ГЛАВА V

МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ И АНАЛИЗА МЕССБАУЭРОВСКИХ ДАННЫХ (комплекс MSTools)

В настоящем разделе описываются пути извлечения информации из экспериментальных мессбауэровских спектров. С этой целью излагается комплекс методов обработки и анализа мессбауэровских данных, реализованных в виде программного комплекса MSTools [11]. Комплекс MSTools состоит из десяти программ, предназначенных для обработки и анализа как экспериментальных мессбауэровских спектров, так и их параметров (см. рис. 5.1).

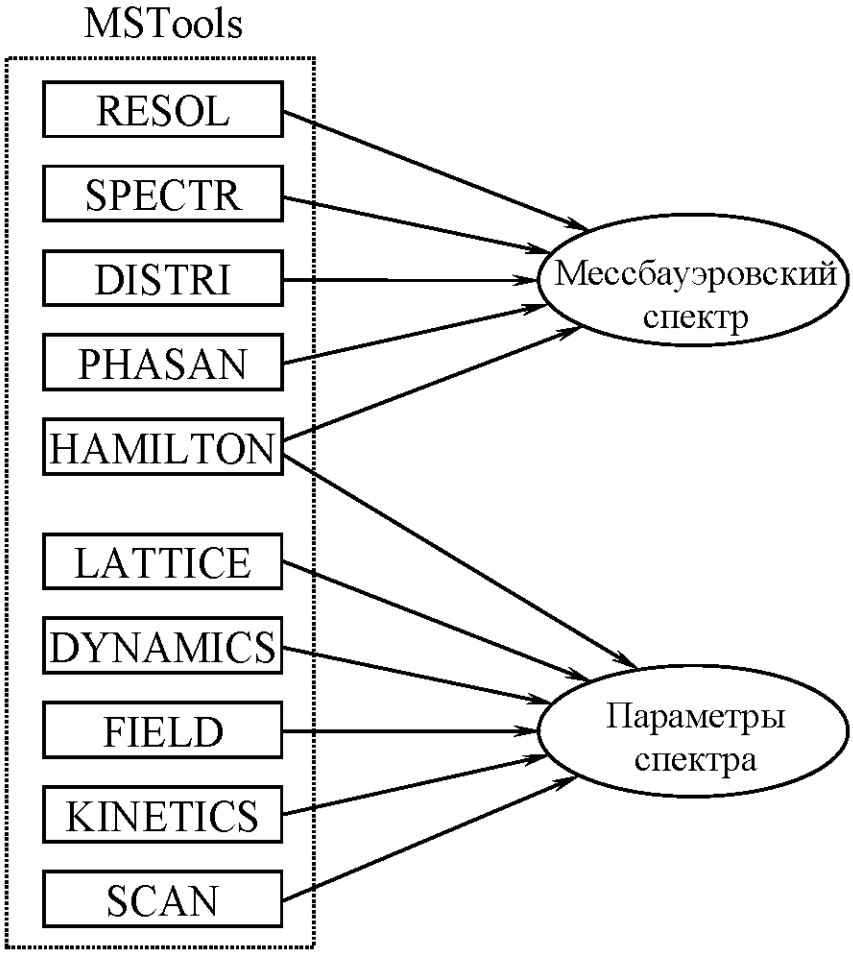

Рис. 5.1. Программный комплекс MSTools

В комплексе предусмотрены:

- повышение разрешения и эффективное шумоподавление в спектре (с расчетом аппаратных функций, оперативных характеристик, функций корреляций, частотных спектров шума, функций фильтрации и величины ложного сигнала для наиболее известных линейных методов) (RESOL);

- модельная расшифровка мессбауэровских спектров с использованием априорной информации об объекте исследования (SPECTR);

- реставрация функций распределения параметров парциальных спектров – сверхтонкого магнитного поля, сдвига и квадрупольного смещения мессбауэровской линии (DISTRI);

- количественный фазовый анализ с использованием спектров эталонных образцов (PHASAN);

- расчет параметров и моделирование спектра любого мессбауэровского изотопа в общем случае комбинированного магнитного и электрического сверхтонких взаимодействий для поли- и монокристалла при заданной геометрии опыта (HAMILTON);

- расчет решеточных сумм и оценки величин компонент тензора градиента электрического поля, квадрупольного смещения линии, дипольного вклада в сверхтонкое магнитное поле в случае регулярной решетки и кластерных образований (LATTICE);

- обработка температурных зависимостей площади и сдвига мессбауэровской линии в дебаевском и эйнштейновском приближениях колебательного спектра резонансного ядра (DYNAMICS);

- обработка температурных и полевых зависимостей сверхтонкого поля в рамках теории подобия, теории спиновых волн и модели эффективного молекулярного поля (FIELD);

- обработка зависимостей параметров спектра с использованием кинетических уравнений и поиск параметров этих уравнений (KINETICS);

- анализ результатов мессбауэровского температурного сканирования (SCAN).

§1. Классификация методов анализа и обработки мессбауэровских спектров

Применение методов мессбауэровской спектроскопии в исследовании твердых тел предполагает решение целого ряда конкретных задач при анализе и обработке мессбауэровского спектра. Формулировка этих задач зависит как от конкретного объекта исследования, так и от той априорной информации, которой обладает исследователь. В свою очередь каждая из этих задач предполагает наличие вполне определенного метода (или методов) обработки мессбауэровского спектра, соответствующего специфике поставленной задачи.

Рассмотрим конкретные задачи, возникающие при использовании методов мессбауэровской спектроскопии, и в соответствии с этими задачами проведем классификацию методов анализа и обработки мессбауэровских спектров. Эту классификацию проведем на примере методов, реализованных в программном комплексе MSTools (см. рис. 5.1), предназначен-

ном для эффективного использования в мессбауэровской спектроскопии (табл. 5.1).

Табл. 5.1. Методы анализа и обработки мессбауэровских спектров, реализованные в комплексе программ MSTools.

№	Решаемая задача	Результат решения	Математич. средства	Использов. апр. инф-ия			Программа
				S	A	ET	
1	Повышение разрешения и эфф. шумопод.	Преобразованный спектр	БПФ, метод регуляризации, "метод невязки"	+	–	–	RESOL
2	Модельная расшифровка спектра	Значения параметров спектра	МНК, метод Ньютона, лин. преобразование	+	+	–	SPECTR
3	Восстановление функций распределения	Функции распределения и их характ-ки	Метод регуляр., МНК, метод Ньютона	+	+	–	DISTRI
4	Сравнение со спектрами обр.-эталонов	Вес. и изотоп. содержание эталонов	МНК, метод Ньютона	+	–	+	PHASAN
5	Моделирование спектра	Мессб. спектр с/без шума и его параметры	Поиск СЗ и СФ методом вращений	+	+	–	HAMILTON

В ряде случаев при мессбауэровских исследованиях возникает необходимость решать задачу улучшения качества спектра – повышения разрешения или эффективного шумоподавления. Как правило, такая необходимость возникает, когда не хватает априорной информации об объекте исследования для успешного использования других методов анализа и обработки. Статистический шум в экспериментальном спектре (см. Глава II, п. 2.2) или конечная ширина линии излучения источника Γ_s, (Глава II, §4), могут в существенной мере "скрыть" те особенности спектра, которые несут в себе необходимую для исследователя информацию о "деталях" спектра поглощения мессбауэровских ядер, а значит и об образце. Результатом решения такой задачи должен быть новый, преобразованный, спектр, в котором в существенной мере повышено разрешение или эффективно подавлен шум (см. табл. 5.1).

Для решения такой задачи в рамках комплекса MSTools реализованы наиболее известные линейные методы обработки мессбауэровских спектров – метод фильтрации, метод регуляризации и "метод невязки" (§3) [63]. Отличительной особенностью методов обработки спектров с целью повышения разрешения или эффективного шумоподавления является то,

что при этом не используется сколько-нибудь значимая априорная информация AI(A) об объекте исследования A. Однако эффективность результата обработки и его достоверность в существенной мере будут зависеть от достоверности и полноты априорной информации AI(S) об источнике излучения и об особенностях работы аппаратуры спектрометра. Данный метод обработки непосредственно реализуется в программе RESOL (см. §3) и предназначен для использования при качественном фазовом анализе или для получения дополнительной априорной информации об объекте исследования.

Другая задача, возникающая при мессбауэровском исследовании твердого тела – модельная расшифровка спектров (см. табл. 5.1). Суть этой задачи – поиск или уточнение значений сравнительно небольшой совокупности физических параметров, которые в рамках выбранной модели однозначно описывают состояние мессбауэровских ядер в твердом теле, а значит и мессбауэровский спектр. Такая постановка задачи становится оправданной, если исследователь обладает (или думает, что обладает) достаточно полной априорной информацией как о спектрометре AI(S), так и об объекте исследования AI(A) (в первую очередь о фазовом составе, атомном распределении, точечной симметрии, характере химических связей, валентности). В результате число независимых параметров, описывающих спектр в рамках выбранной модели, не очень велико (заметно меньше, чем точек в экспериментальном спектре). Такая ситуация может иметь место, если исследуемое вещество имеет регулярную кристаллическую и магнитную структуры, а образец однороден по составу.

В основе метода обработки – метод наименьших квадратов (МНК), используемый для наилучшего описания огибающей экспериментального спектра и наложения так называемых "нежестких" связей, а также принцип суперпозиции парциальных спектров, который справедлив для случая достаточно "тонких" образцов (см. п. II.3). Метод реализован в программе SPECTR (п. V.4) и предназначен для получения количественной информации о параметрах сверхтонкого взаимодействия мессбауэровских ядер [9, 11].

Для многих объектов исследования характерно наличие в них фаз переменного состава или заметного количества примесей, как замещения, так и внедрения. Нередко они находятся в аморфных кристаллическом и (или) магнитном состояниях. Такие вещества называются локально неоднородными системами (ЛНС) (подробнее об этом см. [11]). В случае ЛНС становится затруднительным однозначно описать состояние системы (и принадлежащих ей мессбауэровских ядер) некоторым дискретным набором значений физических параметров. При обработке мессбауэровских спектров таких систем возникает задача восстановления (реставрации) функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров.

Эта задача может быть решена с помощью одного из методов решения некорректных задач.

Программа DISTRI из комплекса программ MSTools (см. табл. 5.1), использует для этих целей метод регуляризации в его итеративном варианте [64]. Этот метод позволяет, используя априорную информацию о спектрометре AI(S) и об объекте исследования AI(A), накладывать физически обоснованные условия, как на значения восстанавливаемых функций распределения, так и на другие варьируемые при этом параметры. В результате решения задачи получается некоторое дискретное представление результата реставрации функций распределения с оценкой статистических ошибок, а также характеристики этих функций (см. подробнее об этом п. V.5).

Следующая из рассматриваемых задач – задача сравнения мессбауэровского спектра исследуемого образца со спектрами образцов-эталонов. Эта задача возникает в первую очередь при анализе многофазных систем в том случае, если исследователю не интересны свойства каждой из фаз в отдельности, а важно ответить на основной вопрос: содержатся ли данные фазы в образце и если да, то, каково их содержание. Для решения этой задачи можно не обладать практически никакой априорной информацией о спектрометре AI(S) и образце AI(A), однако необходимо кроме спектра образца иметь спектры образцов-эталонов с малым уровнем шума (т.е. высокого качества, см. п. 3.3). Если спектры исследуемого образца и образцов-эталонов получены на разных спектрометрах (но, естественно, для одного и того же мессбауэровского изотопа), то необходимо знать лишь калибровку этих спектрометров и некоторые условия эксперимента, при которых были получены спектры.

Идея метода состоит в поиске оптимального сочетания спектров образцов-эталонов для описания спектра исследуемого образца и основана на применении МНК и принципа суперпозиции. В результате обработки спектра можно получить как весовое (абсолютное и относительное), так и изотопное (абсолютное) содержания эталонов в исследуемом образце (см. п. V.6). Необходимым условием успешного применения этого метода является тщательное эталонирование – получение достаточно высококачественных спектров эталонных образцов. В комплексе программ MSTools метод реализован в программе PHASAN и предназначен для качественного и количественного анализа спектров образцов вне зависимости от знания их структуры [11].

Заметим, что данный метод анализа спектров может быть использован также для выявления слабых изменений в спектре при любом целенаправленном воздействии на образец – нагревании, имплантации, лазерном отжиге, старении, изменении состава и т.д. (см. пример применения программы PHASAN с этой целью в п. V.6).

Последняя (но не менее важная) из рассматриваемых задач - задача моделирования экспериментального мессбауэровского спектра. Смоделировать экспериментальный мессбауэровский спектр можно любой из программ SPECTR, DISTRI или PHASAN, но только в рамках моделей, которые могут быть реализованы данными программами. При обработке и анализе мессбауэровских спектров программа HAMILTON (см. п. V.7) играет, в известной степени, вспомогательную роль. С помощью этой программы рассчитываются положения и интенсивности компонент сверхтонкой структуры, а также моделируются спектры в первую очередь в случае комбинированного сверхтонкого взаимодействия, когда энергия квадрупольного электрического взаимодействия сравнима с энергией диполь-дипольного магнитного взаимодействия (см. п. IV.9). При этом возможны расчет параметров и моделирование спектра любого мессбауэровского изотопа в общем случае комбинированного магнитного и электрического сверхтонких взаимодействий для поли- и монокристалла при заданной геометрии опыта. Программа HAMILTON может использоваться и при анализе параметров спектра, полученных другими методами, в первую очередь при модельной расшифровке, например, для расчета относительных интенсивностей компонент спектра в случае монокристалла.

Как видим, предлагаемые методы, реализованные в комплексе программ MSTools, перекрывают практически все возможные разновидности анализа и обработки мессбауэровских спектров (за исключением, может быть, случая релаксационных эффектов). Эти методы наиболее эффективно действуют при решении "своей", присущей только ему, задачи. Однако, они могут применяться и при решении других задач, существенно дополняя и "помогая" друг другу (подробнее об этом см. п. V.2).

§2. Комплексный подход к обработке спектра и роль априорной информации

Как правило, при мессбауэровском исследовании конкретного образца перед исследователем встает не одна, а сразу несколько из рассмотренных выше задач обработки мессбауэровских спектров.

Во-первых, далеко не всегда в каждом конкретном случае можно сделать однозначное заключение о принадлежности объекта исследования к тому или иному классу веществ. Например, исследуемая ЛНС может обладать одновременно регулярной кристаллической и нерегулярной магнитной структурами (состояние типа “спиновое стекло”). Или же в ряде случаев фазы переменного состава могут проявлять свои свойства (отражающиеся в мессбауэровском спектре) как, хотя и большая, но все же конечная совокупность регулярных структур. Во всех этих случаях правомерным является как постановка задачи модельной расшифровки, так и

постановка задачи реставрации функции распределения сверхтонких параметров спектра.

Во-вторых, особенности рассмотренных в п. V.1 методов обработки спектров таковы, что они могут быть с пользой применены и при решении других, казалось бы, не свойственных им, задач. Например, для получения весового и изотопного содержания каких-либо фаз в образце можно воспользоваться модельной расшифровкой спектра (правда, если имеется достаточная информация об этих фазах). Можно также попытаться описать мессбауэровский спектр, например, многофазного образца с регулярными структурами фаз, реставрируя функции распределения параметров спектра, или наоборот, спектр образца с нерегулярной структурой описать большим числом парциальных спектров, осуществляя модельную расшифровку.

В-третьих, возможно целенаправленное последовательное применение различных методов. Такой подход особенно характерен для ситуации, когда изначально практически отсутствует какая-либо априорная информация об исследуемом образце, а мессбауэровский спектр образца обладает при этом сложной многокомпонентной структурой. В этом случае необходимо сначала решить задачу повышения качества исходного спектра с помощью программы RESOL (или программы DISTRI, см. п. V.5). С одной стороны, решение этой задачи не требует априорной информации об образце, а с другой, результат решения этой задачи – преобразованный спектр с более высоким разрешением или с меньшим уровнем шума (или функция распределения сдвига резонансной линии) – позволит получить дополнительную априорную информацию для успешного применения других методов. Анализ преобразованного спектра (или функции распределения сдвига резонансной линии) дает возможность с той или и ной достоверностью определить число линий в спектре, установить число парциальных спектров (по существу, предполагаемых фаз в образце или существенно неэквивалентных позиций мессбауэровских атомов). Результат анализа может быть использован для создания конкретной модели, в рамках которой на следующем этапе обработки будет проведена либо модельная расшифровка с помощью программы SPECTR, либо реставрация функций распределения сверхтонких параметров спектра с помощью программы DISTRI. В свою очередь анализ полученных значений параметров (или функций распределения) позволит идентифицировать парциальные спектры – соотнести их с известными фазами или с конкретными позициями атомов в структуре. И в случае, если у исследователя в его распоряжении есть хорошего качества спектры образцов-эталонов этих фаз, то решить еще одну задачу – провести сравнение исходного экспериментального спектра со спектрами образцов-эталонов с целью получения весового и изотопного содержания этих фаз в образце.

Потребность решения сразу нескольких задач анализа и обработки мессбауэровских спектров приводит к необходимости комплексного использования методов, рассмотренных в п. V.1. В этом случае результаты обработки спектра каждым из методов в отдельности с одной стороны дополняют друг друга, а с другой повышают надежность выводов, сделанных на основании анализа этих результатов.

Как видим, между различными методами анализа и обработки мессбауэровских спектров возможно тесное взаимодействие, когда решение вопроса о применении того или иного метода и его эффективность в существенной мере зависят от результата применения других методов. Такое взаимодействие осуществляется через использование информации, получаемой одним методом, в качестве априорной информации для другого. Более того, применение любого из методов невозможно без использования в той или иной степени и в той или иной форме априорной информации.

Уже на этапе постановки конкретной задачи и выбора метода обработки спектра наличие априорной информации, ее характер и полнота играют определяющую роль. Действительно, информация о кристаллической и магнитной структурах образца, о существовании в нем дальнего или ближнего порядка, об изоморфном замещении одних атомов другими, о наличии примесей в образце позволяет решить вопрос о постановке задачи либо модельной расшифровки спектра, либо реставрации функций распределения параметров. Пусть даже качественная и не совсем достоверная информация о составе образца при реальной возможности получить спектры образцов-эталонов позволяет сделать выбор в пользу задачи сравнения со спектрами этих образцов-эталонов. Отсутствие априорной информации об объекте исследования или ее скудость (тем более, если это сопровождается плохим качеством экспериментального спектра) заставляют в первую очередь решать задачу улучшения качества спектра с целью получения дополнительной априорной информации.

Не менее важную роль играет априорная информация и на этапе непосредственного применения метода при решении конкретной задачи обработки. Использование достоверной априорной информации снимает в ряде случаев неоднозначность результата обработки и повышает его надежность.

Для решения задачи улучшения качества спектра оказывается важной информация о реально используемом источнике и спектрометре AI(S): о форме и ширине линии излучения, о качестве работы аппаратуры спектрометра (о дрейфе параметров электронной части аппаратуры, о точности поддержания формы изменения доплеровской скорости v), о геометрии опыта (об угловой апертуре регистрируемого пучка γ-квантов, об относительной величине амплитуды колебания источника).

В случае задачи модельной расшифровки спектра использование априорной информации об объекте исследования AI(A) позволяет заметно

сократить число физически обоснованных моделей, в рамках которых определяются значения физических параметров, описывающих спектр и позволяющих в дальнейшем не только идентифицировать выявленные фазы или неэквивалентные позиции атомов, но и получить новую физическую информацию. В данном случае может быть использована самая разнообразная информация как качественная (например, о коллинеарности магнитной структуры, о механизме обменных взаимодействий, о наличии текстуры), так и количественная (число неэквивалентных позиций, характерные значения сверхтонких параметров спектра, конкретное катионное распределение, направление оси легчайшего намагничивания, электронная конфигурация и т.д.).

При реставрации функций распределения $p(z)$ одного из параметров спектра z кроме информации об источнике и спектрометре AI(S) очень важна любая информация об исследуемом образце, позволяющая сделать разумные предположения о "поведении" остальных параметров спектра и, в частности, об их возможной корреляции с z. Это может быть информация о механизме сверхтонких взаимодействий, химических связях или, например, о наличии спонтанной стрикции, о взаимосвязи катионного распределения с симметрией ближайшего окружения мессбауэровского ядра и т.д. Информация об образцах-эталонах, об их возможном присутствии в исследуемом образце, о спектрометре, на котором получены спектры образцов, – это та априорная информация, которая необходима для эффективного использования метода, предназначенного для сравнения спектра исследуемого образца со спектрами образцов-эталонов.

Особенности методов анализа и обработки мессбауэровских спектров (п. V.1) таковы, что в случае ЛНС они обеспечивают возможность использования не только каждого метода в отдельности, но и в их непосредственной взаимосвязи. Роль априорной информации оказывается при этом определяющей. В основе этой взаимосвязи лежит достаточно очевидный факт, что новая информация, получаемая любым из методов, может быть в той или иной мере использована как при дальнейшей постановке конкретной задачи анализа и обработки, так и при решении этой задачи другим методом.

На рис. 5.2 представлена схема, поясняющая, посредством какой априорной информации могут быть связаны между собой различные методы анализа и обработки мессбауэровских спектров.

Так, при решении задачи улучшения качества спектра (программа RESOL) – это, полученные в результате анализа преобразованного спектра ξ', предполагаемое число компонент n в исходном спектре и начальные значения параметров $\{a_i\}$, непосредственно описывающих мессбауэровский спектр: амплитуды $\{A_i\}$, положения $\{v_i\}$ и ширины $\{\Gamma_i\}$ компонент спектра. При решении задачи модельной расшифровки (программа SPECTR) – оптимальные в рамках выбранной модели число компонент n, значения пара-

метров $\{a_i\}$, а также физически значимые параметры $\{b_j\}$ (см. п. V.4). При решении задачи реставрации функций распределения сверхтонких параметров спектра (программа DISTRI) – найденные значения параметров ядер распределений, представленные на некотором дискретном множестве функции распределения $\{p_k\}$ и их характеристики (см. п. V.5).

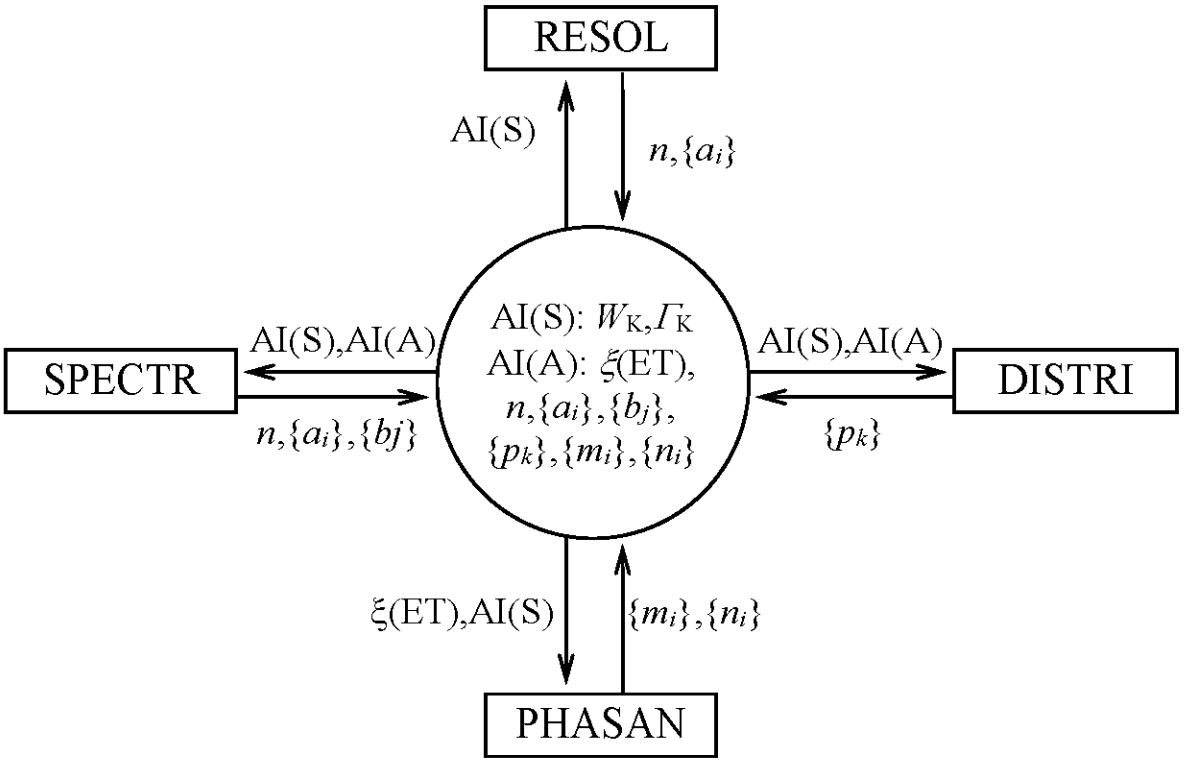

Рис. 5.2. К вопросу о роли априорной информации во взаимосвязи различных методов обработки и анализа мессбауэровских спектров

При решении задачи сравнения со спектрами образцов-эталонов (программа PHASAN) – оптимальные значения весового $\{m_i\}$ и изотопного $\{n_i\}$ содержания фаз-эталонов в исследуемом образце. Вся эта новая информация может быть в той или иной мере использована на последующих этапах обработки в качестве априорной информации об объекте исследования AI(A): или при выборе модели расшифровки спектра, или при задании условий реставрации функции распределения параметров, или при выборе спектров образцов-эталонов.

Рассмотрим более подробно взаимосвязь методов анализа и обработки мессбауэровских спектров ξ(A) на примере комплекса программ MSTools. На рис. 5.3 представлена схема возможных функциональных связей различных методов в случае мессбауэровских исследований.

Особое место среди методов, реализованных в комплексе программ MSTools, занимает метод, предназначенный для решения задачи улучшения качества спектра (программа RESOL). Для применения этого метода, в

отличие от других методов, не используется какая-либо априорная информация об объекте исследования AI(A). Более того, этот метод предназначен для получения такой информации путем повышения разрешения в спектре или эффективного шумоподавления. Сам по себе результат работы программы RESOL может привести к решению задачи исследования (если выявленные значения параметров $\{a_i\}$ в своей совокупности будут находиться в хорошем согласии со значениями, характерными для спектров интересующих исследователя фаз). На практике, однако, гораздо чаще встречается ситуация, когда результат работы программы используется для принятия решения о применении других методов на следующем этапе обработки.

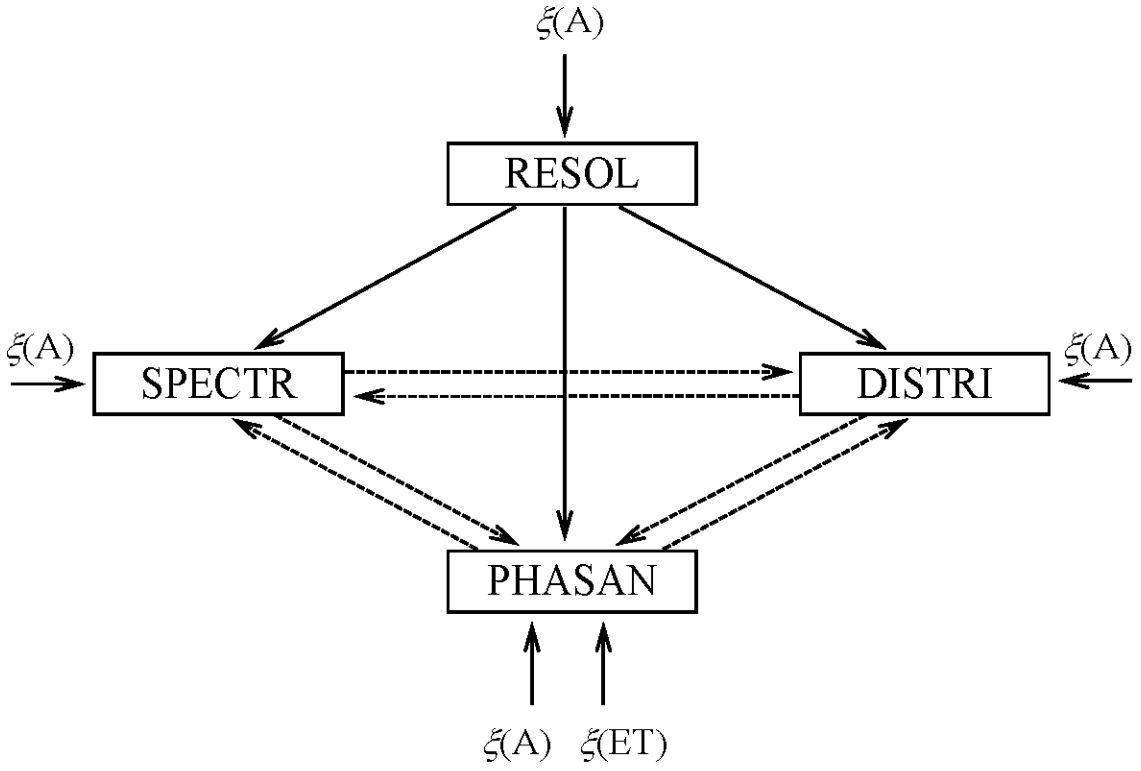

Рис. 5.3. Возможные функциональные связи различных методов обработки и анализа мессбауэровских спектров

Как правило, выявленные значения n и $\{a_i\}$ в совокупности с априорной информацией AI(A), полученной другими экспериментальными методами или являющейся результатом накопленного исследователем опыта, позволяет сделать выбор между другими тремя методами обработки. Если известно, что образец обладает регулярной структурой и предполагаемое число компонент не очень велико, то необходимо ставить задачу модельной расшифровки спектра (программа SPECTR) с максимальным использованием всей имеющейся априорной информации для создания модели. Если результаты обработки программой RESOL указывает на нерегуляр-

ный характер кристаллической или магнитной структур (когда об этом априори не известно), то желательно поставить задачу реставрации функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров (программа DISTRI), используя имеющуюся априорную информацию для задания соответствующих условий реставрации. Если же выявленные значения $\{a_i\}$ указывают на возможное наличие в образце хотя бы одного образца-эталона, то заслуживает внимания решение задачи сравнения со спектрами образцов-эталонов ξ(ET) (программа PHASAN).

В наиболее простых случаях решение одной из этих трех последних задач обработки спектра приводит, как правило, к завершению анализа и обработки. Если исследователь обладает достаточно полной априорной информацией об образце или спектр образца достаточно высокого качества, то может вообще отпасть необходимость в применении программы RESOL, достаточно будет сразу использовать одну из программ: SPECTR, DISTRI или PHASAN.

В более сложных случаях, однако, может возникнуть ситуация, когда ни одна из перечисленных программ в отдельности не позволит с достоверностью провести анализ спектра ЛНС. Это может быть обусловлено как неудачным выбором метода на предыдущем этапе обработки (в частности из-за неполноты или ложности априорной информации AI(A)), так и сложностью объекта исследования (содержащего, к примеру, фазы с существенно различной степенью регулярности структуры). Если, например, реставрированная функция распределения $p(z)$ будет характеризоваться некоторым набором локальных максимумов, то, используя этот результат в качестве априорной информации AI(A), можно поставить задачу модельной расшифровки спектра и решить ее с помощью программы SPECTR. Если же функция $p(z)$ будет иметь вид, характерный для некоторых из имеющихся в наличии образцов-эталонов, то естественной будет попытка решить задачу сравнения со спектрами образцов-эталонов с помощью программы PHASAN.

Похожая ситуация может возникнуть и при изначальном применении метода модельной расшифровки спектра. Например, близость найденных оптимальных значений однородных параметров $\{b_j\}$, а также вынужденное стремление увеличить число компонент в спектре n для существенного уменьшения величины функционала $\chi^2(\{b_j\})$ или неоправданно большие значения ширин компонент спектра наводят на мысль о постановке задачи поиска функций распределения соответствующих параметров $\{z_k\}$. С другой стороны, если значения хотя бы части найденных параметров $\{b_j\}$ (определяющих в своей совокупности один или несколько парциальных спектров) хорошо соотносятся спектру хотя бы одного из имеющихся у исследователя образцов-эталонов, то нельзя пренебрегать возможностью решить задачу сравнения со спектрами образцов-эталонов.

В свою очередь применение программы PHASAN может привести к заключению, что не весь спектр исследуемого образца описывается данным набором спектров образцов-эталонов. В этом случае в зависимости от имеющейся априорной информации становится естественной постановка задачи либо модельной расшифровки неописанной части спектра, либо реставрации функций распределения параметров этой части.

Как видим, комплексный подход к обработке мессбауэровских спектров – это последовательное взаимообусловленное применение различных методов, конкретная комбинация которых определяется, прежде всего, априорной информацией, которой обладает исследователь до и после применения каждого метода в отдельности.

В соответствии с классификацией методов обработки и анализа мессбауэровских спектров, изложенной в п. V.1, в комплексе MSTools предусмотрены пять программ – RESOL, SPECTR, DISTRI, PHASAN и HAMILTON, описание которых приводится в следующих пунктах учебного пособия.

§3. Улучшение качества спектра (RESOL)

Для эффективного анализа мессбауэровских спектров большое значение имеет улучшение качества спектра – обработка спектров с целью повышения разрешения или эффективного шумоподавления. Для решения такой задачи в рамках комплекса MSTools (программа RESOL) нами предусмотрено несколько линейных методов обработки мессбауэровских спектров [63] – метод фильтрации (преобразования Фурье с использованием различных функций фильтрации) [65÷71], метод регуляризации [72÷74] и "метод невязки" [9, 75, 76], каждый из которых обладает рядом своих характерных особенностей. В программе предусмотрен также расчет аппаратных функций и оперативных характеристик, частотных спектров шума и функций корреляций для преобразованного спектра. Сравнительный анализ этих методов с единых позиций в рамках формализма методов "невязки" и фильтрации проведем в п. V.8. Кратко опишем каждый из используемых методов.

Согласно линейной модели регистрации (см., например, [75]), экспериментальный мессбауэровский спектр ξ может быть представлен в виде:

$$\xi = Kf + \nu, \tag{5.1}$$

K – линейный оператор, описывающий реальный процесс регистрации с помощью мессбауэровского спектрометра, f – спектр поглощения образца, ν – шум в спектре ξ. Ядром линейного оператора K является его аппаратная функция $Z_K(\upsilon)$ (где υ - доплеровская скорость), а результатом воздействия этого оператора на спектр f – свертка аппаратной функции $Z_K(\upsilon)$ с функцией $f(\upsilon)$:

$$Kf = \int Z_K(\upsilon - u) f(u) \mathrm{d}u . \qquad (5.2)$$

В качестве аппаратной функции $Z_K(\upsilon)$ мессбауэровского спектрометра K в соответствии с квантовой теорией излучения обычно принимается функция Лоренца:

$$Z_K(\upsilon) = \frac{2}{\pi \Gamma_K} \cdot \frac{\Gamma_K/2}{\upsilon^2 + (\Gamma_K/2)^2}, \qquad (5.3)$$

где Γ_K – ширина аппаратной функции спектрометра K. Эта функция, как правило, является хорошим приближением к реальной аппаратной функции, которая может отличаться от лоренцевской из-за неоднородности окружения мессбауэровских ядер и самопоглощения в источнике, геометрии опыта и качества работы аппаратуры (подробнее об этом см. II.4).

Задача поиска спектра f является некорректно поставленной, поскольку отсутствует устойчивость решения задачи к малым изменениям в ξ. Существуют несколько способов решения уравнения (5.1), которые лежат в основе различных линейных методов повышения разрешения. Вместе с тем, общим для них является то, что любой из этих методов можно рассматривать как линейное преобразование с помощью линейного оператора R вектора экспериментальных данных ξ в вектор ξ':

$$\xi' \equiv R\xi = RKf + R\nu . \qquad (5.4)$$

При этом, результат преобразования ξ' можно интерпретировать как спектр, полученный с помощью "спектрометра" RK, с сопутствующим шумом $R\nu$.

Таким образом, для всех линейных методов задача повышения разрешения в мессбауэровском спектре сводится к поиску такого линейного оператора R в преобразовании (5.4), при котором преобразованный спектр ξ' был бы хорошим приближением к спектру f при приемлемом уровне шума $R\nu$.

3.1. Метод фильтрации

Суть метода фильтрации состоит в решении уравнения (6) с помощью линейного преобразования [65÷71]:

$$\xi' \equiv R\xi = \boldsymbol{F}^{-1}\left(\frac{\boldsymbol{F}(\xi)}{\boldsymbol{F}(Z_K)} \cdot D(\omega) \right), \qquad (5.5)$$

где $\boldsymbol{F}(\ )$ и $\boldsymbol{F}^{-1}(\ )$ – прямое и обратное Фурье-преобразования, соответственно; $D(\omega)$ – функция фильтрации, необходимая для подавления высокочастотных составляющих шума $R\nu$; ω - частота в обратном пространстве.

В данной работе в качестве функции фильтрации рассматриваются функции, используемые при обработке мессбауэровских спектров: квадрат косинуса (Q) [65], функция Гаусса (G) [66], модифицированная функция

Ферми-Дирака (F) [67, 70], прямоугольная функция (T) [68, 69] и Фурье-образ функции Лоренца в степени $n_L = 1, 2, 3, ..., L$ [71]:

$$D^{Q}(\omega)=\begin{cases}\cos^2\left(\dfrac{\pi}{2}\cdot\dfrac{\omega}{\omega_Q}\right), \omega<\omega_Q\\ 0, \omega>\omega_Q\end{cases}, \tag{5.6}$$

$$D^{G}(\omega)=\exp\left(-\ln 2\cdot\left(\frac{\omega}{\omega_G}\right)^2\right), \tag{5.7}$$

$$D^{F}(\omega)=\left(1+\exp\left(-\omega_F\cdot\frac{\Gamma_K}{2}\right)\right)\left(1+\exp\left(\left(|\omega|-\omega_F\right)\cdot\frac{\Gamma_K}{2}\right)\right), \tag{5.8}$$

$$D^{T}(\omega)=\begin{cases}1, \omega<\omega_T\\ 0, \omega>\omega_T\end{cases}, \tag{5.9}$$

$$D^{L}(\omega)=\boldsymbol{F}\left(\mathrm{const}(n_L)\cdot\left(\frac{1}{\upsilon^2+(\Gamma_K/2)^2}\right)^{n_L}\right). \tag{5.10}$$

Здесь ω_Q, ω_G, ω_F и ω_T – граничные частоты, характеризующие ширины полос пропускания частотных фильтров, а $g_Q \equiv 2\pi/\omega_Q$, $g_G \equiv 2\pi/\omega_G$, $g_F \equiv 2\pi/\omega_F$ и $g_T \equiv 2\pi/\omega_T$ – соответствующие им периоды, называемые далее в статье (наряду с n_L) параметрами методов.

3.2. Метод регуляризации

В соответствии с методом регуляризации (R) [72÷74] задача повышения разрешения в мессбауэровском спектре может быть решена путем минимизации функционала:

$$\chi^2=\|\xi-\mathrm{K}\xi'\|^2+\alpha_R\|T_n\xi'\|^2. \tag{5.11}$$

Здесь α_R – параметр регуляризации, T_n – дифференциальный оператор n-ого порядка (обычно $n = 0$ или $n = 2$). Решение задачи минимизации (5.11) в операторной форме может быть записано в виде:

$$R=\left(KK^0+\alpha_R T_n T_n^0\right)^{-1}K^0, \tag{5.12}$$

где K^0 и T^0 – операторы, сопряженные с операторами K и T, соответственно.

3.3. Метод "невязки"

В случае метода "невязки" [9, 75, 76] для линейного преобразования (5.4) используется другая форма записи:

$$\xi'=Af+Rv+(RK-A)f, \tag{5.13}$$

где A – линейный оператор некоторого "идеального" спектрометра, $(RK\text{-}A)f$ – сигнал, определяемый степенью отличия спектрометра RK от "идеального". Для каждого из спектрометров A и RK вводится качество

$$Q_A \equiv \frac{\Gamma_A}{\Gamma_K},\ Q_{RK} \equiv \frac{\Gamma_{RK}}{\Gamma_K}, \tag{5.14}$$

где Γ_A и Γ_{RK} – ширины аппаратных функций спектрометров A и RK, соответственно.

Для нахождения спектра ξ, как результата воздействия "идеального" спектрометра A на спектр f, минимизируется величина операторной невязки $\|RK - A\|^2$ (откуда и происходит название метода) при ограничении величины шума $\overline{\|Rv\|^2}$. При этом, два различных требования, предъявляемые к "идеальному" спектрометру A, приводят к двум различным вариантам математической постановки задачи: (A) и (B) [9, 75].

Вариант (A). Оператор A – любой из класса "мессбауэровских" операторов $\{K\}$ (с аппаратной функцией лоренцевской формы):

$$\inf\left\{\|RK - A\|^2, \overline{\|Rv\|^2} \le \varepsilon, A \in \{K\}\right\}. \tag{5.15а}$$

Вариант (B). Оператор A – любой из класса линейных операторов, для которых аппаратная функция Z_A отлична от нуля лишь на некотором заданном интервале $2m\cdot\Delta\upsilon$ (m – целое число, $\Delta\upsilon$ – шаг по шкале доплеровских скоростей):

$$\inf\left\{\|RK - A\|^2, \overline{\|Rv\|^2} \le \varepsilon, \Gamma_A \le 2m \cdot \Delta v\right\}. \tag{5.15б}$$

Результатом решения (5.15а) и (5.15б) является оператор R

$$R = A\left(KK^0 + \alpha_d I\right)^{-1} K^0, \tag{5.16}$$

где K^0 – линейный оператор, сопряженный с оператором K, α_d - параметр метода. В формуле (5.16) вид оператора A зависит, естественно, от варианта задачи (A) или (B). Кроме того, двум вариантам задачи соответствуют и два различных набора параметров метода:

$$(A) - (Q_A,\ \alpha_d);\ (B) - (m,\ \alpha_d). \tag{5.17}$$

Легко видеть (ср. (5.12) и (5.16)), что методы регуляризации и "невязки" совпадают в своих частных случаях, когда в методе регуляризации дифференциальный оператор T_n 0-ого порядка, а в методе "невязки" в качестве оператора A выбирается единичный оператор I.

В программе RESOL осуществлен единый подход к реализации рассмотренных линейных методов на основе расчета оперативных характеристик и кривых реставрации, аппаратных функций и функций фильтрации, частотных характеристик и функций парной корреляции шума, а также величин ложного сигнала в преобразованном спектре. Такой подход позволяет, с одной стороны, существенно взаимно обогатить эти методы, а, с другой, провести их сравнительный анализ (см. п. V.8).

Оперативная характеристика и кривая реставрации. В методе "невязки" между характеристикой шума LN в преобразованном спектре, качеством Q_{RK} спектрометра RK и значениями параметров метода устанавливается взаимосвязь, называемая оперативной характеристикой метода [63]:

$$\{LN, \alpha_d, Q_{RK}\}_{Q_A[m]}. \tag{5.18}$$

Здесь LN – интегральная характеристика шума в спектре ξ' (второе равенство в (5.19) верно только для белого шума.):

$$LN \equiv 0.5 \cdot \lg\left(\frac{\overline{\|R\nu\|^2}}{\overline{\|\nu\|^2}}\right) = 0.5 \cdot \lg\left(\|R\|^2\right). \tag{5.19}$$

Если в рамках метода "невязки" поставить задачу реставрации спектра поглощения образца f, то есть, выбрать в качестве "идеального" спектрометра А единичный оператор I (при этом Q_A и m равны нулю), то оперативная характеристика называется кривой реставрации [63]:

$$\{LN, \alpha_d, Q_{RK}\}_0. \tag{5.20}$$

Оперативная характеристика не только характеризует основные возможности метода, но и позволяет осуществить выбор его параметров, задавая необходимую степень разрешения или уровень шума в преобразованном спектре. Поскольку в остальных линейных методах повышения разрешения не вводится понятие "идеального" спектрометра А, то для них разумно ввести только понятие кривой реставрации.

Аппаратная функция и ложный сигнал. Для повышения разрешения в спектре необходимо, чтобы аппаратная функция спектрометра RK была значительно уже аппаратной функции реального спектрометра K ($Q_{RK} < 1$). При этом, для ряда методов форма аппаратной функции $Z_{RK}(\upsilon)$ будет существенно отличать от лоренцевской. У нее могут появиться осцилляции, и как следствие – ложный сигнал $\xi_{\text{лож}}$ в преобразованном спектре. Ложный сигнал легко может быть принят за особенности сверхтонкой структуры мессбауэровского спектра, поэтому при решении задачи повышения разрешения необходимо контролировать величину этого сигнала. Для удобства сравнения $\xi_{\text{лож}}$ с амплитудой шума в преобразованном спектре его можно оценить следующим образом [63]:

$$\xi_{\text{лож}} = \left(\frac{Z_m^{\text{поб}}}{Z_m^{\text{осн}}}\right) \cdot \eta(\upsilon), \tag{5.21}$$

где $Z_m^{\text{поб}}$ и $Z_m^{\text{осн}}$ – величины побочного и основного экстремумов аппаратной функции $Z_{RK}(\upsilon)$, а $\eta(\upsilon)$ – относительная величина эффекта в экспериментальном мессбауэровском спектре (см. п. II.3).

В рамках единого подхода для каждого линейного метода рассчитывается аппаратная функция $Z_{RK}(\upsilon)$ с использованием для этого собственных значений линейного оператора R.

Характеристики шума в преобразованном спектре. Шум $R\nu$ в преобразованном спектре ξ' удобно характеризовать относительной амплитудой σ

$$\sigma \equiv \frac{\left(\overline{\|Rv\|^2}/N\right)^{1/2}}{N_\infty}, \tag{5.22}$$

где N – число экспериментальных точек в спектре и N_∞ – интенсивность счета в отсутствии резонанса, а также относительной спектральной интенсивностью шума $G(\omega)$ (второе равенство в (5.23) верно только для случая белого шума):

$$G(\omega) \equiv \frac{\overline{|F(Rv)|^2}}{\overline{|F(v)^2|}} = |F(Z_R)|^2. \tag{5.23}$$

Другой полезной характеристикой шума $R\nu$ является функция парной корреляции $C(\upsilon)$

$$C(\upsilon) = F^{-1}(G(\omega)). \tag{5.24}$$

Функция фильтрации. Для метода фильтрации функция фильтрации $D(\omega)$ задается изначально, для всех других линейных методов повышения разрешения эти функции могут быть рассчитаны. Используя соотношение (5.5), легко показать, что:

$$D(\omega) = F(Z_{RK}) = F(Z_R) \cdot F(Z_K). \tag{5.25}$$

Для демонстрации возможностей реализованных в программе RESOL методов в п. V.8 приведены результаты повышения разрешения в хорошо известном спектре ядер ^{119}Sn в диоксиде олова SnO_2, который представляет собой слабо разрешенный квадрупольный дублет.

§4. Модельная расшифровка спектра (SPECTR)

Для модельной расшифровки мессбауэровских спектров в комплексе MSTools предусмотрена программа SPECTR. Эта программа позволяет в широких пределах варьировать модельные представления, как об условиях проведения эксперимента, так и об объекте исследования, в качестве которой могут выступать сведения о мессбауэровском изотопе, о кристаллической и магнитной структуре, химическом и фазовом состоянии образца, о катионном распределении и валентном состоянии атомов и особенностях их электронной структуры. Возможность в широких пределах варьировать модельные представления об объекте исследования реализуется благодаря использованию различных форм резонансной и базовой линий, наложению

"жестких" и "нежестких" связей на варьируемые параметры, реализации условий типа неравенств, задание областей игнорирования.

Задача модельной расшифровки экспериментального спектра связана с поиском значений физических параметров $\{a_i\}$, которые однозначно определяют огибающую спектра – зависимость ожидаемой интенсивности счета γ-квантов от доплеровской скорости υ движения источника излучения относительно исследуемого образца. В том практически важном случае, когда эксперимент по эффекту Мессбауэра проводится в геометрии поглощения и образец достаточно "тонкий" (см. об этом п. II.3) огибающая спектра может быть представлена в виде суперпозиции отдельных компонент:

$$N(\upsilon) = N_\infty(\upsilon) - \sum_{k=1}^{p} A_k \cdot Z(\upsilon;\upsilon_k,\Gamma_k). \qquad (5.26)$$

Здесь $N(\upsilon)$ – интенсивность счета гамма-квантов при доплеровской скорости υ движения источника относительно исследуемого образца; $N_\infty(\upsilon)$ – интенсивность счета гамма-квантов в отсутствие резонанса, так называемая, базовая линия; p – число резонансных линий в спектре; $Z(\upsilon;\upsilon_k,\Gamma_k)$ – функция, описывающая форму резонансной линии; A_k, υ_k и Γ_k – амплитуда, положение и ширина k-ой линии в спектре.

Форма резонансной линии. В соответствии с квантово-механическим описанием процессов резонансного поглощения, испускания и рассеяния гамма-квантов ядрами в твердом теле (см. п. I.1.Б) резонансная линия описывается функцией Лоренца. Однако существуют ряд факторов, которые могут привести к изменению формы резонансной линии. К основным из них можно отнести неоднородность локального окружения мессбауэровского ядра, как в источнике, так и в поглотителе, резонансное самопоглощение в источнике, "эффект насыщения", геометрия эксперимента, качество работы аппаратуры (п. II.4.Б).

В программном комплексе MSTools при анализе и обработке мессбауэровских спектров могут быть использованы следующие формы резонансной линии:

функция Лоренца –

$$Z_{\mathrm{L}}(x) = \frac{1}{1+x^2}; \qquad (5.27)$$

модифицированная функция Лоренца –

$$Z_{\mathrm{ML}}(x) = \frac{1}{1+x^2+\alpha x^3+\beta x^4}; \qquad (5.28)$$

функция Гаусса –

$$Z_{\mathrm{G}}(x) = \exp\left[-x^2 \cdot \ln 2\right]; \qquad (5.29)$$

и функция псевдо-Фойгта –

$$Z_{\mathrm{PV}}(x) = (1-\alpha)\cdot Z_{\mathrm{L}}(x) + \alpha \cdot Z_{\mathrm{G}}(x). \qquad (5.30)$$

В (5.27)–(5.29) $x = \dfrac{\upsilon - \upsilon_k}{\Gamma_k/2}$.

Форма базовой линии. В общем случае базовая линия не является постоянной, а зависит от доплеровской скорости υ. При близком расположении источника и поглотителя возникает так называемый "геометрический" эффект (п. II.4.Г), при котором форма базовой линии $N_\infty(\upsilon)$ в первом приближении может быть описана симметричной параболой с экстремумом в точке, соответствующей нулевой скорости движения источника относительно поглотителя υ_0:

$$N_\infty(\upsilon) = N_0 + c \cdot (\upsilon - \upsilon_0)^2 . \qquad (5.31)$$

Здесь N_0 – интенсивность счета гамма-квантов в отсутствие резонанса при нулевой скорости υ_0 движения источника относительно поглотителя; c – степень кривизны параболы, определяемая геометрией проводимого эксперимента. В процессе анализа и обработки экспериментальных спектров с помощью программ комплекса MSTools могут быть найдены оптимальные значения параметров N_0, c и υ_0.

Необходимость использования априорной информации об объекте исследования в процессе анализа и обработки мессбауэровских спектров приводит к необходимости устанавливать различные связи между варьируемыми параметрами. В программе SPECTR реализованы два типа связей – "жесткие" и "нежесткие" [9]. "Жесткие" связи фиксируют значение любой линейной комбинации однородных параметров мессбауэровского спектра. "Нежесткие" связи используются тогда, когда связь между однородными параметрами спектра не однозначна и фиксируется с некоторой точностью.

"Жесткие" связи. При поиске оптимальных значений параметров мессбауэровского спектра методом наименьших квадратов в программе SPECTR предусмотрен линейный переход от "старых" параметров $\{a_i\}$ к таким "новым" параметрам $\{b_l\}$ спектра, которые имеют физический смысл, удобный для интерпретации результата обработки. Это, в первую очередь, сдвиг мессбауэровской линии δ, квадрупольное смещение компонент спектра ε и сверхтонкое магнитное поле в области расположения мессбауэровского ядра H_n. Этот переход дает также возможность реализовать "жесткие" связи между любыми варьируемыми параметрами. Фиксация некоторых из "новых" параметров $\{b_l\}$ означает наложение "жестких" связей на исходные параметры $\{a_i\}$, которые в свою очередь являются следствием использования априорной информации об объекте исследования (подробнее об этом см. [9]). Переход осуществляется с помощью матрицы линейного преобразования T:

$$b_l = \sum_i^{3p} T_{li} a_i . \qquad (5.32)$$

В общем случае матрица разбивается на четыре независимые матрицы – единичную матрицу I для параметров, описывающих формы резонансной $\{\alpha, \beta\}$ и базовой $\{N_\infty, c, v_0\}$ линий, матрицу амплитуд T_A, матрицу скоростей T_V и матрицу ширин T_Γ, каждая размерностью p:

$$\begin{bmatrix} I & & & \\ & T_A & & \\ & & T_V & \\ & & & T_\Gamma \end{bmatrix}. \qquad (5.33)$$

Такое разбиение матрицы перехода T определяется тем, что линейные комбинации неоднородных физических величин физически не интересны и бессмысленны, а, следовательно, практически исключены. Если экспериментальный спектр является суперпозицией нескольких парциальных спектров, то каждая из матриц (T_A, T_V и T_Γ) разбивается на матрицы, число которых соответствует числу парциальных спектров. Например, если спектр является суперпозицией трех парциальных спектров, то для каждой из матриц T_i будем иметь:

$$\begin{bmatrix} T_i^{(1)} & & \\ & T_i^{(2)} & \\ & & T_i^{(3)} \end{bmatrix}. \qquad (5.34)$$

Если парциальные спектры независимы, то другие элементы в матрице T_i равны нулю. Используя не равные нулю элементы в оставшихся частях матрицы можно устанавливать связи между параметрами различных парциальных спектров.

Для самого распространенного случая мессбауэровского гамма-перехода 1/2 → 3/2 (в том числе для изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn) матрицы T_A, T_V и T_Γ в программе SPECTR могут быть инициализированы автоматически в соответствии с разбиением резонансных линий по различным парциальным спектрам. Наиболее часто используемые матрицы перехода (T_A, T_V и T_Γ) для этого случая приведены в [9].

Заметим, что любую "жесткую" связь можно ликвидировать, не меняя матрицы перехода, для этого достаточно поставить ограничение на шаг для соответствующей "новой" переменной не равное нулю.

"Нежесткие" связи. В программе предусмотрена возможность реализовать два типа "нежестких" связей (условий).

<u>Тип 1:</u> Линейная комбинация интенсивностей резонансных линий (а значит и парциальных спектров):

$$W_t(\{b_l\}) = \sum_{j=1}^{p} c_{tj} s_j = \pm \Delta W_t. \qquad (5.35)$$

<u>Тип 2:</u> Разность отношения интенсивностей резонансных линий:

$$W_t(\{b_l\}) = \frac{s_{i(t)}}{s_{j(t)}} - \frac{s_{k(t)}}{s_{m(t)}} = \pm \Delta W_t. \qquad (5.36)$$

Здесь t – номер соответствующей "нежесткой" связи; s_j – интенсивность j-ой линии в спектре; $\{c_{tj}\}$ – коэффициенты, определяемые пользователем.

Первый тип "нежестких" связей позволяет сделать любую линейную комбинацию интенсивностей резонансных линий или парциальных спектров равную нулю. Второй тип связей позволяет сделать одинаковыми отношение интенсивностей любых двух компонент спектра. Степень "жесткости" t-ой связи определяется величиной ΔW_t, которая играет роль стандартного отклонения, определяющего возможные отклонения соответствующего соотношения $W_t(\{b_l\})$.

Удобство введения "нежестких" связей состоит в том, что они могут быть использованы в тех случаях, когда соотношения между интенсивностями резонансных линий (и парциальных спектров) не является по тем или иным причинам вполне однозначным и устанавливается лишь с некоторой точностью.

"Нежесткие" связи могут быть использованы при реализации априорной информации как об источнике AI(S), так и об исследуемом образце AI(A) (подробнее об этом см. [9]).

Условия типа неравенств. В программе SPECTR могут быть наложены жесткие ограничения на возможные значения любых из "новых" варьируемых параметров $\{b_l\}$ как сверху, величиной $\max_{b_l}$, так и снизу, величиной $\min_{b_l}$:

$$\min_{b_l} \le b_l \le \max_{b_l}. \qquad (5.37)$$

Другими словами, можно использовать эти условия для ограничения значений и "старых", и "новых" однородных варьируемых параметров, относящихся как к разным, так и к одному и тому же парциальному спектру.

Функционал "хи-квадрат". В программе SPECTR проблема модельной расшифровки экспериментального спектра, т.е. нахождения оптимальных значений параметров спектра, соответствующих выбранной модели, решается с помощью минимизации составного функционала χ^2:

$$\chi^2(\{b_l\}) = \chi_N^2(\{b_l\}) + \chi_W^2(\{b_l\}). \qquad (5.38)$$

Здесь

$$\chi_N^2(\{b_l\}) \equiv \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{N(v_i, \{b_l\}) - N_i}{\Delta N_i} \right]^2, \quad \chi_W^2(\{b_l\}) \equiv \sum_{t=1}^{r} \left[\frac{W_t(\{b_l\}) - 0}{\Delta W_t} \right]^2, \qquad (5.39)$$

где ΔN_i – стандартное отклонение для интенсивности счета гамма-квантов N_i в экспериментальном спектре, ΔW_t – "жесткость" "нежестких" связей $W_t(\{b_l\})$ (типа 1 и типа 2), r – полное число "нежестких" связей.

Алгоритм минимизации функционала. Во всех программах комплекса MSTools, где в соответствии с алгоритмом вычислений необходимо минимизировать функционал χ^2, использован модифицированный метод линеаризации Ньютона, алгоритм реализации которого предложен в работах [77, 78]. Выбор данного алгоритма минимизации был сделан благодаря таким его достоинствам, как:

1) обеспечение быстрой сходимости итерационного процесса;

2) возможность контроля и корректировки процесса сходимости в ходе поиска оптимальных значений варьируемых параметров;

3) оценка ошибок и факторов корреляции искомых параметров;

4) возможность фиксации любого из варьируемых параметров;

5) возможность минимизации линейной комбинации функционалов, разнородных по своему содержанию;

6) возможность ограничения области поиска любого из варьируемых параметров.

Использованный алгоритм реализации модифицированного метода линеаризации предназначен для минимизации функционалов вида

$$\chi^2(b) \equiv \sum_{j=1}^{n}\left(\frac{F_j - f(x_j,b)}{s_j}\right)^2 = \sum_{j=1}^{n} w_j \cdot \left(F_j - f(x_j,b)\right)^2 . \qquad (5.40)$$

Здесь $\{F_j\}$ ($j = 1, ..., n$; n – число экспериментальных точек) – набор экспериментальных значений физической величины F; $f(x_j,b)$ – теоретическое значение величины F, которое соответствует значению аргумента x_j и в соответствии с выбранной моделью определяется $b \equiv \{b_k\}$ ($k = 1, ..., m$; m – полное число параметров); s_j – стандартное отклонение и $w_j \equiv 1/s_j^2$ – "вес" экспериментальной величины F_j.

Для минимизации соответствующего функционала $\chi^2(b)$ с помощью выбранного алгоритма необходимо задать начальные значения искомых параметров и на каждой итерации вычислять функцию $f(x_j,b)$ и ее первые производные $\dfrac{\partial f(x_j,b)}{\partial b_k}$ по варьируемым параметрам (аналитически или численно).

В качестве примера на рис. 5.4 и рис. 5.5 приведены результаты модельной расшифровки спектров ядер ^{57}Fe в магнетике $YFe_{11}Ti$ и в имплантационной системе $Fe{:}C^+$. В первом случае спектры были получены путем регистрации γ-квантов в геометрии на прохождение, во втором - электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния. Возможности программы SPECTR позволили использовать априорную информацию об объекте исследования и получить новые физические результаты (об этом см. подробнее [79] и [80]).

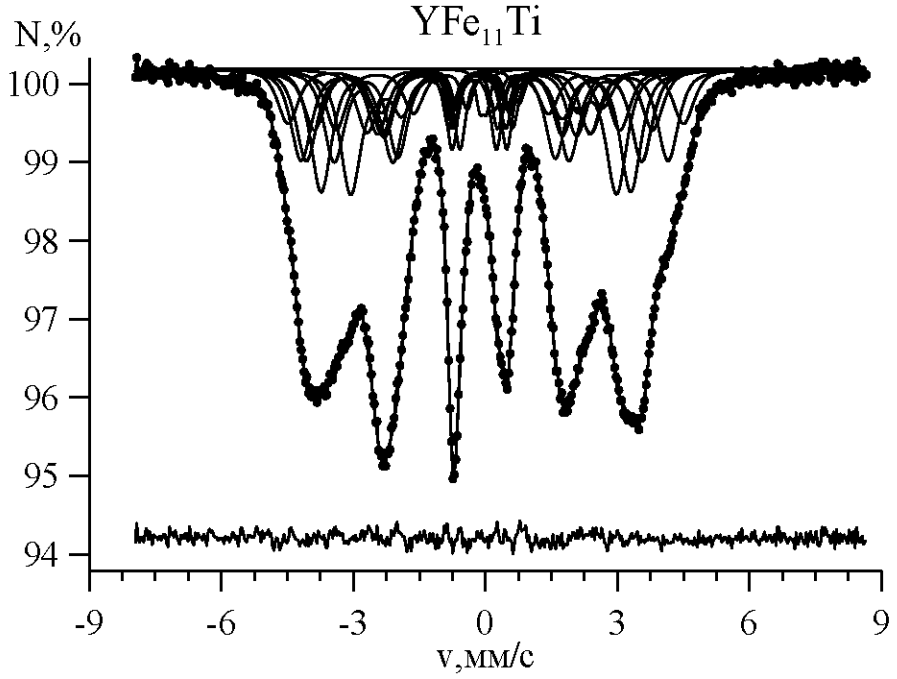

Рис. 5.4. Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в многоподрешеточном магнетике $YFe_{11}Ti$

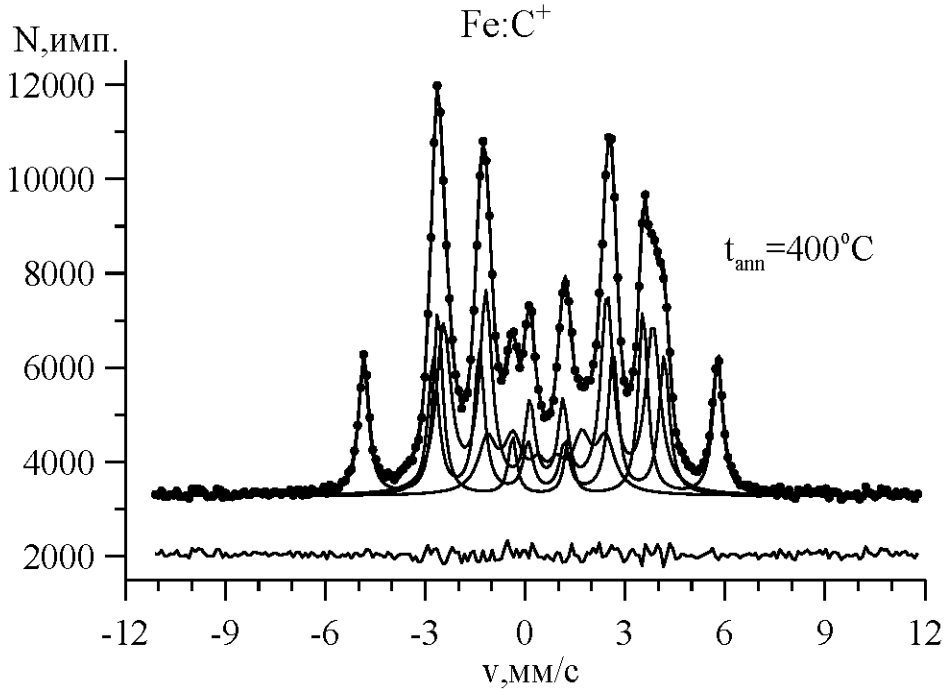

Рис. 5.5. Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в имплантанционной системе $Fe:C^+$, полученного после последовательных изохронных отжигов

§5. Восстановление распределений параметров парциальных спектров (DISTRI)

В случае, когда не удается описать экспериментальный мессбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров (как это делается при модельной расшифровке спектров, см. п. V.4), возникает задача восстановления (реставрации) распределений параметров спектра. Такая задача может быть решена с помощью одного из методов решения некорректных задач [72÷74]. Программа DISTRI из комплекса программ MSTools (см. табл. 5.1), позволяет восстанавливать одновременно несколько независимых распределений сверхтонких параметров парциальных спектров с разными ядрами (максимальное возможное их число – 5). В основу метода положен так называемый обобщенный метод регуляризации в его итеративном варианте [11, 64].

Изложим основные идеи, используемые при решении задачи реставрации. В качестве функционала, подлежащего минимизации, берется функционал $\chi^2(a,p)$, содержащий кроме вклада $\chi^2_{\mathrm{sp}}(a,p)$, определяемого несоответствием огибающей экспериментальному спектру, еще два вклада:

$$\chi^2(a,p) = \chi^2_{\mathrm{sp}}(a,p) + \chi^2_u(p) + \chi^2_w(p), \tag{5.41}$$

где

$$\chi^2_{\mathrm{sp}}(a,p) = \sum_{j=1}^{n}\left(\frac{N_j - \left(N_\infty^j - \sum_{s=1}^{t}\sum_{k=1}^{r^s} \mathrm{D_{jk}}(\mathrm{a^s})\cdot \mathrm{p_k^s}\right)}{\Delta N_j}\right)^2, \tag{5.42}$$

$$\chi^2_u(p) = \sum_{s=1}^{t} u^s \sum_{k=1}^{r^s}\left(\frac{\sum_{l=1}^{r^s} T^s_{kl}\cdot p^s_l}{\sigma^s_k}\right)^2, \tag{5.43}$$

$$\chi^2_w(p) = \sum_{s=1}^{t} w^s \sum_{k=1}^{r^s}\left(\frac{P^s_k - p^s_k}{\sigma^s_k}\right)^2. \tag{5.44}$$

Здесь a – совокупность варьируемых параметров; p – искомые распределения параметров; $\{N_j\}$ – исходный экспериментальный спектр (j = 1, 2, ..., n; n – число экспериментальных точек в спектре); $\{N_\infty^j\}$ – базовая линия; $\{\Delta N_j\}$ – стандартные отклонения статистических ошибок в спектре; $\{D_{jk}(a^s)\}$ – матрица, описывающая ядро s-го распределения (s = 1, 2, ..., t; t – общее число распределений); a^s – совокупность варьируемых параметров для ядра s-го распределения; $\{p^s_k\}$ – искомое s-ое распределение

($k = 1, 2, ..., r^s$; r^s – размерность s-ого распределения); $\{T_{kl}^s\}$ – матрицы конечных разностей, определяемые степенью производной, по которой осуществляется процесс регуляризации; $\{P_k^s\}$ – предполагаемые в соответствии с имеющейся априорной информацией распределения параметров; $\{\sigma_k^s\}$ – "жесткости" регуляризации в точках представления распределения, имеющие смысл стандартных отклонений; u^s и w^s – параметры регуляризации.

С помощью вклада $\chi_u^2(p)$ в процессе реставрации накладываются условия на гладкость одной из дискретных производных (вплоть до десятого порядка) распределения $\{p_k^s\}$. Степень гладкости задается с помощью параметров регуляризации $\{u^s\}$ и "жесткости" регуляризации $\{\sigma_k^s\}$. Чем больше параметр регуляризации и чем меньше величины $\{\sigma_k^s\}$, тем "жестче" требование к гладкости производной на данном интервале. Неравномерная вдоль точек представления регуляризация позволяет учесть априорную информацию о наличии локальных максимумов распределения интересующей физической величины на том или ином этапе реставрации.

Вклад $\chi_w^2(p)$ предназначен для непосредственного использования предполагаемых значений $\{P_k^s\}$ распределения $\{p_k^s\}$, полученных другими методами или на более ранних этапах реставрации. Степень достоверности этой априорной информации в целом и на каждом интервале в отдельности учитывается с помощью параметров регуляризации $\{w^s\}$ и величин "жесткости" $\{\sigma_k^s\}$. Чем выше достоверность, тем больше параметры $\{w^s\}$ и меньше величины $\{\sigma_k^s\}$.

Рассмотрим подробнее матрицы $\{D_{jk}(a^s)\}$, которые описывают ядра распределений и непосредственно связаны со сверхтонкими параметрами спектра. Они определяются следующим образом:

$$D_{jk}(a^s) = \sum_{l=1}^{6} A_l^s \cdot Z(\upsilon_j; v_{kl}^s, \Gamma_k^s), \tag{5.45}$$

где $Z(\upsilon_j; \upsilon_{kl}^s, \Gamma_k^s)$ – функция, описывающая форму резонансной линии; υ_j – доплеровская скорость, соответствующая j-ой экспериментальной точке; A_l^s, υ_{kl}^s и Γ_k^s – амплитуда, положение и ширина l-ой компоненты в парциальном спектре со сверхтонкими параметрами δ_k^s, ε_k^s и H_{nk}^s.

Ширина компонент в парциальном спектре Γ_k^s представляется в виде суммы ширины линии источника Γ_S, естественной ширины линии Γ_τ (определяемой временем жизни мессбауэровского изотопа в возбужденном состоянии) и дополнительной ширины $\delta\Gamma_k^s$:

$$\Gamma_k^s = \Gamma_S + \Gamma_\tau + \delta\Gamma_k^s . \qquad (5.46)$$

Величины $\delta\Gamma_k^s$ могут определяется такими факторами, как локальная неоднородность в ближайшем окружении мессбауэровского атома, "эффект насыщения", процесс диффузии и т.д.

В программе поиск распределения $\{p_k^s\}$ параметров δ^s, ε^s, H_n^s и $\delta\Gamma^s$ s-го парциального спектра предполагает наличие линейной корреляции между ними:

$$\begin{cases} \delta_k^s = \delta^s + (k-1)/(r^s - 1)\cdot \Delta\delta^s, \\ \varepsilon_k^s = \varepsilon^s + (k-1)/(r^s - 1)\cdot \Delta\varepsilon^s, \\ H_{nk}^s = H_n^s + (k-1)/(r^s - 1)\cdot \Delta H_n^s, \\ \delta\Gamma_k^s = \delta\Gamma^s + (k-1)/(r^s - 1)\cdot \Delta\delta\Gamma^s. \end{cases} \qquad (5.47)$$

Таким образом, значения параметров δ_k^s, ε_k^s, H_{nk}^s и $\delta\Gamma_k^s$ определяются только своими началами δ^s, ε^s, H_n^s, $\delta\Gamma^s$ и величинами $\Delta\delta^s$, $\Delta\varepsilon^s$, ΔH_n^s, $\Delta\delta\Gamma^s$ интервалов возможных значений для каждого из t распределений размерностью r^s.

В процессе реставрации распределений $\{p_k^s\}$ по желанию исследователя может осуществляться поиск оптимальных значений всех или некоторых из параметров

$$N_0, c, \upsilon_0; \{A_{21}^s, A_{31}^s, \delta^s, \Delta\delta^s, \varepsilon^s, \Delta\varepsilon^s, H_n^s, \Delta H_n^s, \delta\Gamma^s, \Delta\delta\Gamma^s, \varepsilon_p^s\}. \qquad (5.48)$$

Первые три параметра описывают базовую линию $N_\infty(\upsilon)$ в спектре. Следующая совокупность параметров для каждого из t ядер распределения является: отношением интенсивностей соответствующих компонент сверхтонкой структуры ($A_{21}^s \equiv A_2 / A_1 = A_5 / A_6$, $A_{31}^s \equiv A_3 / A_1 = A_4 / A_6$), началами и величинами интервалов возможных значений для сдвига мессбауэровской линии (δ^s, $\Delta\delta^s$), квадрупольного смещения компонент (ε^s, $\Delta\varepsilon^s$), сверхтонкого магнитного поля (H_n^s,ΔH_n^s) и дополнительной ширины ($\delta\Gamma^s$, $\Delta\delta\Gamma^s$), квадрупольным смещением мессбауэровской линии в отсутствие магнитного сверхтонкого взаимодействия (ε_p^s), которое в общем случае не равно $\{\varepsilon_k^s\}$ (см. п. IV.9).

На все варьируемые параметры (5.48) и на дискретные значения искомых распределений $\{p_k^s\}$ могут быть наложены любые ограничения типа неравенств, которые являются следствием использования априорной физической информации.

С целью анализа любого из реставрированных распределений $\{p_k\}$ на выбранном интервале для физических величин $x \in \{\delta, \varepsilon, H_n, \delta\Gamma\}$ вычисляются следующие характеристики и оценка их ошибок:

- площадь $I=\sum_k p_k$;

- центр распределения (среднее значение) $\bar{x} \equiv \mathrm{M}(x) \equiv \sum_k x_k p_k / \sum_k p_k$;

- наивероятнейшее значение на данном интервале (мода) $x_{\max}$;

- середина интервала на половине высоты x_{mid};

- дисперсия $\mathrm{D}(x) \equiv \mathrm{M}((x-\bar{x})^2)$;

- среднее квадратичное отклонение $\mathrm{S}(x) \equiv (\mathrm{D}(x))^{1/2}$;

- ширина распределения $\Gamma_{p(x)}$ на половине высоты;

- коэффициент асимметрии $\chi \equiv \mathrm{M}((x-\bar{x})^3)/\mathrm{S}^3(x)$;

- коэффициент эксцесса $\eta \equiv \mathrm{M}((x-\bar{x})^4)/\mathrm{S}^4(x) - 3$, характеризующий "остроту" распределения $\{p_k\}$ на выбранном интервале.

Отличительными особенностями реализованного в программе DISTRI алгоритма являются:

1) восстановление одновременно нескольких распределений параметров;
2) оценка ошибок и факторов корреляции всех искомых параметров и дискретных значений распределений;
3) возможность осуществлять неравномерную (выборочную) регуляризацию вдоль дискретных представлений распределений;
4) возможность ограничивать (в том числе и фиксировать) любые варьируемые параметры и дискретные значения распределений;
5) возможность использовать имеющуюся априорную информацию о распределениях.

В качестве примера использования метода восстановления распределений сверхтонких параметров приведем результаты обработки мессбауэровских спектров камасита α-Fe (5.87вес.%Ni, 0.4вес.%Co) и порошкообразной смеси камасита с кварцем SnO_2, которая была подвергнута сверхвысокому ударному давлению до ~90 ГПа (см. рис. 5.6) [11]. Восстанавливались распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_{\mathrm{n}})$, квадрупольных смещений $p(\varepsilon)$ и сдвигов $p(\delta)$ компонент парциальных спектров (рис. 5.7).

В результате ударно-волнового нагружения смеси камасита с кварцем в мессбауэровском спектре смеси наблюдается появление двух новых парциальных спектров – квадрупольного дублета со сверхтонкими параметрами, характерными для двухвалентных ионов железа в высокоспиновом состоянии, и синглета со сдвигом, характерным для атома железа в металлическом состоянии. Кроме того, распределение $p(H_{\mathrm{n}})$, соответствующая парциальному спектру камасита в смеси, свидетельствует о появлении атома кремния в ближайшем окружении атома железа при внедрении атомов кремния в камасит.

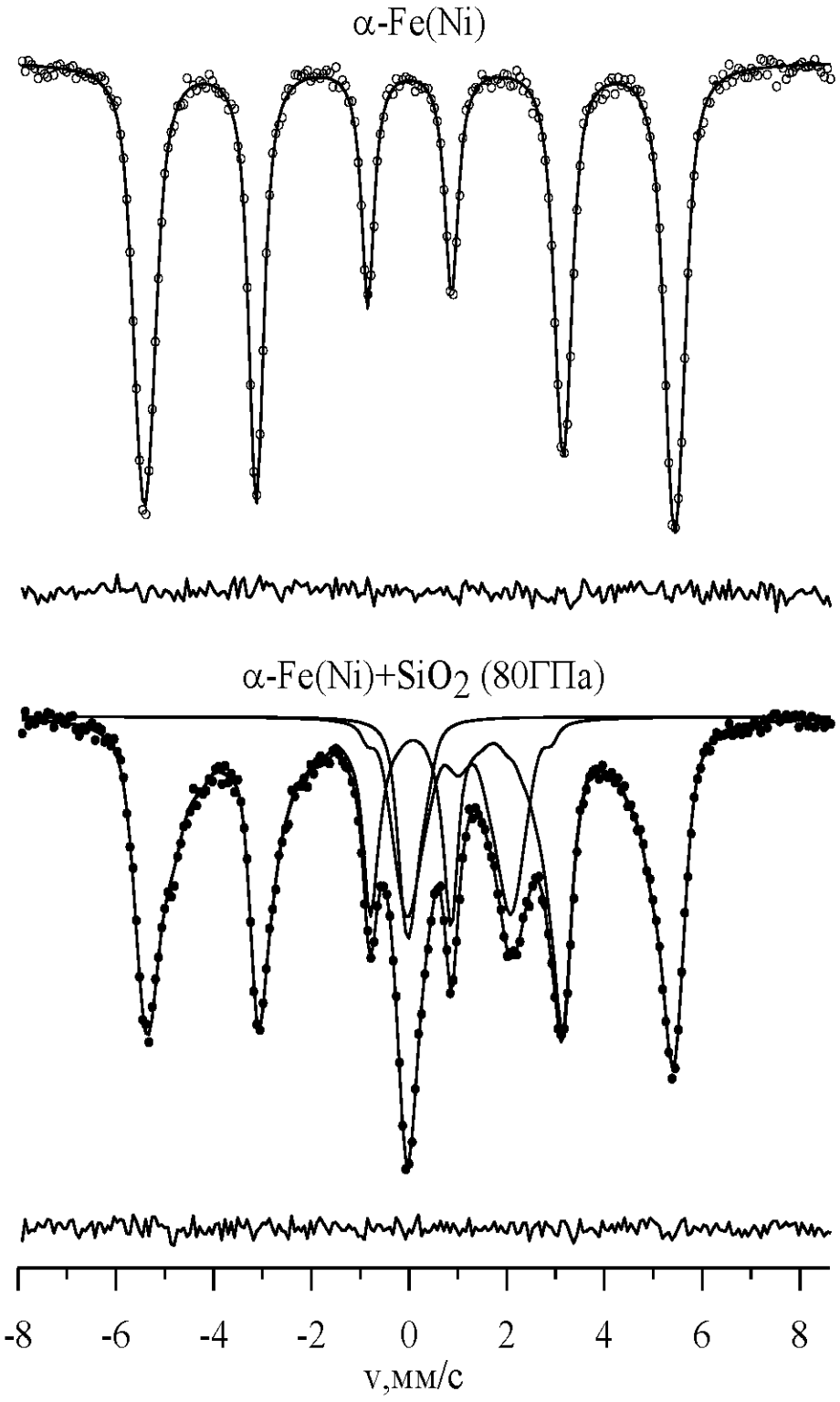

Рис. 5.6. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в исходном камасите и в смеси камасит-кварц после ударно-волнового нагружения

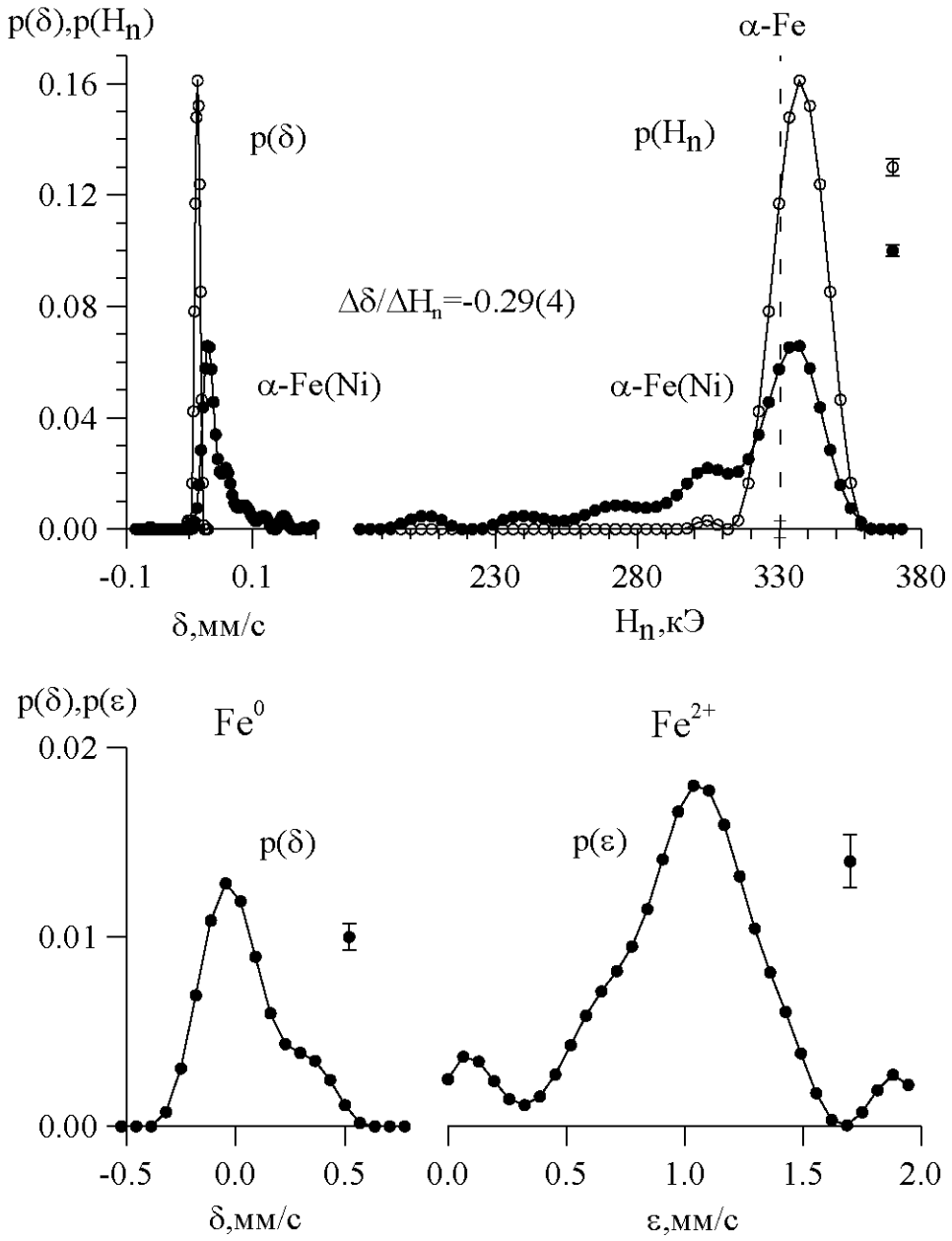

Рис. 5.7. Результат восстановления распределений $p(H_n)$ и $p(\delta)$ для металлической фракции, а также $p(\delta)$ и $p(\varepsilon)$ для появившихся фракций в смеси камасит-кварц после ударно-волнового нагружения

Заслуживает особого внимания один важный аспект, связанный с применением программы DISTRI для реставрации распределения $p(\delta)$ сдвига одиночной резонансной линии (компоненты сверхтонкой структуры) в спектре ξ: при таком обобщенном понимании сдвига δ результат реставрации $p(\delta)$ можно рассматривать как результат повышения разрешения в спектре ξ. Такой метод повышения разрешения при соответствующем выборе условий обработки может оказаться более эффективным, чем в случае линейных методов повышения разрешения (программа RESOL, см. п. 1.4.1).

В качестве примера такого применения программы DISTRI (а заодно примера совместного применения различных методов – см. п. V.2) на рис. 5.8 приведем результат восстановления распределения p(δ) сдвига одиночной резонансной линии, который позволил провести модельную расшифровку спектра и однозначную его кристаллохимическую идентификацию (подробнее об этом см. [81]).

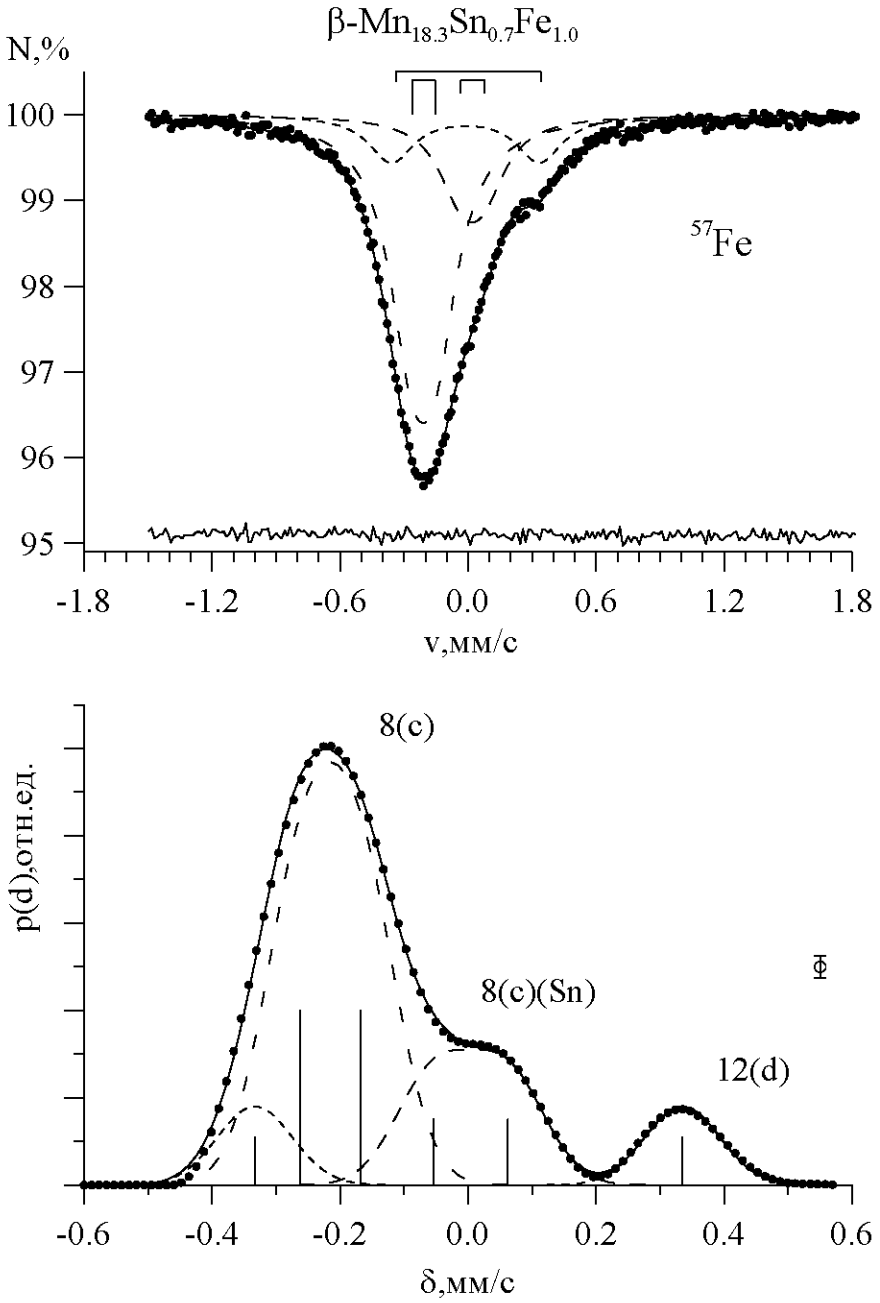

Рис. 5.8. Результаты восстановления распределения $p(\delta)$ сдвига одиночной резонансной линии и модельной расшифровки мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в сплаве β-$Mn_{18.3}Sn_{0.7}Fe_{1.0}$

§6. Сравнение со спектрами образцов-эталонов (PHASAN)

Для качественного и количественного сравнения различных мессбауэровских спектров, полученных в геометрии поглощения (в том числе при существенно разных условиях опыта), введем в рассмотрение (относительную) величину эффекта (см. п. II.3)

$$\eta(\upsilon) \equiv \frac{N_\infty - N(\upsilon)}{\chi N_\infty}, \tag{5.49}$$

где N_∞ – интенсивность счета гамма-квантов в отсутствие резонанса и χ – доля квантов с энергией мессбауэровского гамма-перехода в регистрируемом потоке излучения. Если считать, что для парциальных спектров справедлив принцип суперпозиции, который реализуется в случае достаточно "тонкого поглотителя", то величину эффекта $\eta(\upsilon)$ можно записать в виде (п. II.3):

$$\eta(\upsilon) \equiv f_{\mathrm{s}} \sum_j n_{\mathrm{a}_j} f_{\mathrm{a}_j} \int_0^\infty \sigma_j(E) w(E,\upsilon) \mathrm{d}\upsilon . \tag{5.50}$$

Здесь f_{s} и f_{a} – вероятности эффекта Мессбауэра в источнике и поглотителе, соответственно; j – индекс, нумерующий неэквивалентные позиции, занимаемые мессбауэровскими ядрами в исследуемом образце; n_{a} – содержание мессбауэровского изотопа в образце, измеряемое числом ядер, приходящихся на единицу площади поверхности образца; $\sigma(E)$ – сечение резонансного поглощения гамма-квантов с энергией E; $\mathrm{w}(E,\upsilon)$ – функция, задающая форму и ширину Γ_{s} линии излучения источника, а также ее положение на шкале доплеровских скоростей υ.

Непосредственно из (5.50) следует, что величина эффекта $\eta(\upsilon)$ зависит только от исследуемого образца и источника излучения (в первую очередь от вероятности f_{s} и ширины Γ_{s} линии излучения $w(E,\upsilon)$), но не зависит от конкретной настройки аппаратуры (выбора окна дискриминатора, калибровки спектрометра и т.д.). Аналогичную (5.50) формулу можно записать для величины эффекта в спектре k-го образца-эталона

$$\eta_k^{\mathrm{et}}(\upsilon) \equiv \mathrm{f_s} \sum_j n_{\mathrm{a}_k}^{et} f_{\mathrm{a}_k} \int_0^\infty \sigma_k(E) w(E,\upsilon) \mathrm{d}\upsilon . \tag{5.51}$$

Если предположить, что в исследуемом образце содержаться некоторое количество вещества образцов-эталонов, то в результате суммирования в (5.50) по всем неэквивалентным позициям мессбауэровских ядер получим:

$$\eta(\upsilon_i) = \sum_{k=1}^{p} \mathrm{c}_k \cdot \eta_k^{\mathrm{et}}(\upsilon_i) + \Delta\eta(\upsilon_i) . \tag{5.52}$$

Здесь p – число спектров образцов-эталонов; $\{c_k\}$ – искомые параметры разложения, определяемые в процессе минимизации соответствующего функционала $\chi^2(\{c_k\})$; $\Delta\eta(\upsilon_i)$ – та часть величины эффекта $\eta(\upsilon_i)$, которая не

описывается с помощью имеющегося набора спектров образцов-эталонов. Как следует из (5.52), в каждом конкретном случае анализа спектра необходимо пытаться оптимальным образом (например, в соответствии с методом наименьших квадратов) представить экспериментально определяемую величину эффекта $\eta(\upsilon_i)$ в спектре исследуемого образца в виде линейного разложения по величинам эффектов для образцов-эталонов $\eta_k^{\mathrm{et}}(\upsilon_i)$, вычисленных по их экспериментально найденным спектрам:

В рамках изложенной идеи сравнения спектров становится просто оценить содержание эталонированных фаз в исследуемом образце. Действительно, в этом случае изотопное содержание k-го эталона n_{a_k} будет равно

$$n_{\mathrm{a}_k} = c_k \cdot n_{\mathrm{a}_k}^{\mathrm{et}}, \tag{5.53}$$

а весовое содержание, т.е. масса образца m_k, соответствующая k-ому эталону –

$$m_k = c_k \cdot m_k^{\mathrm{et}} \cdot \frac{S}{S_k^{\mathrm{et}}} \cdot \frac{r_k^{\mathrm{et}}}{r_k}, \tag{5.54}$$

где m_k^{et}, S_k^{et} и r_k^{et} – масса, площадь поверхности и обогащение мессбауэровским изотопом образца k-го эталона; S и r_k – площадь и обогащение (как правило, естественное) для исследуемого образца. При этом если m – масса образца, то

$$\Delta m = m - \sum_{k=1}^{p} m_k \; - \tag{5.55}$$

масса той его части, которая либо вовсе не содержит мессбауэровский изотоп, либо спектр этой части не описывается спектрами образцов-эталонов и дает свой вклад в $\Delta\eta(\upsilon_i)$.

Заметим, что согласно (4) для площади (интенсивности) спектра S исследуемого образца в соответствии с определением $S \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon$, можно также записать

$$S = \sum_{k=1}^{p} c_k \cdot S_k^{\mathrm{et}} + \Delta S \; . \tag{5.56}$$

Здесь S_k^{et} – площадь парциального спектра, соответствующего k-му эталону; ΔS – площадь той части спектра, которая не описывается с помощью данного набора спектров образцов-эталонов. По величине ΔS можно судить о полноте набора образцов-эталонов для исследуемого образца.

Приведенная выше идея решения задачи сравнения экспериментального мессбауэровского спектра исследуемого образца со спектрами образцов-эталонов реализована в программе PHASAN с помощью того же модифицированного метода линеаризации, что и в случае двух предыдущих

задач (п. V.4 и п. V.5). Это, в частности, позволило нам не только накладывать физически обоснованное условие на искомые параметры $c_k \geq 0$, но и в результате поиска изотопного и весового содержания эталонов в образце оценивать их погрешности.

Опыт использования метода сравнения со спектрами образцов-эталонов при анализе и обработке мессбауэровских спектров позволяет сформулировать некоторые основные требования, которым должны удовлетворять как спектры, так и сами образцы-эталоны.

Во-первых, набор образцов-эталонов должен быть по возможности более полным, чтобы спектр исследуемого образца практически полностью описывался соответствующим набором спектров ($\{\Delta\eta(\upsilon_i)\} \cong 0$ и $\Delta S \cong 0$). В этом случае Δm (см. (5.55)) является массой только той части образца, которая вовсе не содержит мессбауэровский изотоп.

Во-вторых, спектры образцов-эталонов должны быть высокого качества – с малым уровнем шума и достаточным числом точек, приходящихся на ширину одной компоненты спектра.

В-третьих, образец-эталон должен обладать малой толщиной и высокой однородностью по составу по всему объему образца.

В-четвертых, подложки образцов-эталонов не должны содержать мессбауэровский изотоп в количестве, достаточном для внесения заметных искажений в спектр

Как уже отмечалось в п. V.1, данный метод анализа спектров может быть использован также для выявления слабых изменений в спектре при любом целенаправленном воздействии на образец.

В качестве примера приведем результат совместного использования методов сравнения со спектрами образцов-эталонов (PHASAN) и модельной расшифровки спектра (SPECTR) при проведенных нами рентгеновских исследованиях структурного превращения $C2/m \rightarrow C\bar{1}$ в природных калиевых полевых шпатах [82].

Обратим внимание на то, что основные методы обработки и анализа мессбауэровских спектров – повышение разрешения и эффективное шумоподавление (RESOL), модельная расшифровка (SPECTR), реставрация функций распределения (DISTRI) и сравнение со спектрами образцов-эталонов (PHASAN) могут быть использованы при анализе и обработке другой спектроскопической информации. Для этого необходимо в первую очередь по возможности более точно и физически более обоснованно использовать соответствующую функцию для описания реального процесса регистрации спектроскопической информации. (формы резонансной линии). Немаловажным при этом является и учет характера шума в исходном экспериментальном спектре. Если реализованные в программах комплекса MSTools формы резонансной линии (см. п. V.4) соответствуют реальной ситуации, а шум в экспериментальном спектре является белым и подчиня-

ется статистике Пуассона (п. II.2.Б), то программы можно использовать без всяких изменений, испытывая при этом лишь неудобства, связанные с интерфейсом программ, ориентированным на методы мессбауэровской спектроскопии. Заметим, что реализованное в комплексе MSTools многообразие в использовании априорной информации (см. п. V.2) также способствует успешному применению комплекса при анализе и обработке широкого класса спектрометрических данных.

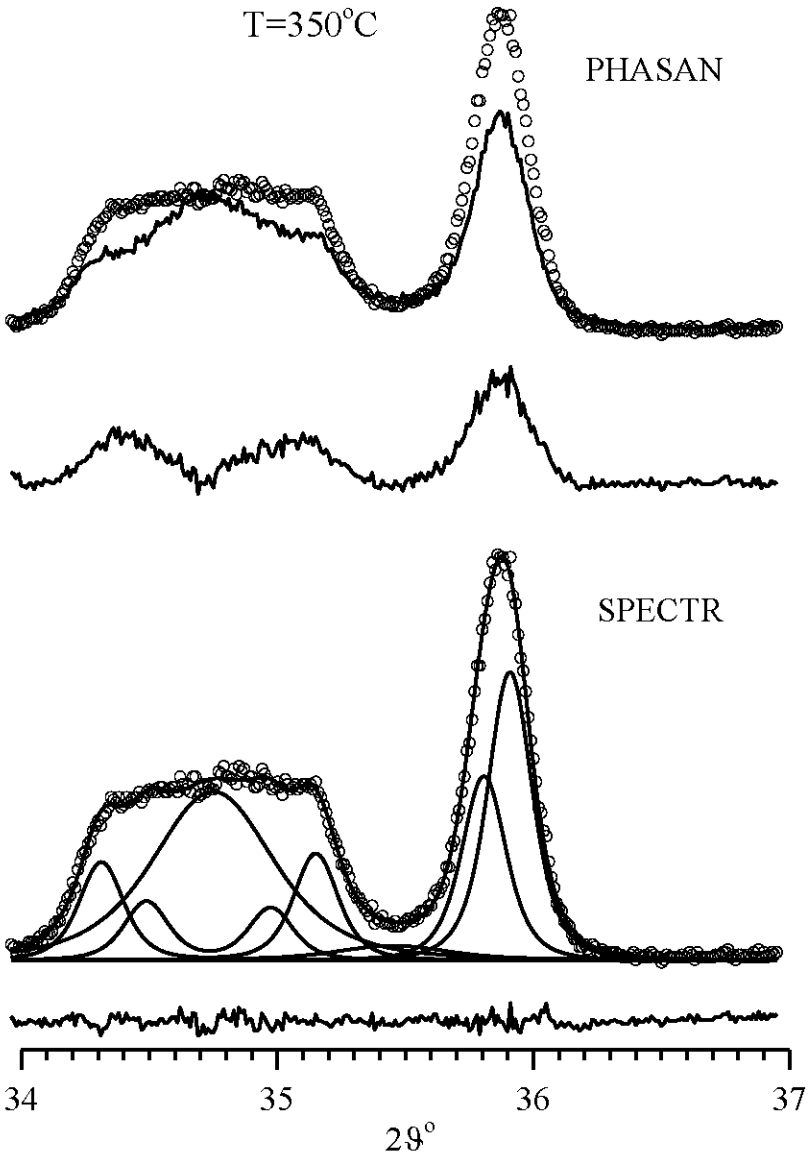

Рис. 5.9. Результат сравнения фрагмента дифрактограмы полевого шпата, выдержанного при температуре 350°С, с фрагментом дифрактограммы исходного образца и результат его модельной расшифровки

На дифрактограммах исследуемого природного полевого шпата присутствуют максимумы, принадлежащие как моноклинной, так и триклинной фазам [82], по интегральным интенсивностям которых можно судить о

количественном соотношении этих фаз. Однако дифракционные линии оказались сильно уширенными, что обусловлено, прежде всего, разбросом в степени Al,Si – упорядоченности каждой из фаз. Обработка и анализ фрагментов рентгеновских дифрактограмм всех исследованных образцов проводились с помощью двух методов – сравнения со спектрами образцов-эталонов (PHASAN) и модельной расшифровки спектра (SPECTR). На рис. 5.9 в качестве примера представлен результат обработки и анализа дифрактограммы природного полевого шпата, выдержанного при температуре 350°С.

На первом этапе проводилось сравнение дифрактограмм исследуемых образцов с дифрактограммой исходного образца, которое позволило выявить относительные изменения в интенсивностях рентгеновских пиков при различных температурах проведения опыта (см. рис. 5.9) и помогло выбрать правильную с физической точки зрения модель обработки и начальные значения варьируемых параметров. На втором этапе осуществлялась модельная расшифровка дифрактограмм (рис. 5.9), которая позволила получить положения, интенсивности и ширины пиков, относящихся к разным фазам в зависимости от температуры и продолжительности гидротермального "отжига".

§7. Моделирование спектров (HAMILTON)

В общем случае комбинированного магнитного и электрического СТВ, когда энергии этих взаимодействий сравнимы, а ориентация магнитного сверхтонкого поля $\boldsymbol{H}_{\text{n}}$ относительно осей тензора ГЭП в области расположения мессбауэровского ядра произвольна, анализ и расшифровка экспериментальных спектров становятся затруднительными. В первую очередь это обусловлено тем, что положения и интенсивности линий сверхтонкой структуры сложным образом связаны с параметрами СТВ и между собой, поэтому эффективное использование "жестких" и "нежестких" связей (см. п. V.4) становится невозможным. В этом случае приходится решать задачу нахождения собственных значений и собственных функций гамильтониана комбинированного магнитного и электрического СТВ для основного и возбужденного состояний ядра. Именно такая задача в случае любого мессбауэровского изотопа и в заданной геометрии опыта решается с помощью программы HAMILTON ([11]).

В основу алгоритма расчета параметров модельного спектра в программе HAMILTON положена схема вычислений, изложенная в работе [83]. Основное и возбужденное состояния любого ядра характеризуются известными спином I, дипольным магнитным μ и квадрупольным электрическим eQ моментами, сам мессбауэровский переход – энергией E_γ, мультипольностью L и типом излучения (магнитное ML, электрическое EL или смешанное ML и EL + 1 с известным коэффициентом смешивания мульти-

полей). Взаимодействие мессбауэровского ядра с внешними магнитным и электрическим полями задается величиной и направлением магнитного поля $\boldsymbol{H}_{\text{n}}$, а также тензором ГЭП $\{V_{ij}\}$. Тензор ГЭП описывается главной компонентой тензора eq в системе собственных осей, параметром асимметрии η и тремя углами (α, β, γ), задающими ориентацию тензора относительно выбранной системы координат. Для упрощения вычислений выбирается декартова система координат так, что рассматриваемое ядро находится в начале системы, а магнитное поле $\boldsymbol{H}_{\text{n}}$ направлено вдоль оси Z, при этом направление $\boldsymbol{k}$ падения гамма-квантов задается полярными углами φ и ϑ.

На основании этих данных последовательно для основного и возбужденного состояний рассчитываются собственные значения и собственные вектора гамильтониана комбинированного сверхтонкого взаимодействия в матричном представлении по собственным функциям оператора момента ядра $|Im\rangle$ ($m = -I, -I + 1, ..., I-1, I$). В выбранной системе координат матрица гамильтониана получается пятидиагональной и эрмитовой с матричными элементами [4]:

$$H_{mm} = -H\frac{m}{I}\mu + \frac{e^2qQ}{4I(2I-I)}\cdot\frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1 + \eta\sin^2\beta\cdot\cos 2\gamma)\cdot$$
$$\cdot(3\mathrm{m}^2 - \mathrm{I}(\mathrm{I}+1)), \qquad (5.57)$$

$$H_{mm\pm1} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-I)}\cdot\frac{3}{2}\sin\beta\cdot\left[\cos\beta \mp \frac{\eta}{6}\left((1\pm\cos\beta)\cdot e^{2i\gamma} - (1\mp\cos\beta)\cdot e^{-2i\gamma}\right)\right]\cdot$$
$$\cdot e^{\pm i\alpha}\cdot(2m\pm1)\cdot\left[(I\pm m+1)\cdot(I\mp m)\right]^{1/2}, \qquad (5.58)$$

$$H_{mm\pm2} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-I)}\cdot\frac{3}{4}\left[\sin^2\beta + \frac{\eta}{6}\left((1\pm\cos\beta)^2\cdot e^{2i\gamma} + (1\mp\cos\beta)^2\cdot e^{-2i\gamma}\right)\right]\cdot$$
$$\cdot e^{\pm 2i\alpha}\cdot\left[(I\pm m+2)\cdot(I\pm m+1)\cdot(I\mp m)\cdot(I\mp m-1)\right]^{1/2}. \qquad (5.59)$$

Далее из собственных значений гамильтониана определяются энергии переходов.

Для нахождения относительных интенсивностей переходов вычисляются матричные элементы оператора $H^{k\sigma}$ поглощения гамма-кванта (с поляризацией σ и летящего в направлении $\boldsymbol{k}$) ядром, находящимся в одном из основных состояний $\left|\psi_k^g\right\rangle$ с последующим переходом в одно из возбужденных состояний $\left|\psi_p^e\right\rangle$. При этом относительные интенсивности переходов равны сумме квадратов модулей соответствующих матричных элементов для обеих поляризаций σ. Для чистого излучения

$$I_{kp} = \sum_{\sigma=\pm1} \left| \begin{array}{l} \sum\limits_{m_e=-I_e}^{I_e} \sum\limits_{m_g=-I_g}^{I_g} \left\langle I_e m_e \middle| \psi_p^e \right\rangle \cdot \left\langle I_g m_g \middle| \psi_k^g \right\rangle \cdot \\ \cdot \sqrt{\dfrac{2L+1}{2I_e+1}} \cdot \left\langle I_g m_g LM \middle| I_e m_e \right\rangle \cdot D_{M\sigma}^L(z \to k) \cdot \left\langle I_e \middle| L\pi \middle| I_g \right\rangle \end{array} \right|^2, \quad (5.60)$$

где $M = m_e - m_g$, $\left\langle I_g m_g LM \middle| I_e m_e \right\rangle$ – коэффициенты векторного сложения (см., например, [83]), $D_{M\sigma}^L(z \to k)$ – матрицы конечных вращений собственных функций углового момента [84]. Для смешанного излучения:

$$I_{kp} = \sum_{\sigma=\pm1} \left| \begin{array}{l} \sum\limits_{m_e=-I_e}^{I_e} \sum\limits_{m_g=-I_g}^{I_g} \left\langle I_e m_e \middle| \psi_p^e \right\rangle \cdot \left\langle I_g m_g \middle| \psi_k^g \right\rangle \cdot \sigma \cdot \sqrt{\dfrac{2L+1}{2I_e+1}} \cdot \\ \cdot \left\{ \begin{array}{l} \cdot \left\langle I_g m_g LM \middle| I_e m_e \right\rangle \cdot D_{M\sigma}^L(z \to k) \cdot \left\langle I_e \middle| L\pi \middle| I_g \right\rangle - i \cdot \sqrt{\dfrac{2L+3}{2I_e+1}} \cdot \\ \cdot \left\langle I_g m_g LM+1 \middle| I_e m_e \right\rangle \cdot D_{M\sigma}^{L+1}(z \to k) \cdot \left\langle I_e \middle| EL+1 \middle| I_g \right\rangle \end{array} \right\} \end{array} \right|^2. \quad (5.61)$$

Вычисления в программе относительных интенсивностей переходов для поликристаллических поглотителей осуществляются только для неполяризованного излучения, а также в предположении об отсутствии анизотропии вероятности эффекта Мессбауэра и текстуры в исследуемом образце. В этом случае для чистого излучения:

$$I_{kp} = \left| \left\langle I_e \middle| L\pi \middle| I_g \right\rangle \right|^2 \cdot$$

$$\cdot \left\{ \sum_{m_g=-I_g}^{I_g} \sum_{m_g'=-I_g}^{I_g} \sum_{M=-L}^{L} \left[\begin{array}{l} \left\langle I_e (m_g+M) \middle| \psi_p^e \right\rangle^* \cdot \left\langle I_e (m_g'+M) \middle| \psi_p^e \right\rangle \cdot \\ \cdot \left\langle I_g m_g \middle| \psi_k^g \right\rangle \cdot \left\langle I_g m_g' \middle| \psi_k^g \right\rangle^* \cdot \\ \cdot \left\langle I_g m_g LM \middle| I_e (m_g+M) \right\rangle \cdot \left\langle I_g m_g' LM \middle| I_e (m_g'+M) \right\rangle \end{array} \right] \right\}, \quad (5.62)$$

для смешанного излучения:

$$I_{kp} = \left| \left\langle I_e \middle| ML \middle| I_g \right\rangle \right|^2 \cdot$$

$$\cdot \left\{ \sum_{m_g=-I_g}^{I_g} \sum_{m_g'=-I_g}^{I_g} \sum_{M=-L}^{L} \left[\begin{array}{l} \left\langle I_e (m_g+M) \middle| \psi_p^e \right\rangle^* \cdot \left\langle I_e (m_g'+M) \middle| \psi_p^e \right\rangle \cdot \\ \cdot \left\langle I_g m_g \middle| \psi_k^g \right\rangle \cdot \left\langle I_g m_g' \middle| \psi_k^g \right\rangle^* \cdot \\ \cdot \left\langle I_g m_g LM \middle| I_e (m_g+M) \right\rangle \cdot \left\langle I_g m_g' LM \middle| I_e (m_g'+M) \right\rangle \end{array} \right] \right\} +$$

$$+ \left| \left\langle I_e \middle| EL+1 \middle| I_g \right\rangle \right|^2 \cdot$$

$$\cdot\left\{\sum_{m_g=-I_g}^{I_g}\sum_{m_g'=-I_g}^{I_g}\sum_{M=-L-1}^{L+1}\left[\begin{array}{l}\left\langle I_e(m_g+M)\middle|\psi_p^e\right\rangle^*\cdot\left\langle I_e(m_g'+M)\middle|\psi_p^e\right\rangle\cdot\\ \cdot\left\langle I_g m_g\middle|\psi_k^g\right\rangle\cdot\left\langle I_g m_g'\middle|\psi_k^g\right\rangle^*\cdot\\ \cdot\left\langle I_g m_g(L+1)M\middle|I_e(m_g+M)\right\rangle\cdot\left\langle I_g m_g'(L+1)M\middle|I_e(m_g'+M)\right\rangle\end{array}\right]\right\}$$

. (5.63)

Программа HAMILTON позволяет, используя вычисленные значения энергий и относительных интенсивностей переходов, рассчитать параметры спектра – положения и амплитуды компонент сверхтонкой структуры, и смоделировать спектр. При этом для непосредственного сравнения модельного спектра с экспериментальным спектром предусмотрена возможность автоматического моделирования спектра. Моделирование осуществляется с параметрами калибровки реального спектрометра, а также с наперед заданной статистикой (со статистическим шумом или без шума) и максимальной величиной эффекта.

§8. Сравнительный анализ линейных методов улучшения качества спектра

Линейная модель регистрации спектра и линейные свойства рассматриваемых методов повышения разрешения позволяют не только реализовать эти методы с единых позиций (см. п. V.3), но и провести их сравнительный анализ, опираясь на результаты расчета оперативных характеристик и кривых реставрации, аппаратных функций и функций фильтрации, частотных характеристик и функций парной корреляции шума, а также величин ложного сигнала в преобразованном спектре.

Оперативные характеристики и кривые реставрации. Оперативные характеристики методов "невязки" (A) и (B) (при $\alpha_d = 10^{-5}$), кривые реставрации для методов регуляризации (R) и фильтрации (Q), (G), (F), (T) и (L) представлены на рис.5.10 (расчеты проведены для ширины $\Gamma_K = 0.72$ мм/с аппаратной функции спектрометра K, имея ввиду применение методов к спектру ядер ^{119}Sn в диоксиде олова SnO_2; см. далее). Их вид отражает общую для всех линейных методов тенденцию: чем большего разрешения в спектре удается достигнуть, тем сильнее возрастает в нем шум. В случае методов "невязки" (B) и фильтрации (L) они представляют собой совокупности дискретных точек, каждая из которых соответствует различным целым значениям параметров m и n_L, соответственно. Что касается кривой реставрации для метода фильтрации (T), то ее дискретность (рис. 5.10) при непрерывном изменении параметра метода g_T определяется ступенчатой формой функции фильтрации $D^T(\omega)$ (5.9) при ее дискретном представлении.

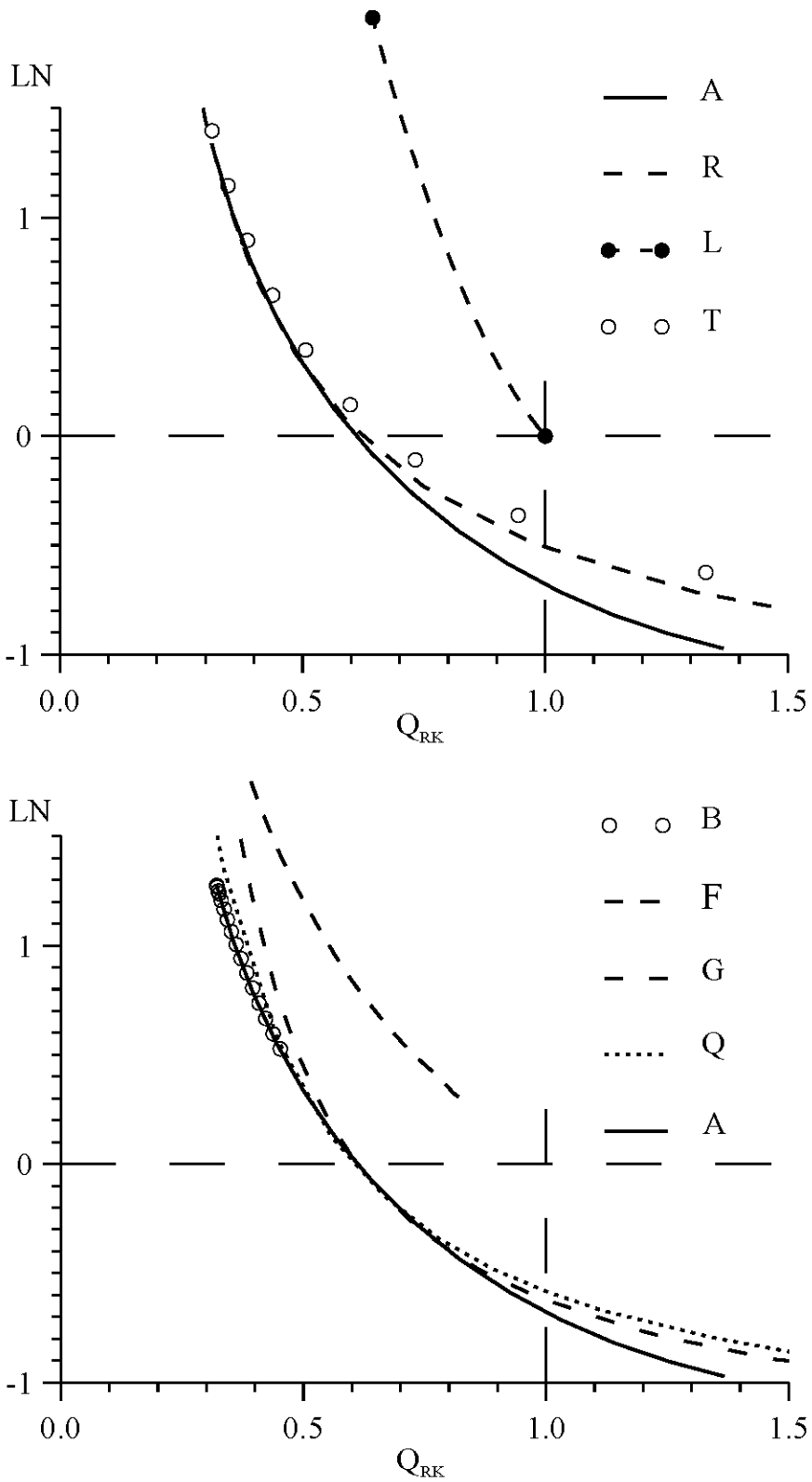

Рис. 5.10. Оперативные характеристики и кривые реставрации линейных методов повышения разрешения в мессбауэровском спектре

Как видно на рис. 5.10, оперативная характеристика для метода "невязки" (A) демонстрирует наибольшую эффективность в повышении разрешения при заданном уровне шума в преобразованном спектре, особенно по сравнению с методами фильтрации (G), (F) и (L).

Для методов "невязки" (B), регуляризации (R) и фильтрации (Q) и (T), как видно на рис. 5.10, оперативная характеристика и кривые реставрации в области малых значений Q_{RK} близки к оперативной характеристике метода "невязки" (A). Однако, с ростом Q_{RK} их ветви расходятся так, что кривые реставрации расположены выше. Это означает, что при одинаковом повышении разрешения в спектре использование методов регуляризации (R) и фильтрации (Q) и (T) приведет к большей величине шума в преобразованном спектре. Для метода фильтрации (G) практически вся кривая реставрации расположена выше оперативной характеристики метода "невязки" (A) и лишь в области $0.6 < Q_{RK} < 0.9$ совпадает с ней.

Для всех методов, за исключением методов фильтрации (F) и (L), имеется возможность варьировать величины LN и Q_{RK} в широких пределах (рис. 5.10), что обеспечивает решение задачи не только повышения разрешения ($Q_{RK} < 1$), но и шумоподавления ($LN < 0$) путем выбора значений параметров метода (т.е. соответствующей точки на оперативной характеристике или кривой реставрации).

Таким образом, наиболее эффективными из рассматриваемых методов повышения разрешения в мессбауэровском спектре согласно оперативным характеристикам и кривым реставрации можно считать методы "невязки" (A) и (B), регуляризации (R) и фильтрации (T) и (Q) с использованием функций $D^{T}(\omega)$ и $D^{Q}(\omega)$, соответственно.

Аппаратные функции и ложный сигнал. Результаты расчета аппаратных функций при значениях параметров, использованных при обработке мессбауэровского спектра ^{119}Sn в SnO_2 (см. далее), приведены на рис. 5.11.

Как видно на рис. 5.11, ширины аппаратных функций $Z_{RK}(\upsilon)$ для всех линейных методов значительно меньше, чем ширина линии реального спектрометра K. Однако, форма аппаратной функции $Z_{RK}(\upsilon)$ существенно отличается от лоренцевской, в частности, наличием осцилляций, которые приводят к появлению ложного сигнала в преобразованном спектре. Наибольший ложный сигнал, судя по виду аппаратных функций, должен наблюдаться для методов регуляризации (R) и фильтрации (T) (ср. с данными табл. 5.2). В случае методов фильтрации (G) и (L) у аппаратной функции отсутствуют осцилляции, а значит и полностью отсутствует ложный сигнал, что является несомненным преимуществом данных методов.

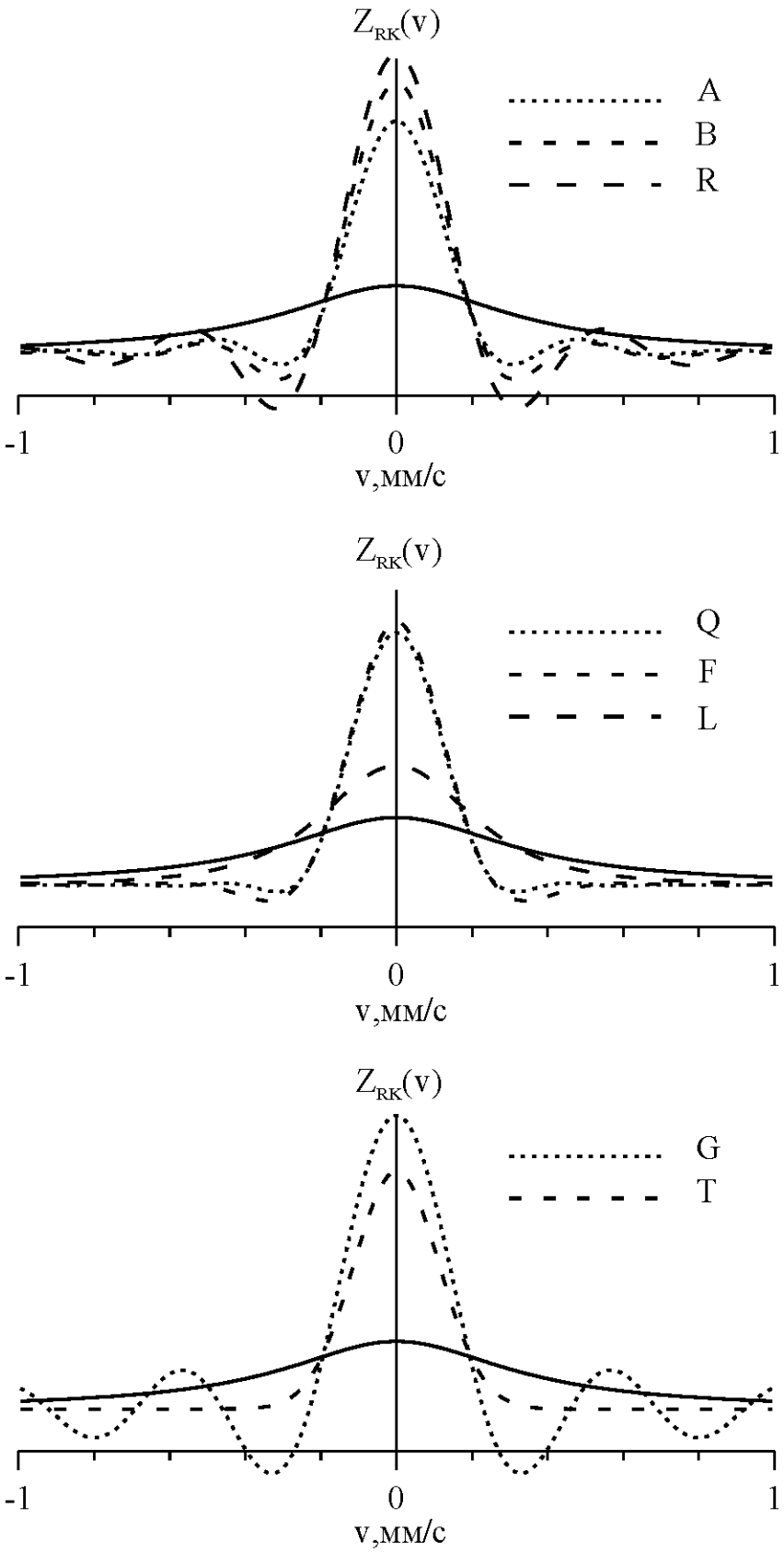

Рис. 5.11. Аппаратные функции $Z_{RK}(\upsilon)$ для линейных методов повышения разрешения в мессбауэровском спектре; сплошной линией приведена аппаратная функция реального спектрометра K

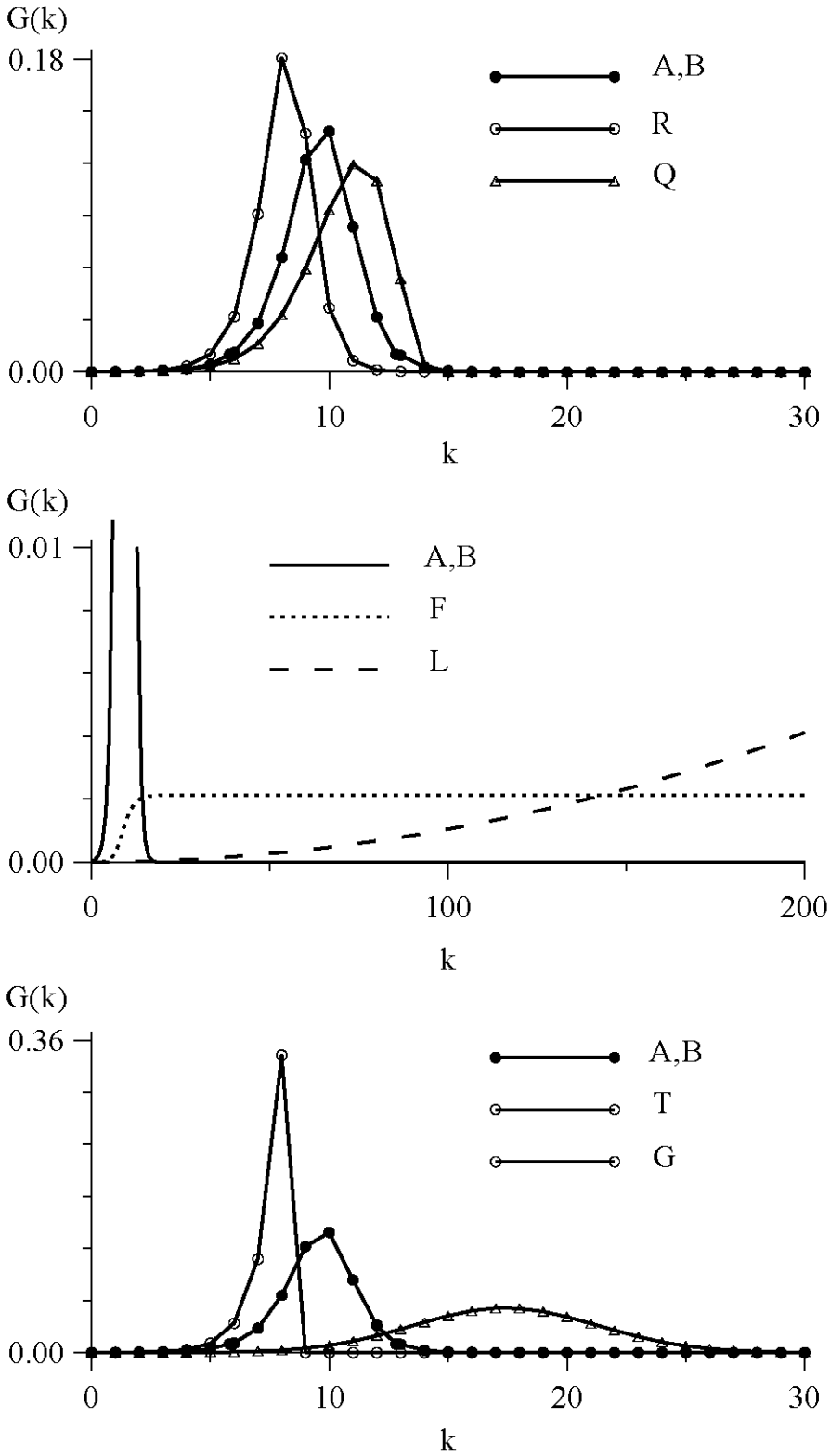

Рис. 5.12. Относительные спектральные интенсивности шума $G(k)$ в преобразованном спектре ($k = \frac{N}{2\pi} \cdot \omega \cdot cal$)

Характеристики шума в преобразованном спектре. На рис. 5.12 изображены спектральные интенсивности шума $G(\omega)$ в дискретном пред-

ставлении $G(k)$ ($k \equiv \frac{N}{2\pi} \cdot \omega \cdot \mathrm{cal}$, где cal – калибровка спектрометра К) для всех рассматриваемых методов.

В случае методов "невязки" (A) и (B), регуляризации (R), фильтрации (Q), (G) и (T) характерно наличие четко выраженного максимума у $G(k)$, а значит и самой интенсивной гармоники шума в спектре ξ'. Для этих методов результаты расчета величины периода $T_{\max}$ такой гармоники дают значения (см. табл. 5.2), сравнимые по величине с шириной линии Γ_{RK}, что является их существенным недостатком, поскольку самая интенсивная гармоника шума, так же как и ложный сигнал $\xi_{\text{лож}}$ (26), может быть принята за особенности сверхтонкой структуры мессбауэровского спектра.

Для метода фильтрации (F) характерно наличие асимптотической ограниченности функции $G(k)$ при больших k, в то время как для метода (L) наблюдается непрерывный рост спектральной интенсивности при увеличении k. Расчеты показывают, что характерный период шума $T_{\max}$ для методов (F) и (L) мал (см. табл. 5.2). Однако, это достоинство метода фильтрации (L) оказывается не существенным из-за сильного возрастания высокочастотных компонент шума в преобразованном спектре (см. рис.5.12).

Другой полезной характеристикой шума $R\nu$ является функция парной корреляции $C(\upsilon)$

$$C(\upsilon) = F^{-1}(G(\omega)). \tag{5.64}$$

Функции парной корреляции $C(\upsilon)$ для всех рассматриваемых методов представлены на рис.5.13. Видно, что наименьшая корреляционная длина $\lambda_{\text{кор}}$ (интервал скорости υ, на котором корреляция уменьшается в e раз), как и период наиболее интенсивной гармоники шума в преобразованном спектре, наблюдается для методов фильтрации (F) и (L) (см. также табл. 5.2). В случае других методов $\lambda_{\text{кор}}$ принимает значения, сравнимые по порядку величины с шириной аппаратной функции.

Таким образом, с точки зрения характеристик шума в преобразованном спектре (малые величины $T_{\max}$ и $\lambda_{\text{кор}}$ при приемлемом значении LN) наиболее оптимальным среди рассматриваемых методов можно считать метод фильтрации (F) с использованием модифицированной функции Ферми-Дирака $D^{\mathrm{F}}(\omega)$ (13).

Функции фильтрации. Согласно работам [70, 71], при решении задач мёссбауэровской спектроскопии функция фильтрации $D(\omega)$ должна удовлетворять следующим основным требованиям.

1. Функция $D(\omega)$ должна быть близка к единице при $|\omega| < \omega_0$ и близка к нулю при $|\omega| > \omega_0$. при этом ω_0 выбирается так, чтобы ей в пространстве доплеровских скоростей v соответствовала "ширина" наиболее "узких" де-

талей в спектре f как правило, сравнимая с естественной шириной мёссбауэровской линии Γ_τ).

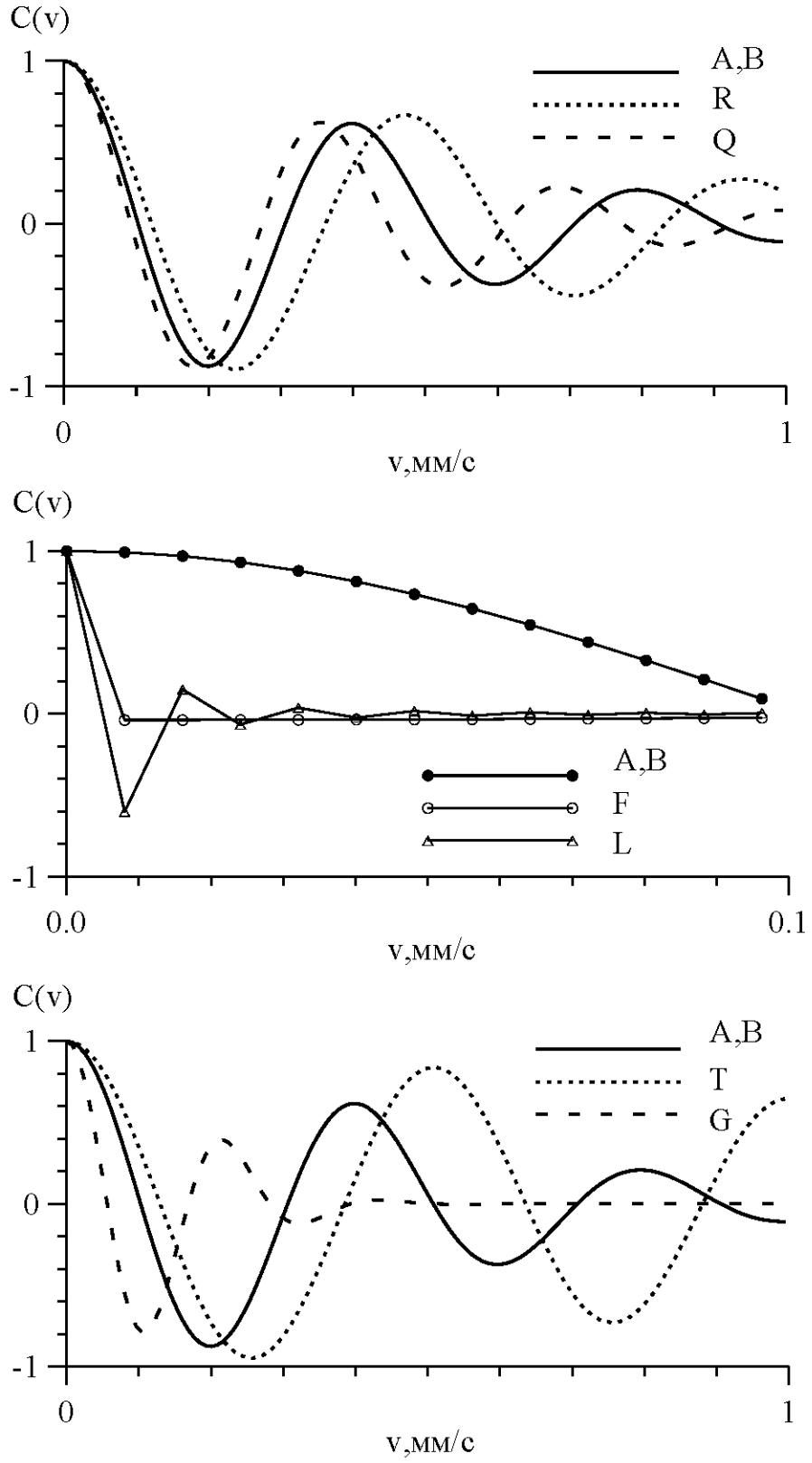

Рис. 5.13. Функции корреляции $C(\upsilon)$ для линейных методов повышения разрешения в мессбауэровском спектре

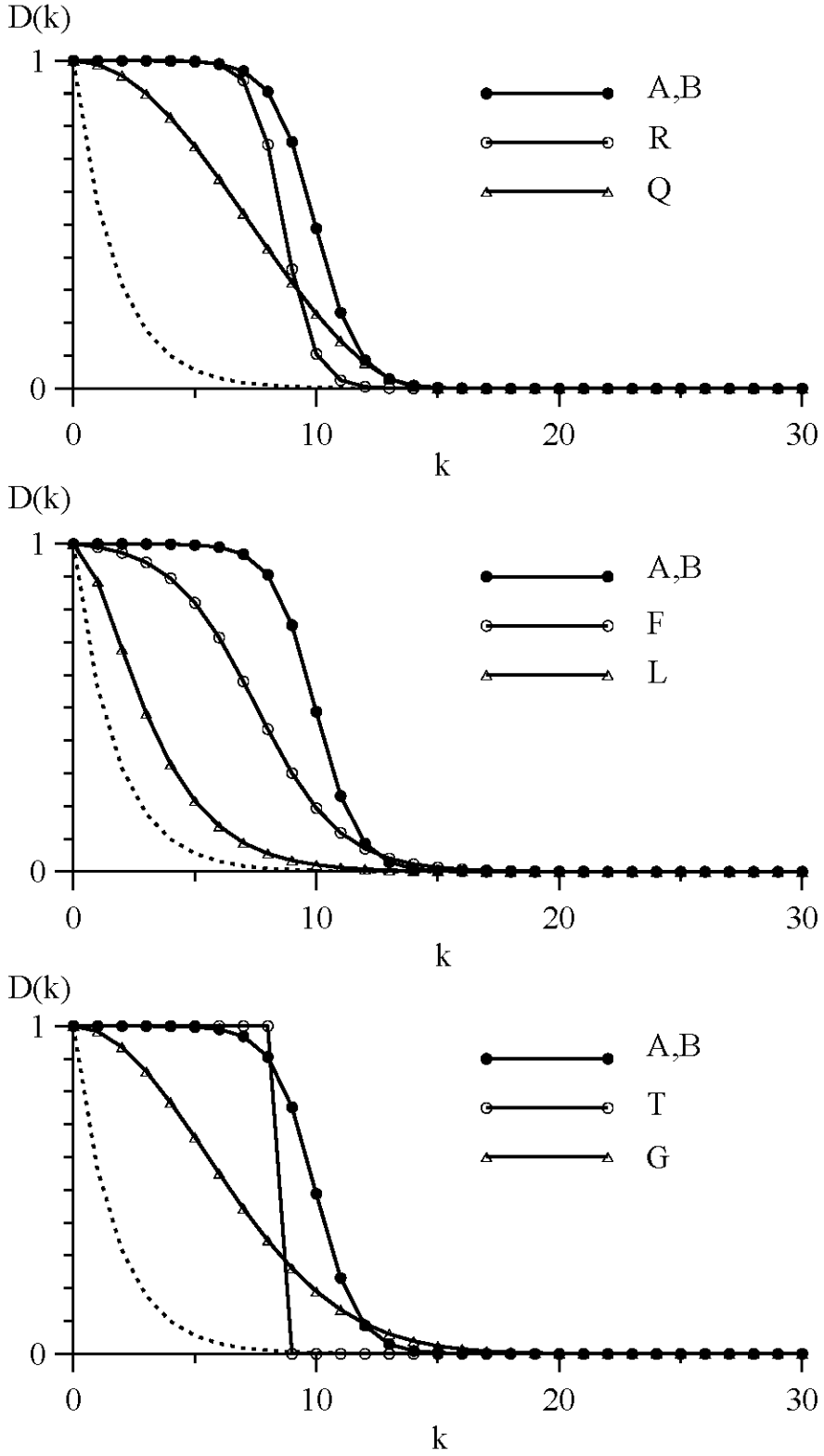

Рис. 5.14. Функции фильтрации $D(k)$ для линейных методов повышения разрешения в мессбауэровском спектре ($k = \frac{N}{2\pi} \cdot \omega \cdot cal$); штрихованной линией приведен Фурье-образ аппаратной функции спектрометра K

2. Функция $\boldsymbol{F}^{-1}(D(\omega))$ не должна быть осциллирующей.

3. Функция $\dfrac{D(\omega)}{\boldsymbol{F}(Z_K)}$ должна быть асимптотически ограниченной при больших ω и не иметь четко выраженных максимумов.

Результаты расчетов функций фильтрации в дискретном представлении $D(k)$, проведенных при тех же значениях параметров методов, что и остальные сравниваемые характеристики, приведены на рис. 5.14. Как видно на рисунке, наименьшую величину ω_0, а значит и частотную область пропускания, имеет функция фильтрации $D^{L}(\omega)$, которой соответствует наименьшая степень разрешения в преобразованном спектре. Функции фильтрации методов "невязки" (A) и (B) имеют, наоборот, наибольшую частотную область пропускания.

Как следует из рис. 5.14, функции фильтрации методов "невязки" (A) и (B), метода регуляризации (R) и метода фильтрации с функцией фильтра (T) лучше других функций отвечают требованию (1).

Поскольку $\boldsymbol{F}^{-1}(D(\omega)) = Z_{RK}$ (ср. с (5.25)), то условие (2) аналогично требованию отсутствия осцилляций у аппаратной функции Z_{RK}, наличие которых приводит к искажению ξ' из-за появления ложного сигнала. Как показано выше, это условие выполняется лишь для методов фильтрации (F) и (L).

Непосредственно из (5.23) и (5.25) следует, что

$$G(\omega) = \left| \frac{D(\omega)}{\boldsymbol{F}(Z_K)} \right|^2 . \qquad (5.65)$$

По этой причине требование (3), сформулированное в [38, 45], – это требование непосредственно к относительной спектральной интенсивности шума $G(\omega)$ в преобразованном спектре, рассмотренной выше, где было показано, что этому требованию удовлетворяет лишь один из рассматриваемых методов – метод фильтрации (F).

Для демонстрации возможностей сравниваемых методов воспользуемся хорошо известным спектром ядер ^{119}Sn в диоксиде олова SnO_2, который представляет собой слабо разрешенный квадрупольный дублет. Исходный экспериментальный спектр был получен на спектрометре, работающем в режиме постоянных ускорений с источником ^{119}Sn в матрице $BaSnO_3$. Калибровка спектрометра составляла $cal = 0.008$ мм/с/канал, число экспериментальных точек в спектре $N = 488$ и число импульсов в канале достигало $8{,}8 \cdot 10^6$.

Расчеты проводились с помощью программы RESOL программного комплекса MSTools, созданного для обработки и анализа мессбауэровских данных [11]. В расчетах использовалась ширина аппаратной функции $\Gamma_K = 0.72$ мм/с, которая принималась равной сумме ширины линии излучения источника ($\cong 0.40$ мм/с) и естественной ширины линии ($\Gamma_\tau = 0.32$ мм/с

[17]). С помощью оперативных характеристик и кривых реставрации значения параметров методов подбирались так, чтобы качества Q_{RK} (а значит и ширины Γ_{RK}) были близкими по значению для всех методов. Дискретное Фурье-преобразование осуществлялось с помощью известных алгоритмов БПФ, при этом представление реального числа в компьютере составляло 19–20 десятичных разрядов с диапазоном изменения от $3.4 \cdot 10^{-4932}$ до $1.1 \cdot 10^{+4932}$. Условия и результаты обработки спектра представлены в табл. 5.2 и на рис. 5.15-5.10.

Табл. 5.2. Величины параметров, характеризующих результат повышения разрешения в спектре ядер ^{119}Sn в SnO_2

Метод	Параметры метода*)	Γ_{RK} мм/с	σ %	$\xi_{лож}$ мм/с	T_{max} мм/с	$\lambda_{кор}$ мм/с
фильтрации (Q)	$g_Q = 0.267$	0.27	0.4	0.7	0.36	0.54
- / - (G)	$g_G = 0.606$	0.27	1.0	0.0	0.23	0.23
- / - (F)	$g_F = 0.521$	0.27	2.5	1.8	0.02	0.01
- / - (T)	$g_T = 0.435$	0.28	0.3	6.9	0.49	1.54
- / - (L)	$n_L = 2$	0.46	2.7	0.0	0.02	0.01
регуляризации (R)	$\alpha_R = 0.295$ $n = 2$	0.27	0.3	5.8	0.49	0.75
"невязки" (A)	$Q_A = 0.144$ $\alpha_d = 10^{-5}$	0.27	0.3	1.5	0.39	0.61
- / - (B)	$m = 17$ $\alpha_d = 10$	0.27	0.3	2.7	0.44	0.63

*) параметры g_Q, g_G, g_F и g_T даны в мм/с.

Как видно на рис.5.15, результаты обработки спектра ξ методами "невязки" (A) и (B) практически совпадают. Для этих методов можно отметить сравнительно малую величину шума $R\nu$ и приемлемую величину ложного сигнала $\xi_{лож}$ (см. табл. 5.2). При этом существенным недостатком методов "невязки" является то, что период шума T_{max} в преобразованном спектре ξ' и корреляционная длина $\lambda_{кор}$ сравнимы по величине с шириной Γ_{RK} аппаратной функции Z_{RK} и поэтому коррелированный шум в преобразованном спектре может быть принят за полезный сигнал.

Результаты обработки спектра методами регуляризации (R) и фильтрации (Q) (рис.5.15) имеют много общего со случаем метода "невязки": внешний вид преобразованного спектра, близкие значения амплитуды шума при близких значениях Γ_{RK} (табл. 5.2). Вместе с тем, для метода регуляризации можно отметить один важный недостаток – большую величину ложного сигнала, который затрудняет интерпретацию результата преобразования.

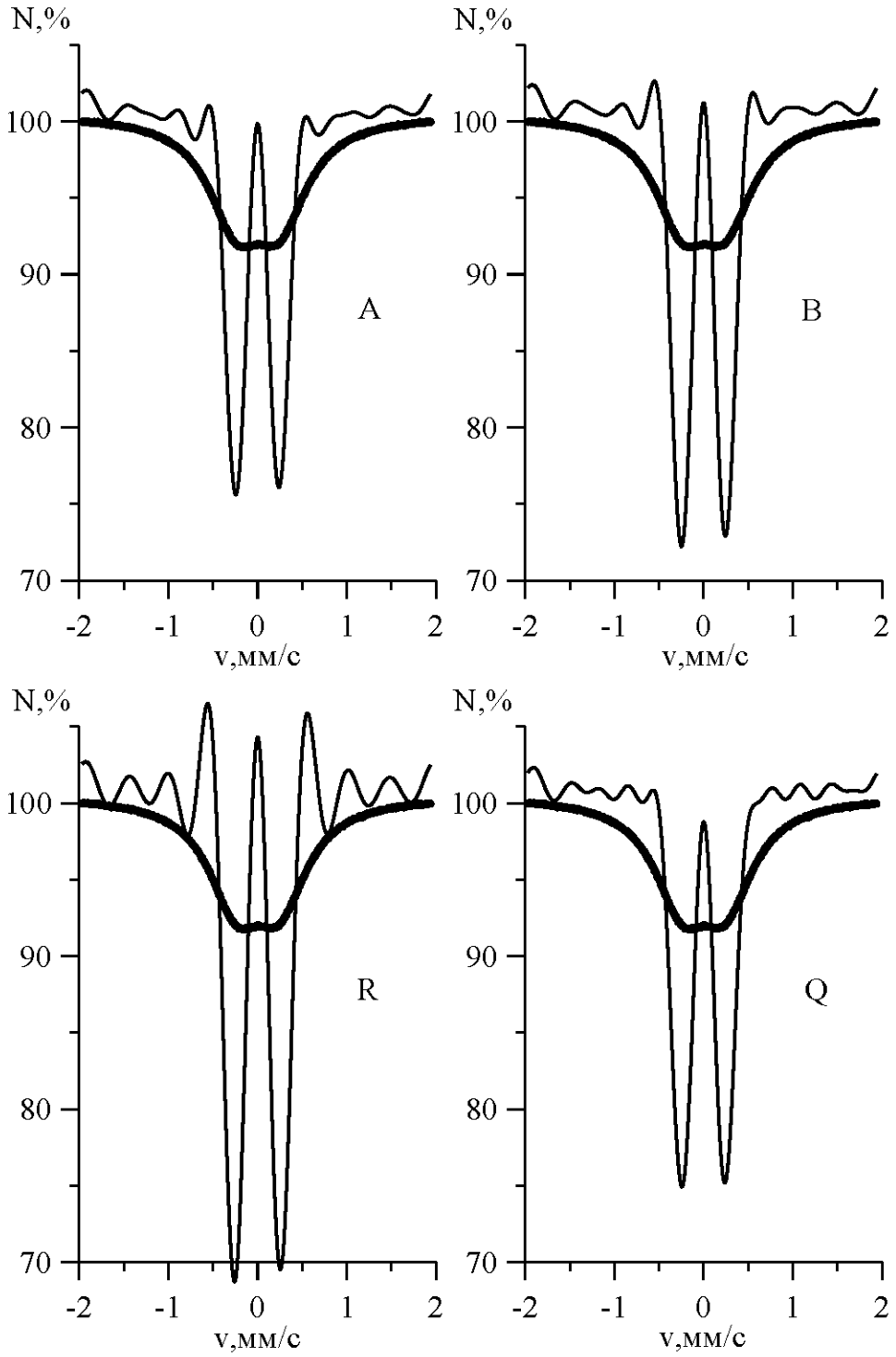

Рис. 5.15. Экспериментальный мессбауэровский спектр ядер ^{119}Sn в диоксиде олова SnO_2 и результаты его обработки методами "невязки" (A) и (B), регуляризации (R) и фильтрации (Q) с функцией фильтра $D^{Q}(\omega)$

Результаты обработки спектра методами фильтрации (F) и (L) (см. рис. 5.16 и табл. 5.2) имеют ряд существенных отличий. Преимуществом этих двух методов является наличие малого периода T_{max} наиболее интенсивной гармоники шума в спектре ξ' и величины корреляционной длины $\lambda_{кор}$, а для метода (L) еще и полное отсутствие ложного сигнала $\xi_{лож}$ (табл. 5.2).

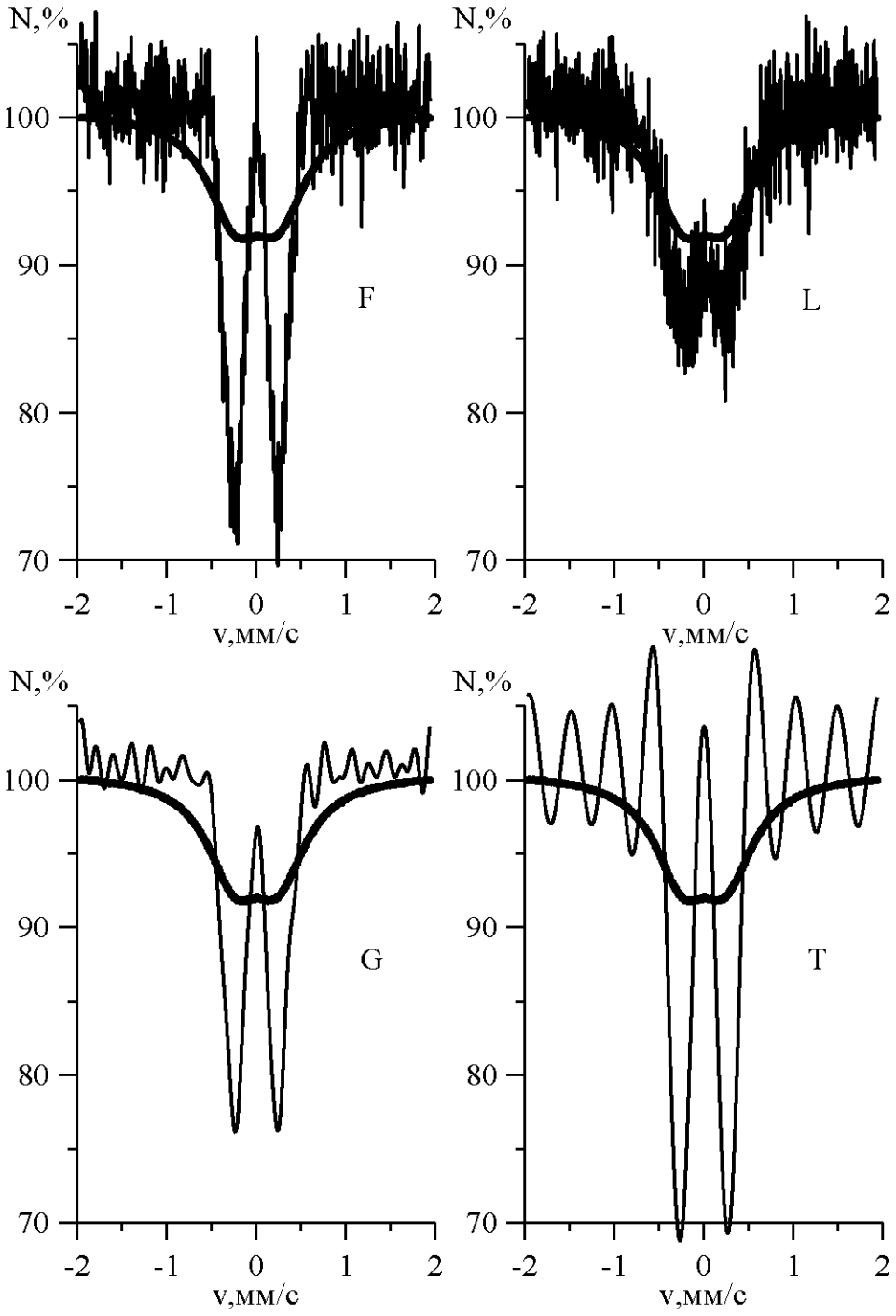

Рис. 5.16. Экспериментальный мессбауэровский спектр ядер ^{119}Sn в диоксиде олова SnO_2 и результаты его обработки методами фильтрации (F), (L), (G) и (T) с функциями фильтра $D^F(\omega)$, $D^L(\omega)$, $D^G(\omega)$ и $D^T(\omega)$, соответственно

При близких значениях Γ_{RK} шум в преобразованном методом (F) спектре заметно больше по сравнению с методом "невязки" при примерно той же величине ложного сигнала. Применение метода фильтрации (L) даже при существенно меньшей степени разрешения, когда параметр метода $n_L = 2$, приводит к такой же большой амплитуде шума в спектре ξ', как и в случае метода фильтрации (F) (см. табл. 5.2).

При больших значениях параметра метода n_L можно добиться большего разрешения в спектре, однако, при этом произойдет неприемлемо резкое возрастание интенсивности шума, что фактически исключает практическое использование этого метода.

При использовании метода фильтрации (G) в преобразованном спектре (рис. 5.16) также отсутствует ложный сигнал $\xi_{лож}$ (табл. 5.2) и разброс точек в спектре ξ' определяется только коррелированным шумом с периодом T_{max} и корреляционной длиной $\lambda_{кор}$ несколько меньшими, чем Γ_{RK}. В случае метода фильтрации (T) наблюдается весьма значительный ложный сигнал $\xi_{лож}$, что делает мало привлекательным применение этого метода.

Основные результаты проведенного с единых позиций сравнительного анализа различных линейных методов повышения разрешения в мессбауэровском спектре сведены воедино в табл. 5.3, что позволяет более наглядно продемонстрировать отличительные особенности каждого из них.

Табл. 5.3. Сравнение основных характеристик линейных методов повышения разрешения.

Метод	Операт. характ.	Эффект. повыш. разреш.	Возможн. шумо-подавл.	$\xi_{лож}$	T_{max}	$\lambda_{кор}$
Фильтр. (Q)	–*)	+	±	±	–	–
Фильтр. (G)	–*)	–	±	+	–	–
Фильтр. (F)	–*)	–	–	±	+	+
Фильтр. (T)	–*)	±	±	–	–	–
Фильтр. (L)	–*)	–	–	+	+	+
Регуляр. (R)	–*)	+	±	–	–	–
"Невязки" (A)	+	+	+	±	–	–
"Невязки" (B)	+	+	+	±	–	–

*) введена в рассмотрение и рассчитана нами.

В качестве основных характеристик линейных методов повышения разрешения в табл. 5.3 приведены следующие: наличие оперативной характеристики или кривой реставрации, эффективность повышения разрешения, характеризуемая качеством спектрометра RK при фиксируемом

уровне шума в преобразованном спектре, возможность шумоподавления в спектре, малая величина ложного сигнала $\xi_{лож}$, малые значения периода наиболее интенсивной гармоники шума T_{max} и корреляционной длины $\lambda_{кор}$. В табл. 5.3 соответствующее преимущество данного метода перед остальными отмечено значком (+), недостаток – значком (–).

Как следует из табл. 5.3, ни один из рассмотренных нами методов, не обладает всеми положительными характеристиками. Однако можно указать совокупность методов, которые при совместном использовании оптимально дополняют друг друга. Для решения задачи повышения разрешения в мессбауэровском спектре такими методами являются методы "невязки", фильтрации (Q) и (F) с функциями фильтрации $D^Q(\omega)$ и $D^F(\omega)$, соответственно. Если методы "невязки" и фильтрации (Q) обладают широкой областью наиболее эффективного повышения разрешения (и шумоподавления) при наличии приемлемой величины ложного сигнала $\xi_{лож}$, то для метода (F) характерны малые значения корреляционной длины $\lambda_{кор}$ и периода T_{max} наиболее интенсивной гармоники шума в преобразованном спектре. Поэтому, при решении задачи повышения разрешения в мёссбауэровской спектроскопии наиболее эффективно одновременное применение взаимно дополняющих друг друга метода "невязки" и методов фильтрации, использующих в качестве функции фильтрации квадрат косинуса и модифицированную функцию Ферми-Дирака с последующим сравнением полученных результатов.

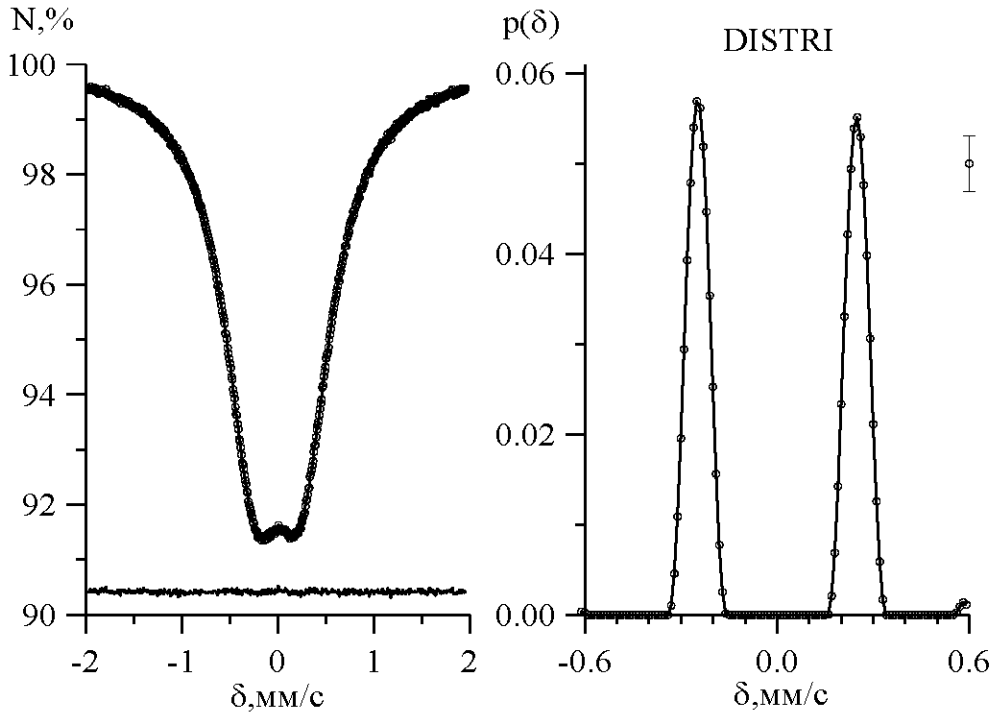

Рис. 5.17. Результат восстановления функции распределения одиночной резонансной линии для спектра ядер ^{119}Sn в диоксиде олова SnO_2

Для сравнения приведем результат восстановления функции распределения сдвига одиночной резонансной линии с целью повышения разрешения (см. п. V.5) для того же спектра ядер ^{119}Sn в диоксиде олова SnO_2 с помощью программы DISTRI (см. рис. 5.17). Как видим, нелинейный метод восстановления функции распределения сдвига не менее эффективен линейных методов повышения качества мессбауэровских спектров и в ряде случаев оказывается предпочтительней.

Отметим, что для других спектроскопических методов также возможно проведение сравнительного анализа различных линейных методов повышения разрешения в рамках единого подхода, основанного на формализмах методов "невязки" и фильтрации. Для этого необходимо по возможности более точно и физически более обоснованно использовать соответствующую аппаратную функцию прибора K, описывающего реальный процесс регистрации спектроскопической информации. Немаловажным при этом является и предположение о характере шума в исходном экспериментальном спектре - он должен быть некоррелированным, "белым", и практически не зависящим от самого сигнала. Для мессбауэровского спектра, полученного в обычно используемой геометрии поглощения, при достаточно тонком образце (см. п. II.3) такое предположение является хорошо обоснованным.

§9. Расчет решеточных сумм и оценка вкладов в сверхтонкие параметры спектра (LATTICE)

В результате обработки мессбауэровских спектров, как правило, получается количественная информация об исследуемом объекте. Количественная информация заключена в параметрах, получаемых в результате обработки спектров, и их зависимостях от внешних условий (температуры, давления, напряженности поля, концентрации, времени и т.д.). Для правильной и содержательной физической интерпретации экспериментальных спектров и результатов их обработки необходимо в рамках выбранных модельных представлений знать, с одной стороны, о взаимосвязи значений этих параметров с конкретными свойствами объекта, а с другой, об изменении этих свойств с изменением внешних условий. В связи с этим возникает необходимость расчета параметров и обработки различных их зависимостей. С этой целью в комплексе программ MSTools предусмотрены программы LATTICE, DYNAMICS, FIELD, KINETIC и SCAN.

Программа LATTICE предназначена для расчета решеточных сумм и компонент тензора ГЭП, а также оценки решеточного вклада в квадрупольное смещение компонент спектра и дипольного вклада в сверхтонкое магнитное поле, как для регулярной решетки, так и для кластерных образований;

В случае неоднородного электрического поля в области расположения ядра возникает сверхтонкое электрическое квадрупольное взаимодействие, приводящее к квадрупольному смещению ε компонент спектра (см. п. IV.5). Наряду с квадрупольным моментом ядра eQ это смещение определяется тензором ГЭП – ориентацией осей, в которых диаганализуется тензор градиента электрического поля $\varphi_{\alpha\beta}$, а также главной компонентой тензора $eq \equiv \varphi_{zz}$ и параметром асимметрии $\eta \equiv \dfrac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}}$.

В общем случае в твердых телах ГЭП в области расположения ядра создается локализованными зарядами ионных остовов окружающих атомов (решеточный вклад), валентными электронами мёссбауэровского атома и поляризованными электронами проводимости. Для решеточного вклада, как показано в п. IV.6.А, тензор градиента электрического поля $\varphi_{\alpha\beta}^{\mathrm{lat}}$ с учетом эффекта антиэкранирования Штернхеймера (подробнее об этом см. п. IV.6.Г) можно представить в виде:

$$(1-\gamma_\infty)\varphi_{\alpha\beta}^{\mathrm{lat}} = (1-\gamma_\infty)\sum_t q^t \cdot S_{\alpha\beta}^t . \qquad (5.66)$$

Здесь $S^t{}_{\alpha\beta} \equiv D^t{}_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} D^t$ – матрица решеточных сумм, а $D^t \equiv \sum_{i(t)} \dfrac{1}{(r^i)^3}$; $D_{\alpha\beta}^t = D_{\beta\alpha}^t \equiv 3\sum_{i(t)} \dfrac{x_\alpha^i x_\beta^i}{(r^i)^5}$ – решеточные суммы. Здесь q^t – заряд атома t-го типа; $i(t)$ – индекс суммирования по всем позициям атомов t-го типа.

Одним из заметных вкладов в сверхтонкое магнитное поле $\boldsymbol{H}_{\mathrm{n}}$ (см. п. IV.8) является вклад $\boldsymbol{H}_{\mathrm{dip}}$ от диполь-дипольного взаимодействия ядра с его окружением, который равен сумме полей, создаваемых локализованными моментами $\boldsymbol{\mu}_k$ окружающих атомов:

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{dip}} = \sum_k \left(3\boldsymbol{r}_k \frac{(\boldsymbol{\mu}_k \boldsymbol{r}_k)}{r_k^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}_k}{r_k^3} \right). \qquad (5.67)$$

В случае коллинеарной магнитной структуры исследуемого образца этот вклад можно также записать (см. п. IV.8.Д), используя матрицу решеточных сумм:

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{dip}} = \sum_t \boldsymbol{S}^t \cdot \boldsymbol{\mu}^t . \qquad (5.68)$$

Как видим, для вычисления решеточного вклада в квадрупольное смещение ε и диполь-дипольного вклада в эффективное магнитное поле $\boldsymbol{H}_{\mathrm{n}}$ в кристалле можно использовать один и тот же формализм, основанный на решеточных суммах.

В программе LATTICE после задания позиций атомов в элементарной ячейке и указания места расположения мессбауэровского ядра (точки

наблюдения) происходит автоматическое размножение атомов (до 5000 атомов одного сорта) по позициям структуры в соответствии с элементами симметрии. Далее происходит сортировка атомов окружения ядра по координационным сферам и вычисление решеточных сумм. В программе предусмотрен табличный и графический контроль над сходимостью вкладов в решеточные суммы при увеличении числа координационных сфер. При оценке величины квадрупольного смещения рассчитываются компоненты тензора ГЭП, методом вращения находятся его главные оси и главные компоненты, вычисляется параметр асимметрии.

Результаты оценок квадрупольного смещения ε_{lat} и дипольного вклада $\boldsymbol{H}_{dip}$ приводятся в форме, удобной для сравнения с экспериментальными данными.

Попытки сопоставления расчетных значений тензора ГЭП с экспериментально наблюдаемыми квадрупольными смещениями компонент мессбауэровского спектра ε наталкивается обычно на существенное препятствие – значительный разброс приводимых в литературе и используемых на практике значений квадрупольного момента ядра Q в возбужденном состоянии. Значение Q не поддается простому и надежному определению в первую очередь из-за малого времени жизни ядра в этом состоянии ($\sim 10^{-7}$ с, см. п. I.1.A). На основе критического рассмотрения имеющихся литературных и оригинальных данных (по ε и ГЭП) нам удалось осуществить разумный выбор величины Q для ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии (Q = 0.13–0.15 б [49]), отвечающей определенным требованиям – в первую очередь независимости и точности методов получения информации о Q, ε и ГЭП. Для ядер ^{119}Sn обычно используют значение Q = –0.109 б [51].

Наряду с примером расчета решеточных сумм для соединений типа RFe_2, приведенным в п. IV.6.A, приведем результат расчета для случая кристаллографически неэквивалентных позиций 8(c) и 12(d) в структуре сплава β-$Mn_{20-x}Fe_x$. На рис. 5.18 представлены для позиций 8(c) и 12(d) решеточные суммы D_{xy} отдельно по атомам в позициях 8(c) и 12(d), находящимся внутри сферы, в зависимости от радиуса r этой сферы. Обратим внимание на то, что суммы D(8(c)) и D(12(d)) по величине одного порядка и разных знаков для обеих позиций. Это означает, что относительно малые изменения этих сумм могут привести к заметным изменениям тензора градиента электрического поля. Следовательно, для его расчета необходимо использовать уточненные значения координат атомов и учитывать десятки координационных сфер.

В случае сплава β-$Mn_{20-x}Fe_x$ были использованы (см. подробнее об этом [11]) уточненные значения внутренних параметров структуры и учтены все атомы, находящиеся внутри сферы радиуса 29Å (более 200 координационных сфер), что, как видим на рис. 5.18, достаточно для расчета ре-

шеточного вклада с точностью до нескольких процентов. Результаты расчета квадрупольных смещений a_{lat} для обеих неэквивалентных позиций в структуре по формуле (4.81) хорошо коррелируют с экспериментальными данными, что позволило провести кристаллохимическую идентификацию наблюдаемых парциальных спектров ядер ^{57}Fe в этих сплавах.

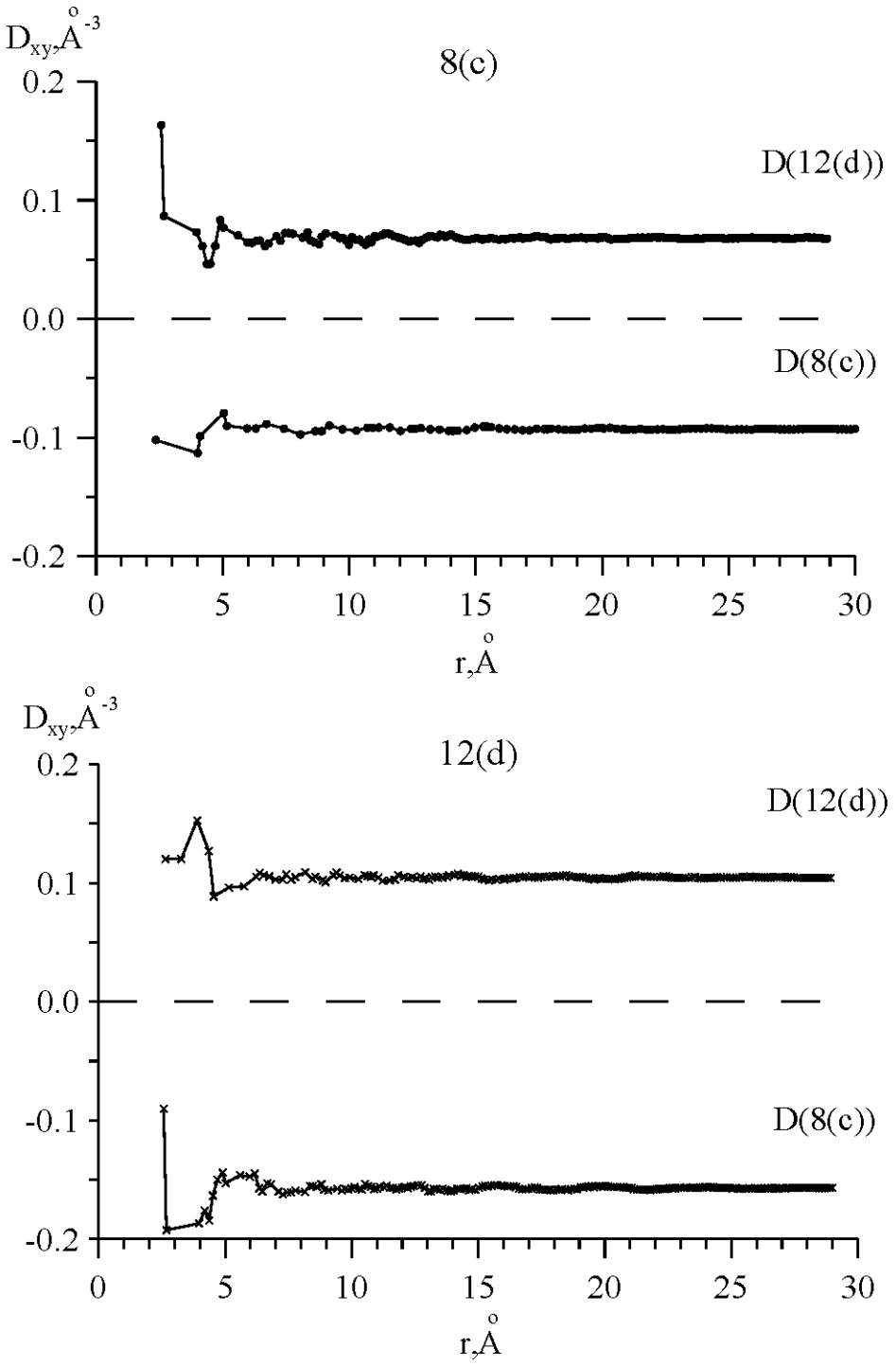

Рис. 5.18. Решеточные суммы D_{xy} для позиций 8(c) (•) и 12(d) (×) отдельно по атомам в позициях 8(c) и 12(d), находящимся внутри сферы радиуса r

§10. Обработка температурных, полевых и временных зависимостей параметров спектра

10.1. Температурные зависимости площади и сдвига мессбауэровской линии (DYNAMICS)

Вероятность эффекта Мессбауэра f и температурный сдвиг мессбауэровской линии δ_T определяются динамическими свойствами ядра – его колебательным спектром $g(\omega)$ (см. п. III.2 и III.3). Если рассмотреть эффект Мессбауэра в традиционных предположениях (существенно нерелятивистский случай, размеры ядра много меньше длины волны фотона, процесс поглощения гамма-квантов не сопровождается изменением состояния электронной системы, внутриядерные силы намного больше сил межатомного взаимодействия и локализованы внутри ядра, гармонические колебания атомов в кристалле), то (см., п. I.1.Д):

$$f^{\gamma} = e^{-2W^{\gamma}},\ 2W^{\gamma} = \frac{E_{\gamma}^{2}}{2mc^{2}}\sum_{j}(\boldsymbol{\gamma}\cdot\boldsymbol{j})^{2}\int_{0}^{\infty}\frac{g^{j}(\omega)}{\hbar\omega}\operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}\omega, \tag{5.75}$$

$$\delta_{T} = -\frac{3}{4mc}\int_{0}^{\infty}g(\omega)\hbar\omega\operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}\omega. \tag{5.76}$$

Здесь $\boldsymbol{\gamma}$ – единичный вектор в направлении пролета гамма-кванта; E_{γ} – энергия гамма-кванта; m – масса атома; c – скорость света; $\boldsymbol{j}$ – единичный вектор вдоль главной кристаллографической оси; $g^{j}(\omega)$– спектральная плотность квадрата смещения мессбауэровского ядра (колебательный спектр ядра) вдоль направления $\boldsymbol{j}$; $g(\omega)$ – колебательный спектр ядра, усредненный по всем направлениям в кристалле:

$$g(\omega) = \frac{1}{3}\sum_{j}g^{j}(\omega). \tag{5.77}$$

В случае, когда колебательный спектр $g^{j}(\omega)$ локализован в области низких частот (акустические колебания), он может быть представлен в однопараметрическом виде (дебаевское приближение) (см. п. 5.1 в Главе III):

$$g^{j}(\omega) = 3\cdot\frac{\omega^{2}}{\left(\Omega_{\mathrm{D}}^{j}\right)^{3}}, \tag{5.78}$$

где Ω_{D}^{j} – эффективная дебаевская частота, характеризующая колебания атома в направлении $\boldsymbol{j}$. Усреднение по всем направлениям в кристалле

$$\frac{1}{\left(\Omega_{\mathrm{D}}\right)^{3}} = \frac{1}{3}\sum_{j}\frac{1}{\left(\Omega_{\mathrm{D}}^{j}\right)^{3}} \tag{5.79}$$

дает дебаевскую частоту Ω_{D}, характеризующую колебания атома по всем направлениям.

Для описания колебательных спектров атома удобно ввести в рассмотрение так называемые температуры Дебая $\vartheta_{\mathrm{D}}^{j}$ и ϑ_{D}, в соответствии с соотношениями

$$k_{\mathrm{B}}\vartheta_{\mathrm{D}}^{j} = \hbar\Omega_{\mathrm{D}}^{j} \text{ и } k_{\mathrm{B}}\vartheta_{\mathrm{D}} = \hbar\Omega_{\mathrm{D}}. \tag{5.80}$$

В случае преимущественной локализации колебательного спектра $g^{j}(\omega)$ в узкой полосе частот (локальные частоты, возникающие, как правило, в области высоких частот – оптические частоты; обычно характерны для легких атомов в элементарной ячейке) он может быть представлен в виде (Эйнштейновское приближение):

$$g^{j}(\omega) = \delta(\omega - \Omega_{\mathrm{E}}^{j}), \tag{5.81}$$

где Ω_{E}^{j} – эффективная Эйнштейновская частота, характеризующая колебания атома в направлении $\boldsymbol{j}$.

Усреднение колебательного спектра по всем направлениям в кристалле не приводит к соотношениям, аналогичным случаю дебаевского приближения так, как любое из этих усреднений приводит к спектру, который уже не описывается в эйнштейновском приближении.

Для достаточно тонкого поглотителя (см., II.3) площадь спектра S пропорциональна вероятности эффекта f, поэтому для площади S в рассматриваемых приближениях можно записать:

$$S(T;c,\vartheta_{\mathrm{D}},\vartheta_{\mathrm{E}}) = S_0 f(T;c,\vartheta_{\mathrm{D}},\vartheta_{E}) = S_0 e^{-2W(T;c,\vartheta_{\mathrm{D}},\vartheta_{\mathrm{E}})}, \tag{5.82}$$

$$2W(T;c,\vartheta_{\mathrm{D}},\vartheta_{\mathrm{E}}) = c\cdot 2W(T;\vartheta_{\mathrm{D}}) + (1-c)\cdot 2W(T;\vartheta_{\mathrm{E}}), \tag{5.83}$$

$$2W(T;\vartheta_{\mathrm{D}}) = \frac{E_{\gamma}^{2}}{2mc^{2}}\cdot\frac{3}{k_{\mathrm{B}}\vartheta_{\mathrm{D}}}\int_{0}^{1} x\cdot\mathrm{cth}\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{D}}}{2T}x\right)\mathrm{d}x, \tag{5.84}$$

$$2W(T;\vartheta_{\mathrm{E}}) = \frac{E_{\gamma}^{2}}{2mc^{2}}\cdot\frac{1}{k_{\mathrm{B}}\vartheta_{\mathrm{E}}}\mathrm{cth}\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{E}}}{2T}\right). \tag{5.85}$$

Здесь c – "доля" колебательного спектра, описываемая в дебаевском приближении, а $(1-c)$ – оставшаяся "доля" колебательного спектра, описываемая в эйнштейновском приближении. Если учесть, как правило, линейную зависимость изомерного сдвига δ_{I} от температуры, то сдвиг мессбауэровской линии δ в этом случае записывается в виде:

$$\begin{aligned}\delta(T;c,\vartheta_{\mathrm{D}},\vartheta_{E}) &= \delta_{\mathrm{I}}(T;\delta_0,\alpha) + \delta_{\mathrm{T}}(T;c,\vartheta_{\mathrm{D}},\vartheta_{E}) = \\ &= \delta_0 + \alpha\cdot T + c\cdot\delta_{\mathrm{T}}(T;\vartheta_{\mathrm{D}}) + (1-c)\cdot\delta_{\mathrm{T}}(T;\vartheta_{\mathrm{E}}),\end{aligned} \tag{5.86}$$

$$\delta_{\mathrm{T}}(T;\vartheta_{\mathrm{D}}) = -\frac{9k_{\mathrm{B}}\vartheta_{\mathrm{D}}}{4mc}\int_{0}^{1} x^{3}\cdot\mathrm{cth}\left(\frac{\vartheta_{D}}{2T}x\right)\mathrm{d}x, \tag{5.87}$$

$$\delta_{\mathrm{T}}(T;\vartheta_{\mathrm{E}}) = -\frac{3k_{\mathrm{B}}\vartheta_{\mathrm{E}}}{4mc}\mathrm{cth}\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{E}}}{2T}\right). \tag{5.88}$$

В программе DYNAMICS в выбранном интервале температур по температурной зависимости площади спектра $S(T)$ и температурного сдви-

га линии $\delta_T(T)$ определяются оптимальные значения дебаевской и (или) эйнштейновской температуры в рамках МНК с помощью модифицированного метода линеаризации (см. п. V.4).

10.2. Температурные и полевые зависимости сверхтонкого поля (FIELD)

В составе комплекса программ MSTools программа FIELD предназначена для обработки температурных и полевых зависимостей величины сверхтонкого магнитного поля H_n в области расположения ядра, которое, как предполагается, пропорционально среднему значению локализованного магнитного момента мессбауэровского атома. Обработка этих зависимостей может быть проведена в рамках теории подобия [85], теории спиновых волн [86] и модели эффективного молекулярного поля [87].

Для описания поведения величины сверхтонкого поля H_n с изменением температуры T в отсутствии внешнего магнитного поля H и внешнего магнитного поля H в температурной области вблизи магнитного фазового перехода в программе FIELD предусмотрены соотношения, вытекающие из статической теории подобия (теории "скейлинга") [85]:

$$H_n(T) = H_0 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\beta}, \tag{5.89}$$

$$H_n(H) = c \cdot H^{\frac{1}{\delta}} + k \cdot H\,. \tag{5.90}$$

Здесь T_C – температура магнитного упорядочения, β и δ – критические индексы (показатели), c, k и H_0 – постоянные величины, не зависящие от поля H и температуры T, соответственно.

Для описания температурной зависимости сверхтонкого поля H_n при низких температурах в программе FIELD предусмотрено использование соотношений из теории спиновых волн [86]. Существование спиновых волн в магнетике обусловлено обменным взаимодействием, благодаря которому флуктуация намагниченности (нарушение магнитного порядка) не локализуется, а распространяется по телу в виде волны. Чем ниже температура, тем меньше взаимодействие спиновых волн друг с другом, что позволяет применить к системе спиновых волн теорию почти идеального Бозе-газа. С повышением температуры число спиновых волн возрастает и при высоких температурах взаимодействие между спиновыми волнами делается столь большим, что неопределенность в энергии спиновой волны становится порядка самой энергии, и понятие отдельной волны теряет смысл. Практически теорией спиновых волн можно пользоваться при $1\ \mathrm{K} \ll T \leq 1/4\ T_C$. Для описания температурной зависимости сверхтонкого поля в рамках теории спиновых волн в программе FIELD нами использовано выражение [86]

$$H_{\text{п}}(T) = H_0 \cdot \left[1 - A \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{C}}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{D}{T}} \right], \tag{5.91}$$

где подлежат поиску оптимальных значений наряду с T_{C} не зависящие от температуры T параметры – H_0 , A и D. При этом параметр D пропорционален сумме поля магнитной анизотропии и внешнего магнитного поля [86].

Одной из упрощающих моделей при описании магнитных систем является модель эффективного молекулярного поля Вейсса, в которой поведение всей магнитной системы моделируется поведением одного спина, находящегося в некотором эффективном внешнем магнитном (молекулярном) поле [87]. Если предположить, что для ферромагнетика эффективное магнитное поле пропорционально среднему магнитному моменту кристалла (атома), то можно записать

$$H_{\text{п}}(T,H) = H_{\text{B}}(T,H;S,H_0,T_{\text{C}}) + k \cdot H, \tag{5.92}$$

$$H_{\text{B}}(T,H;S,H_0,T_{\text{C}}) = H_0 \cdot B_S\left(\frac{3S}{S+1} \cdot \frac{H_{\text{B}}}{H_0} \cdot \frac{T_{\text{C}}}{T} + \frac{g\mu_{\text{B}}}{k_{\text{B}}} \cdot \frac{S \cdot H}{T} \right), \tag{5.93}$$

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \cdot \text{cth}\left(\frac{2S+1}{2S} \cdot x \right) - \frac{1}{2S} \cdot \text{cth}\left(\frac{1}{2S} \cdot x \right). \tag{5.94}$$

Здесь S – эффективный спин атома; g – g-фактор; μ_{B} – магнетон Бора; k_{B} – константа Больцмана; H_0 и k – постоянные величины, не зависящие от температуры T и внешнего магнитного поля H.

В программе FIELD в рамках МНК с помощью модифицированного метода линеаризации (см. п. V.4) осуществляется поиск оптимальных значений параметров моделей в рамках теории подобия – H_0, T_{C}, β, c, δ, k (см. (5.89) и (5.90)), теории спиновых волн – H_0, A, T_{C}, D (см. (5.91)) и модели эффективного молекулярного поля – H_0, S, T_{C}, k (см. (5.92)–(5.94)). Наряду с решением обратной задачи – поиском оптимальных значений параметров моделей по известным значениям сверхтонкого поля $H_{\text{п}}$ при различных температурах и полях, в программе решается и прямая задача – нахождения величины сверхтонкого поля $H_{\text{п}}$ при заданных параметрах модели.

В качестве примера на рис. 5.19 приведены результаты обработки температурных зависимостей величины эффективного магнитного поля $H_{\text{п}}$ в области расположения ядра ^{57}Fe в тонких аморфных пленках Tb-Fe [11] в рамках модели эффективного молекулярного поля Вейсса в соответствии с формулами (5.92)÷(5.94). Это позволило определить как температуру магнитного фазового перехода, так и величину поля $H_{\text{п}}$ при $T = 0$ K для всех исследованных аморфных пленок разного состава.

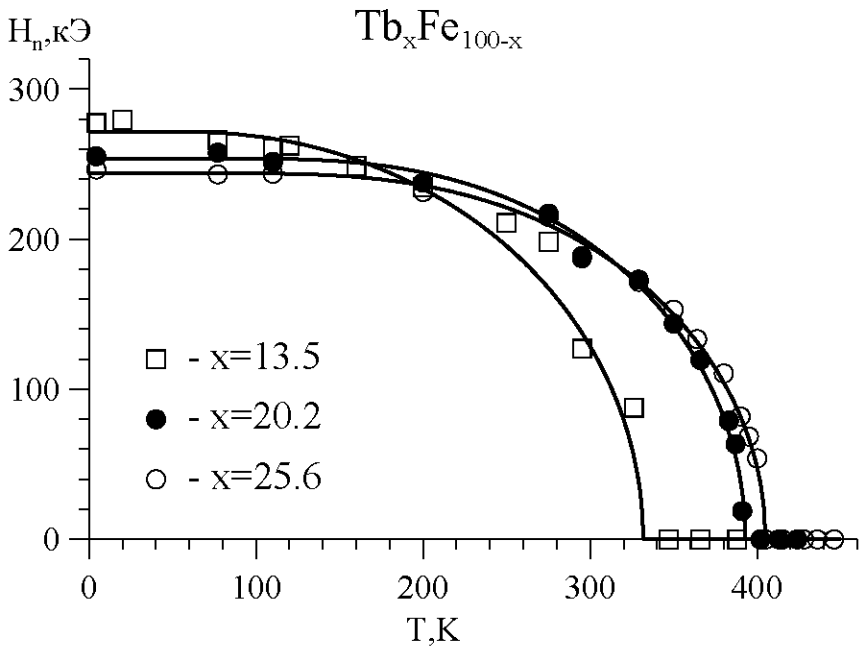

Рис. 5.19. Результаты обработки температурных зависимостей эффективного магнитного поля $H_п$ на ядрах ^{57}Fe в тонких аморфных пленках Tb-Fe в рамках модели эффективного молекулярного поля Вейсса

10.3. Временные зависимости параметров спектра (KINETICS)

Для количественной оценки скоростей процессов фазообразования, кристаллизации и атомного упорядочения в различных соединениях возникает необходимость описания временных зависимостей параметров мессбауэровского спектра. В программе KINETICS из программного комплекса MSTools для этих целей используется так называемое кинетическое уравнение:

$$P(t) = C\cdot(1-\exp(-(kt)^n)) + A + B\cdot t. \quad (5.95)$$

Здесь $P(t)$ – зависящий от времени физический параметр, A, B и C – постоянные величины, k – константа скорости ($\tau \equiv 1/k$ – характерное время) изменения параметра $P(t)$ в исследуемом процессе кристаллизации или упорядочения, $n = 1, 2, 3, \ldots$ – показатель степени.

Выбранное нами кинетическое уравнение (5.95) соответствует, в частности, модели образования зародышей и роста кристаллов, апробированной при интерпретации процессов кристаллизации многих минеральных систем [88, 89]. Согласно этой модели кривые изменения со временем синтеза t массы кристаллов, а значит и любого физического параметра $P(t)$, характеризующего образование кристаллов и рост их массы, имеют S-образную форму и описываются первым слагаемым в уравнении (5.95). Поскольку исследуемый процесс может сопровождаться другим процессом с характерным временем, более чем на порядок превышающем время ис-

следуемого процесса, то для учета его влияния на мессбауэровские параметры к правой части уравнения (5.95) добавлялся линейный двучлен.

Для нахождения значений интересующих нас параметров (A, B, C, k и n) и оценок стандартных отклонений их статистических ошибок в программе использован МНК. Минимизация соответствующего функционала $\chi^2(A,B,C,k,n)$ осуществлялась модифицированным методом линеаризации (п. V.4), обеспечивающим быструю и устойчивую сходимость итерационного процесса. Использованный нами алгоритм позволяет при необходимости ограничивать область поиска, а также фиксировать варьируемые параметры.

В качестве примера использования программы KINETIC на рис. 5.20 представлена результат обработки зависимости относительной интенсивности I парциального спектра акмита $NaFeSi_2O_6$ от времени синтеза.

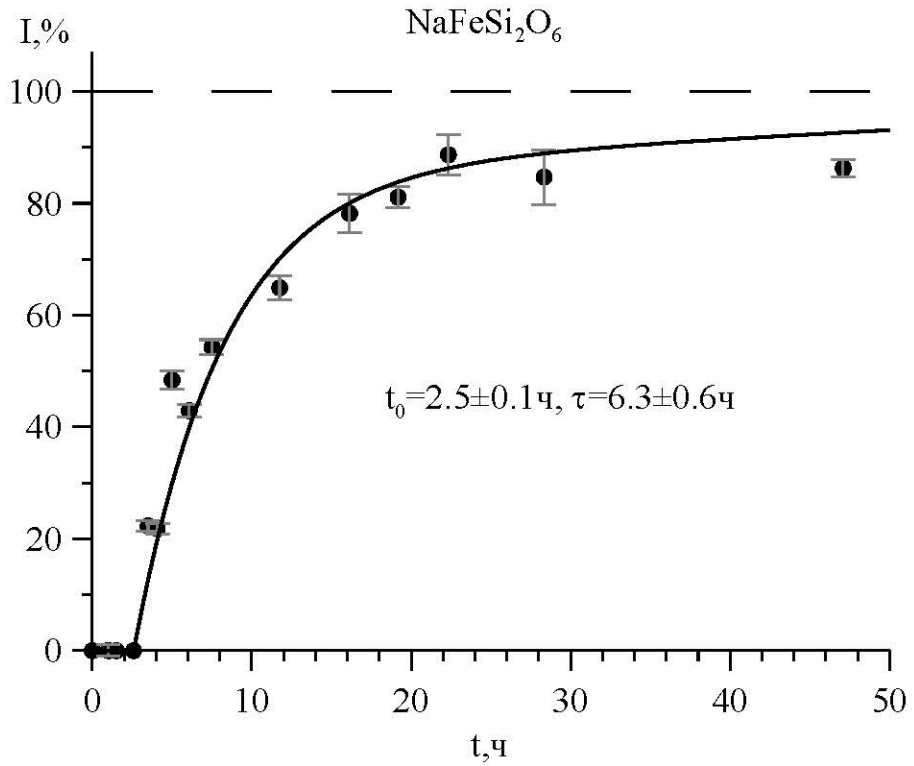

Рис.5. 20. Зависимость относительной интенсивности парциального спектра акмита от времени синтеза

Видно, что процесс кристаллизации акмита проходит в два этапа. В течение первых ~2÷3 ч не наблюдается появление акмита. Затем относительное содержание акмита резко возрастает. Для описания такого поведения относительной интенсивности парциального спектра акмита мы воспользовались кинетическим уравнением (5.95). В результате были уточнены, как время начала (t_0 = 2.5 ± 0.1 ч), так и характерное время интенсивного процесса кристаллизации (τ = 2.5 ± 0.1 ч) (подробнее см. [90]).

10.4. Мессбауэровское температурное сканирование (SCAN)

Нередко для экспрессного определения температуры каких-либо (структурных или магнитных) фазовых переходов с помощью мессбауэровской спектроскопии используют так называемое температурное сканирование – регистрацию интенсивности счета гамма-квантов $N_{\upsilon 0}(T)$ при фиксированной доплеровской скорости $\upsilon 0$ движения источника относительно поглотителя в зависимости от температуры T. Доплеровская скорость v0 выбирается с таким расчетом, чтобы интенсивность счета $N_{\upsilon 0}(T)$ была наиболее чувствительна к интересующим нас фазовым превращениям. В этом случае температура, при которой происходит резкое изменение интенсивности счета $N_{\upsilon 0}(T)$ принимается за характерную температуру такого превращения.

Особенно удобно температурное сканирование при определении температуры магнитного упорядочения T_C. При повышении температуры в области T_C происходит трансформация спектра из зеемановского секстета в квадрупольный дублет или одиночную резонансную линию. Если в качестве фиксированной доплеровской скорости $\upsilon 0$ выбрать скорость, при которой в парамагнитной области температур наблюдается максимум поглощения резонансных гамма-квантов (минимум интенсивности счета проходящих гамма-квантов в случае традиционной геометрии поглощения), то при повышении температуры из области $T < T_C$ в область $T > T_C$ будет наблюдаться резкое уменьшение интенсивности счета $N_{\upsilon 0}(T)$. В случае спиновых стекол удобно ввести количественную оценку температуры перехода в спин-стекольное состояние T_g, соотнеся с этой температурой экстремум первой производной интенсивности счета $N_{\upsilon 0}(T)$ по температуре $-\dfrac{\partial N_{\upsilon 0}(T)}{\partial T}$ (см., например, [91]).

В программе SCAN, входящей в программный комплекс MSTools (см. начало Главы V и рис. 5.1), реализован алгоритм последовательного численного дифференцирования (до второй производной включительно) результатов мессбауэровского температурного сканирования с возможностью сглаживания ("методом среднего") и анализа результатов дифференцирования.

На рис. 5.21 в качестве примера приведен результат мессбауэровского температурного сканирования на ядрах ^{57}Fe в спиновом стекле Fe_2TiO_5: 1 мас.%Sn с последующей обработкой программой SCAN [91] с целью нахождения температуры перехода T_g.

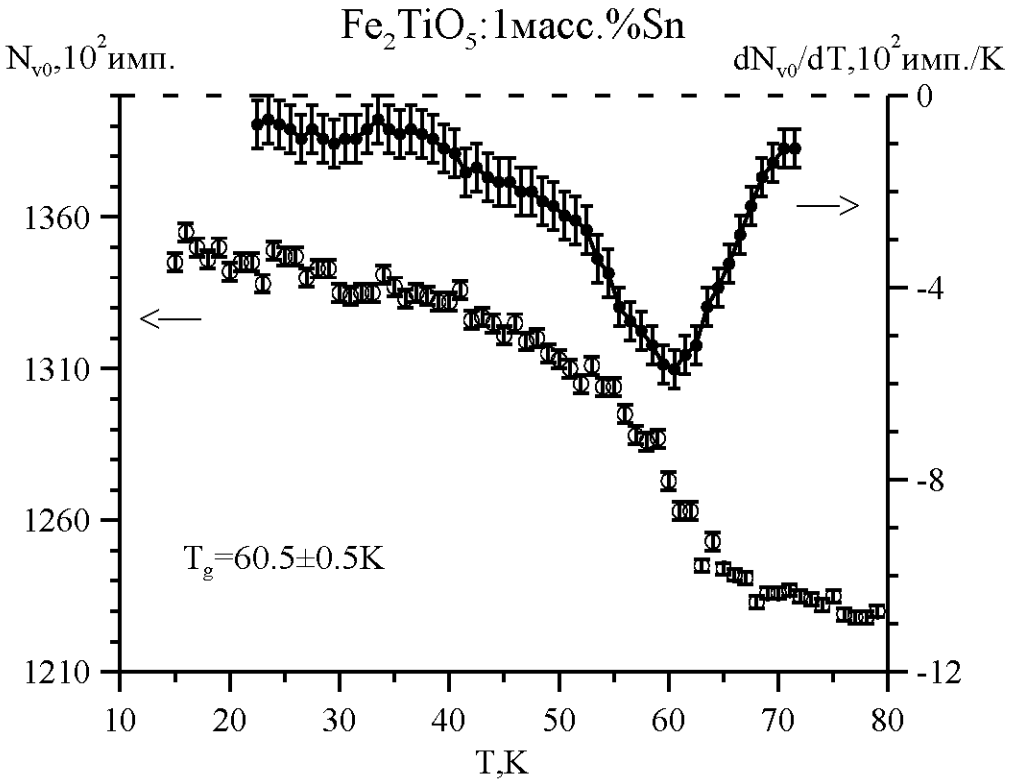

Рис. 5.21. Результат мессбауэровского температурного сканирования на ядрах ^{57}Fe в спиновом стекле Fe_2TiO_5: 1масс.%Sn

Необходимо отметить, что программа SCAN может быть использована также для выявления особенностей наблюдаемой зависимости любого параметра спектра от любой физической величины (времени, температуры, давления, состава и т.д.), когда нет физически достаточно обоснованной модели этой зависимости.