 4 не разрешаются; *в* — для спектра, зашумленного статистикой, линии 3 и 4 разрешаются, но составляющая 2 теряется в ложных осцилляциях

При наложении белого шума $\sigma = \sqrt{M} / M \approx 0.18\%$ (соответствует количеству импульсов, зарегистрированных в одной точке спектра ~ 300000 , минимально достаточная экспериментальная статистика для расшифровки мёссбауэровских спектров [21]) ситуация кардинально меняется. При больших параметрах регуляризации $\alpha = 0.002$ близкорасположенные локальные максимумы 3 и 4 не разрешаются (рис. 1, б). При малых параметрах регуляризации $\alpha = 0.00003$, обеспечивающих восстановление модельных пиков 1 и 3, в решении появляются ложные положительные и отрицательные осцилляции, которые не позволяют определить максимумы 2 и 4 (рис. 1, в). Необходимое условие восстановления экспериментальных данных в рамках критерия Пирсона выполняется в обоих случаях. Таким образом, для разрешения близкорасположенных спектральных составляющих методом регуляризации Тихонова необходим алгоритм, позволяющий одновременно уменьшать параметр регуляризации и не допускать появления ложных составляющих в разреженном решении.

Алгоритм. Предлагается алгоритм разделения перекрывающихся спектральных составляющих с помощью метода взвешенной регуляризации Тихонова. Применение весовой функции позволяет уменьшать параметр регуляризации, а проблема появления в разреженном решении ложных осцилляций решается применением итерационного алгоритма коррекции основной матрицы [29]. Алгоритм основан на том, что для мёссбауэровских спектров с резонансной линией в виде функции Лоренца истинная плотность вероятности распределения всегда неотрицательна и появление отрицательных значений в решении вызвано исключительно статистической ошибкой в экспериментальных данных.

Известно, что задача минимизации функционала (3) сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений:

$$(\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \alpha \mathbf{B}) \mathbf{P} = \mathbf{A}^T \mathbf{Y}_\sigma, \quad (4)$$

\mathbf{A}^T — транспонированная матрица; \mathbf{B} — трехдиагональная матрица, описывающая гладкость функции. По полученному регуляризованному решению Тихонова

$$\mathbf{P}_\alpha = (\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \alpha \mathbf{B})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{Y}_\sigma \quad (5)$$

определяются области положительности и отрицательности решения:

$$Q_+ = \{H_i, \text{ если } P_\alpha(H_i) \geq 0\}, \quad Q_- = \{H_i, \text{ если } P_\alpha(H_i) < 0\}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (6)$$

Затем вводится весовая матрица диагонального вида:

$$\mathbf{W} = \text{diag}[\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N] = \begin{pmatrix} \omega_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \omega_N \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Элементы матрицы \mathbf{W} определяются по правилу [34]:

$$\omega_i = \begin{cases} 1 / (|P_\alpha(H_i)| + \mu), & \text{если } H_i \in Q_-, \\ 1, & \text{если } H_i \in Q_+, \end{cases} \quad i = 1, \dots, N. \quad (8)$$

Вес отрицательных (поэтому и ложных) осцилляций в решении становится малой величиной, обратно пропорциональной модулю их амплитуд. При этом положительная часть решения сохраняется. Небольшая добавка в виде параметра μ в формуле (8) позволяет избежать деления на ноль. Тогда (3) превращается в задачу взвешенной регуляризации:

$$\min_{\mathbf{P}} \|\mathbf{A}\mathbf{P} - \mathbf{Y}_\sigma\|_{L_2}^2 + \alpha \|\mathbf{W}\mathbf{P}\|_{L_1}, \quad (9)$$

где норма взвешенного решения задается в пространстве L_1 . Использование этой нормы для взвешенного решения позволяет избежать его сверхсглаживания: небольшие вклады от спектральных составляющих стремятся к нулю, а близкорасположенные вклады лучше разделяются. Если выполнить замену переменных и подставить их в (9), то получится задача Тихонова с коррекцией основной матрицы [29]:

$$\min_{\mathbf{x}} \left\{ \|\mathbf{A}_\omega \mathbf{x} - \mathbf{Y}_\sigma\|_{L_2}^2 + \alpha \|\mathbf{x}\|_{L_1} \right\}, \quad \mathbf{x} = \mathbf{W}^{\text{it}} \mathbf{P}_\alpha, \quad \mathbf{P} = (\mathbf{W}^{\text{it}})^{-1} \mathbf{x}, \quad \mathbf{A}_\omega = \mathbf{A} (\mathbf{W}^{\text{it}})^{-1}. \quad (10)$$

Индекс “it” в матрице \mathbf{W} означает, что на каждой итерации вычисляется новая весовая матрица в соответствии с правилом (8). Весовая матрица уменьшает вклад отрицательных составляющих и тем самым побуждает к перераспределению спектральных вкладов. После нескольких итераций ложные

осцилляции уменьшаются, а истинные сохраняются и уточняются. Появляется возможность задавать малые параметры регуляризации, при которых разрешаются близкорасположенные спектральные составляющие.

В качестве правила для остановки итерационного процесса можно использовать относительное уменьшение доли площади отрицательных спектральных вкладов. Если доля площади отрицательных вкладов, вычисленная как

$$d = \frac{\int_{V_{\min} Q_-}^{V_{\max}} \int K(H, V) P_{\alpha}(H) dH dV}{\int_{V_{\min} \{Q_+ + Q_-\}}^{V_{\max}} \int K(H, V) P_{\alpha}(H) dH dV}, \quad (11)$$

при увеличении количества итераций изменяется незначительно ($\varepsilon = 10^{-5}$), то можно считать, что коррекция решения закончена.

Модельный пример. Продемонстрируем работу алгоритма на примере обработки модельного мёсбауэровского спектра (рис. 1). Пошаговое изменение вида решения в результате применения итерационной процедуры взвешенной регуляризации показано на рис. 2. Представлены результаты, полученные при минимальном параметре регуляризации $\alpha = 0.00003$ (рис. 2, а), позволяющем разделять близкорасположенные составляющие 3 и 4, и при значительно меньшем порогового значения $\alpha = 0.000003$ (рис. 2, б). Долевой вклад отрицательных составляющих в описание спектра в исходном решении Тихонова $d_{\text{Тих}} = 28$ и 36 % площади. Элементы весовой матрицы, принимающие в процессе итераций малые значения по формуле (8), показаны на отдельной шкале под решением. В результате применения итерационной процедуры доля отрицательных значений в решении $d_{\text{ит}}$ уменьшается до величины, сравнимой с относительной погрешностью площади спектра. В результате итерационного перераспределения спектральных составляющих ложные осцилляции (как отрицательные, так и положительные) исчезают и формируется решение с четко разделенными составляющими. При $\alpha = 0.00003$ наблюдается хорошее согласие с модельными параметрами. По нему определяется количество спектральных составляющих, их положение (штриховые вертикальные линии) и доля площади S_k (%) (табл. 1).

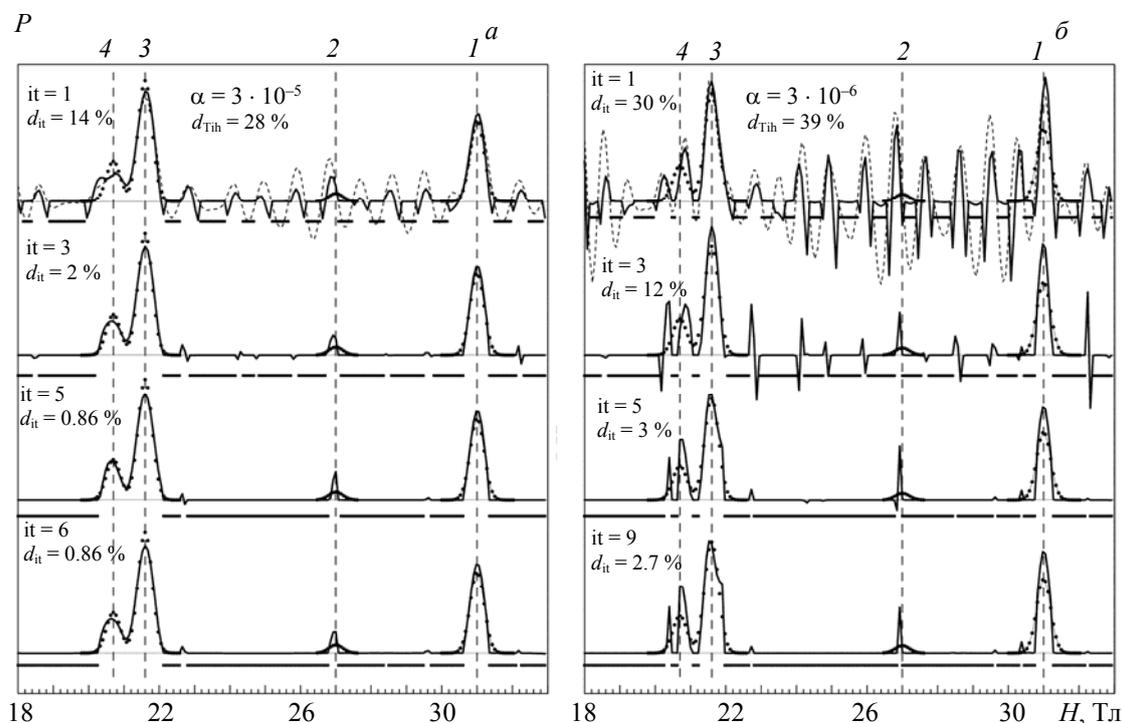


Рис. 2. Пошаговое восстановление модельного распределения (точки) методом взвешенной регуляризации Тихонова с помощью итерационного алгоритма (итерационное решение — сплошная линия, исходное решение — штриховая): а — оптимальное значение параметра регуляризации $\alpha = 0.00003$; б — значение параметра меньше порогового $\alpha = 0.000003$

Т а б л и ц а 1. Параметры спектральных составляющих

Параметр	C_1 , Тл	S_1 , %	C_2 , Тл	S_2 , %	C_3 , Тл	S_3 , %	C_4 , Тл	S_4 , %
Модель	31.0	32	27.0	3	21.6	48	20.7	16
Итерационное решение	31.0	33	27.0	4	21.6	48	20.6	15

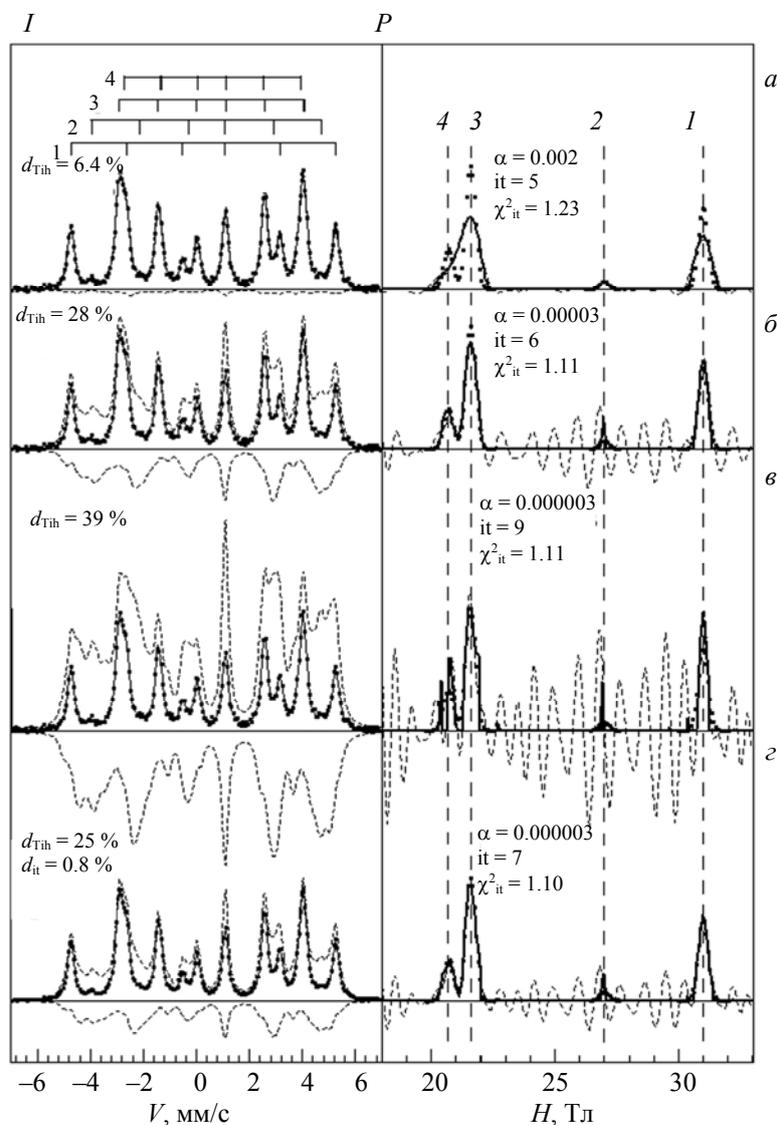


Рис. 3. Влияние параметра регуляризации и статистической ошибки на взвешенное регуляризованное решение (модель — точки, решение Тихонова — штриховая линия, взвешенная регуляризация — сплошная линия): *а* — составляющие 3 и 4 не разрешаются, $\sigma = 0.18\%$; *б* — все линии разрешены, модель полностью восстановлена, $\sigma = 0.18\%$; *в* — решение некорректно, $\sigma = 0.18\%$; *г* — все линии разрешены, модель полностью восстановлена, $\sigma = 0.06\%$

При выборе параметра регуляризации меньше порогового в исходном решении Тихонова появляются отрицательные значения в области истинного решения 20—22 Тл (рис. 2, б). В результате формируется весовая матрица, искажающая область существования истинного решения, и полученное итерационное положительное решение не восстанавливает модель.

В данной задаче классические методы выбора оптимального значения параметра регуляризации [35, 36] следует заменить специальным апостериорным правилом определения минимального порогового значения [30]. На рис. 3 продемонстрировано, как параметр регуляризации влияет на долю ложных отрицательных спектральных составляющих в исходном решении Тихонова d_{Tih} и результат

итерационного решения взвешенной задачи. При $\alpha = 0.002$ происходит восстановление экспериментальных данных в рамках критерия χ^2 и обеспечивается гладкость решения. Однако разрешение близкорасположенных спектральных составляющих не выполняется (рис. 3, а). При $\alpha = 0.00003$ разрешаются близкорасположенные спектральные линии и выделяются все составляющие в полном соответствии с моделью. Дальнейшее уменьшение параметра регуляризации не ухудшает χ^2 , но приводит к решению, кардинально не соответствующему модельному распределению $P(H)$ (рис. 3, в). В реальном эксперименте это может привести к недостоверной физической интерпретации результатов. Известно, что в некорректных задачах основная роль параметра регуляризации заключается в компенсации погрешности экспериментальных данных. Поэтому для спектра с меньшей статистической ошибкой ($M = 3000000$, $\sqrt{M} / M \approx 0.06\%$) итерационная процедура приводит к правильному результату с тем же $\alpha = 0.000003$ (рис. 3, з).

Таким образом, на модельных примерах продемонстрирована работоспособность взвешенного метода регуляризации Тихонова по разделению близкорасположенных спектральных составляющих в условиях разреженного искомого решения. Показано, что в результате применения итерационной процедуры ложные осцилляции исчезают и не мешают задавать малые значения параметра регуляризации. Апостериорное правило выбора порогового значения параметра регуляризации обеспечивает разделение близкорасположенных спектральных составляющих.

Обработка экспериментальных спектров. Эффективность алгоритма разрешения близкорасположенных спектральных составляющих продемонстрирована на примере обработки экспериментального мёссбауэровского спектра, полученного для упорядоченного твердого раствора квазибинарного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{Ge}_{15}$. Известно, что исследование квазибинарных сплавов помогает изучать закономерности формирования магнитных свойств в зависимости от сорта и концентрации *sp*-элемента, параметров и типа кристаллической решетки [37]. Выбор данного сплава обусловлен тем, что он является удобным экспериментальным объектом для тестовых исследований. В упорядоченном состоянии твердый раствор стехиометрического состава $\text{Fe}_{75}(\text{Si},\text{Ge})_{25}$ имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку со сверхструктурой DO_3 -типа с двумя неэквивалентными позициями атома Fe: H_0 — с чисто железным окружением в 1-, 3- и 4-й координационных сферах (8, 12 и 24 атома Fe соответственно), чисто кремний-германиевым окружением во 2-й координационной сфере (шесть атомов Si, Ge); H_4 — с четырьмя атомами Si, Ge и четырьмя атомами Fe в 1-й координационной сфере, чисто Fe-окружением во 2- и 3-й координационных сферах (6 и 12 атомов Fe) и с 12 атомами Si, Ge и 12 атомами Fe в 4-й координационной сфере ($H_{4,0,0,12}$) [38]. При этом атомы Si, Ge располагаются в ОЦК-решетке на взаимном расстоянии 3-й сферы (диагонали грани). Два секстета H_0 и H_4 , соответствующих этим двум неэквивалентным кристаллографическим позициям атомов Fe, наблюдаются на мёссбауэровском спектре стехиометрического состава. При небольшом (~0.5 ат.%) отклонении от стехиометрии в сторону уменьшения содержания Si, Ge возникает локальная конфигурация с тремя атомами Si, Ge и пятью атомами Fe в ближайшем окружении (первая координационная сфера) атома железа с относительной вероятностью ~5 %. При этом на мёссбауэровском спектре также появляется и легко идентифицируется соответствующая компонента H_3 . Однако при детальном рассмотрении сверхструктуры DO_3 появление конфигурации H_3 должно приводить к появлению конфигурации $H_{4,0,0,11}$, а именно с четырьмя атомами Si, Ge в 1-й координационной сфере, с окружением атомами Fe во 2- и 3-й координационных сферах и с 11 атомами Si, Ge и 13 атомами Fe в 4-й координационной сфере. Поскольку влияние удаленных сфер на формирование параметров СТВ мёссбауэровского изотопа Fe существенно меньше, чем ближайшего окружения, компоненты $H_{4,0,0,11}$ и $H_{4,0,0,11}$ явно не разрешаются в мёссбауэровском спектре и для имеющихся современных методов обработки экспериментальных спектров достоверное выделение компоненты $H_{4,0,0,11}$ является серьезной проблемой.

Мёссбауэровский спектр квазибинарного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{Ge}_{15}$ зарегистрирован на спектрометре ЯГРС-4М с источником ^{57}Co в матрице Cr при температуре 77 К. Калибровка спектрометра и определение ширины Лоренца проведены по спектру α -Fe. Параметры спектрометра: 256 каналов, максимальное количество импульсов на канал $M = 350000$, что соответствует относительной погрешности экспериментальных данных в точке $\sqrt{M} / M = 0.17\%$. Экспериментальный мёссбауэровский спектр приведен на рис. 4, а. Из уравнения (2) определялось распределение сверхтонкого магнитного поля H при магнитном расщеплении $k = 6$ уровней поглощения и параметрах сверхтонкого взаимодействия: изомерный сдвиг 0.223 мм/с, коэффициент линейной зависимости 0.045 и соотношение интенсивно-

стей 2 и 5 линий $I_2/I_5 = 1.61$. Результат применения классического метода регуляризации Тихонова с параметром регуляризации $\alpha = 0.001$ показан на рис. 4, б (штриховая линия). Видно, что полученное распределение восстанавливает экспериментальные данные в рамках критерия $\chi_{\text{Tih}}^2 = 0.9$, но имеет нерасщепленный широкий локальный максимум в области 20—22 Тл и не определяет составляющую малой интенсивности на 27 Тл. Попытка расщепить широкий пик с помощью уменьшения параметра регуляризации в 10 и в 50 раз (рис. 4, в и з) приводит к возрастанию ложных значений в разреженном распределении. В результате применения метода взвешенной регуляризации с итерационной процедурой коррекции основной матрицы уже при $\alpha = 0.0001$ в функции распределения сверхтонкого магнитного поля выделяются четыре составляющих (рис. 4, в). Видно, что широкий локальный максимум начинает разделяться на две составляющие, а в области 27 Тл явно присутствует спектральная составляющая. При минимальном пороговом значении параметра регуляризации $\alpha = 0.00002$ [30] в функции распределения выявляются четыре спектральных составляющих со следующими положениями и долевыми вкладами: $H_0 = 34.2$ Тл, 34 %, $H_3 = 27.0$ Тл, 4 %, $H_{4\ 12} = 21.7$ Тл, 42 %, $H_{4\ 11} = 21.1$ Тл, 20 % (что совпадает с результатами работы [38]: $H_0 = 34.2$ Тл, 34 %, $H_3 = 27.1$ Тл, 4 %, $H_{4\ 12} = 21.7$ Тл, 43 %, $H_{4\ 11} = 21.2$ Тл, 19 %). Дальнейшее уменьшение параметра регуляризации приводит к некорректному решению: наблюдаются две составляющие на расстоянии меньше половины ширины элементарной линии Лоренца в мёсбауэровском спектре $G = 0.29$ мм/с (рис. 4, д).

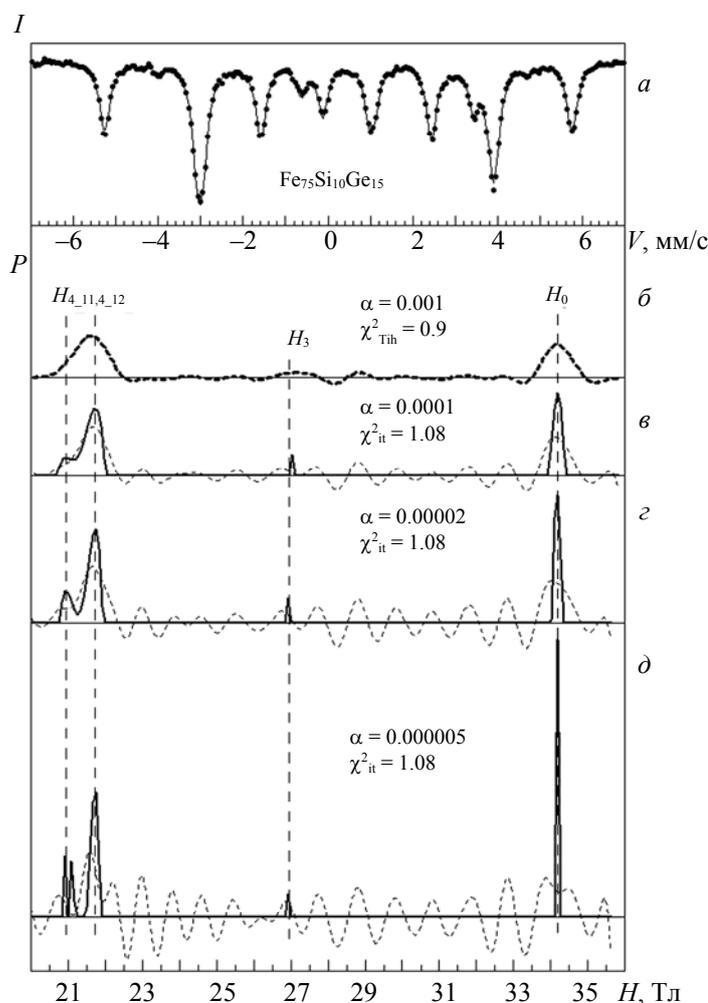


Рис. 4. Функции распределения сверхтонкого магнитного поля $P(H)$ (б—д) (решение Тихонова — штриховая линия, взвешенное регуляризованное решение — сплошная), полученные при обработке мёсбауэровского спектра квазибинарного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{Ge}_{15}$ (а)

Таким образом, на примере обработки экспериментального спектра квазибинарного сплава нестехиометрического состава продемонстрирована способность предложенного алгоритма к разрешению близкорасположенных перекрывающихся спектральных составляющих методом взвешенной регуляризации Тихонова. Показано, что применение этого алгоритма в сочетании с выбором минимального порогового значения параметра регуляризации существенно повышает качество обработки мёссбауэровских спектров.

Заключение. Метод взвешенной регуляризации Тихонова позволяет разрешать близкорасположенные спектральные составляющие. В случае разреженного решения применение итерационной процедуры уменьшения ранга основной матрицы уравнения избавляет от появления в решении ложных осцилляций. Решение интегрального уравнения Фредгольма 1 рода ищется при минимальном пороговом значении параметра регуляризации, который позволяет математически обоснованно разделять слабо разрешенные и перекрывающиеся спектральные компоненты. На примерах обработки мёссбауэровских модельных и экспериментальных спектров показано, что алгоритм значительно повышает информативность и достоверность спектроскопического эксперимента. Предлагаемый метод увеличивает возможности метода регуляризации Тихонова и расширяет область его применения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№АААА-А17-117022250038-7).

- [1] **D. Hong, J. J. A. van Asten, S. R. Rankouhi, J. W. Thielen, D. G. Norris.** *J. Mag. Res.*, **304** (2019) 53—61, <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2019.05.002>
- [2] **V. Fernandez, D. Kiani, N. Fairley, F. X. Felpin, J. Baltrusaitis.** *Appl. Surf. Sci.*, **505** (2020) 143841, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143841>
- [3] **F. Ambrosino.** *Appl. Rad. Isot.*, **159** (2020) 109090, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109090>
- [4] **J. M. Borrego, A. Conde, V. A. Peña-Rodríguez, J. M. Greneche.** *Hyperfine Interact.*, **131** (2000) 67—82, <https://doi.org/10.1023/A:1010858927701>
- [5] **N. V. Baidakova, N. I. Chernykh, V. M. Koloskov, Y. N. Subbotin.** *Ural Math. J.*, **3**, N 2 (2017) 33—39, <http://dx.doi.org/10.15826/umj.2017.2.005>
- [6] **F. Yue, Cheng Chen, Z. Yan, Chen Chen, Z. Guo, Z. Zhang, Z. Chen, F. Zhang, X. Lv.** *Photodiagn. Photodyn. Ther.*, **32** (2020) 101923, <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.101923>
- [7] **E. Juszyńska-Gałazka, N. Osiecka, A. Budziak.** *Vib. Spectrosc.*, **92** (2017) 62—69, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.05.004>
- [8] **P. Jutaporn, M. D. Armstrong, O. Coronell.** *Water Res.*, **172** (2020) 115460, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115460>
- [9] **L. Liu, Y. Cheng, X. Sun, F. Pi.** *Spectrochim. Acta A*, **197** (2018) 153—158, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.022>
- [10] **J. Yang, X. Wang, R. Wang, H. Wang.** *Geoderma*, **380** (2020) 114616, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114616>
- [11] **N. Hakimi, A. Jodeiri, M. Mirbagheri, S.K. Setarehdan.** *Comp. Biol. Med.*, **121** (2020) 103810, <https://doi.org/10.1016/j.combiomed.2020.103810>
- [12] **Z. Shafahi, S. Sina, R. Faghihi.** *Rad. Phys. Chem.*, **166** (2020) 108437, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108437>
- [13] **A. L. Gavriluk, D. A. Osinkin, D. I. Bronin.** *Electrochim. Acta*, **354** (2020) 136683, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136683>
- [14] **L. F. Ibáñez, G. Jeschke.** *J. Mag. Res.*, **300** (2019) 28—40, <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2019.01.008>
- [15] **T. H. Edwards, S. Stoll.** *J. Mag. Res.*, **288** (2018) 58—68, <http://doi.org/10.1016/j.jmr.2018.01.021>
- [16] **A. L. Ageev, M. E. Korshunov, T. Ye. Reich, T. Reich, H. Moll.** *J. Inv. Ill-Posed Problems*, **15** (2007) 767—783, <https://doi.org/10.1515/jiip.2007.041>
- [17] **S. Morigi, L. Reichel, F. Sgallari.** *Numer. Algor.*, **43** (2006) 197—213, <http://doi.org/10.1007/s11075-006-9053-3>
- [18] **Zh. Zh. Bai, A. Buccini, K. Hayamic, L. Reichel.** *J. Comput. Appl. Math.*, **319** (2017) 1—13, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cam.2016.12.023>
- [19] **A. Buccini.** *Appl. Num. Math.*, **116** (2017) 64—81, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apnum.2016.07.009>
- [20] **D. Bianchi, A. Buccini, M. Donatelli, S. Serra-Capizzano.** *Inverse Prob.*, **31** (2015) 055005, <http://doi.org/10.1088/0266-5611/31/5/055005>

- [21] **G. K. Wertheim**. Mössbauer Effect: Principles and Applications, Academic Press (2013)
- [22] **B. K. Teo**. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, Springer (1986)
- [23] **J. F. Moulder**. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation (1992)
- [24] **Th. Carlson**. Photoelectron and Auger Spectroscopy, Springer US (1975), <https://www.springer.com/gp/book/9781475701203>
- [25] **V. Sizikov, D. Sidorov**. Appl. Spectrosc., **71**, N 7 (2017) 1640—1651, <https://doi.org/10.1177/0003702817694181>
- [26] **В. П. Гладков, В. А. Кашеев, А. Х. Кусков, В. И. Петров**. Журн. прикл. спектр., **71** (2004) 668—671 [**V. P. Gladkov, V. A. Kashcheev, A. Kh. Kuskov, V. I. Petrov**. J. Appl. Spectrosc., **71**, N 5 (2004) 731—735], <https://doi.org/10.1023/B:JAPS.0000049636.15453.0c>
- [27] **Yu. A. Babanov, O. M. Nemtsova, I. Yu. Kamensky, S. S. Mikhailova**. J. Electron. Spectr., **182**, N 3 (2010) 90—96, <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.07.008>
- [28] **G. D. Reddy**. Appl. Math. Comp., **347** (2019) 464—476, <https://doi.org/10.1016/j.amc.2018.11.015>
- [29] **О. М. Немцова, Г. Н. Кonyгин**. Журн. прикл. спектр., **85** (2018) 830—835 [**О. М. Nemtsova, G. N. Konygin**. J. Appl. Spectr., **85** (2018) 931—935], <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0741-2>
- [30] **В. Е. Порсев, О. М. Немцова, Г. Н. Кonyгин**. Хим. физика и мезоскопия, **21**, № 4 (2019) 514—524, <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.4.54>
- [31] **A. N. Tikhonov, V. Y. Arsenin**. Solution of Ill-posed Problems, Washington, Winston & Sons (1977)
- [32] **K. Pearson**. Phil. Mag, **50**, N 5 (2009) 157—175
- [33] **J. Prakash, D. Sanny, S. K. Kalva, M. Pramanik, Ph. K. Yalavarthy**. Transact. Med. Imag., **38**, N 8 (2019) 1935—1947, <http://doi.org/10.1109/TMI.2018.2889314>
- [34] **B. Qiao, Junjiang Liu, Jinxin Liu, Zh. Yang, X. Chen**. Mech. Syst. Signal Pr., **126** (2019) 341—367, <https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2019.02.039>
- [35] **B. W. Rust, D. P. O’Leary**. Inverse Prob., **24** (2008) 034005, <http://doi.10.1088/0266-5611/24/3/034005>
- [36] **L. Reichel**. Num. Algorithms, **63** (2013) 65—87, <http://doi.10.1007/s11075-012-9612-8>
- [37] **G. N. Konygin, E. P. Elsukov, V. E. Porsev**. Phys. Met. Metallogr., **96**, N 3 (2003) 298—304
- [38] **A. K. Arzhnikov, L. V. Dobysheva, G. N. Konygin, E. P. Elsukov**. Phys. Sol. State, **47**, N 11 (2005) 2063—2071, <https://doi.org/10.1134/1.2131146>