

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

ПРЕПРИНТ

С.Е.Вернослов, В.Ю.Лунин

НЕКОТОРЫЕ АЛГОРИТМИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ
ОБРАБОТКИ EXAFS -СПЕКТРОВ

ПУЩИНО-1982

УДК 539.184.:681.3.06

В работе предложен алгоритм определения параметров функции, описывающей осциллирующую часть EXAFS-спектра в рамках теории однократного рассеяния.

Работа будет доложена на совещании по математическому обеспечению метода EXAFS.

ВВЕДЕНИЕ

В 70-е гг. в работах [1-3] была разработана теория дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (теория EXAFS). EXAFS-спектроскопия позволяет получать информацию о структуре широкого класса соединений от кристаллов до катализаторов и растворов.

В эксперименте определяется величина коэффициента поглощения рентгеновских лучей $\mu(K)$ исследуемым образцом. В приближении теории однократного рассеяния осциллирующая часть коэффициента поглощения $\chi(K)$ может быть представлена в виде

$$\chi(K) = \sum_{j=1}^P \frac{N_j}{R_j^2} \frac{F_j(K)}{K} e^{-2\sigma_j^2 K^2} \sin(2KR_j + \alpha(K) + 2\delta_j(K)), \quad (1)$$

где N_j - количество атомов в j -й координационной сфере, R_j - радиус j -й координационной сферы, σ_j - фактор Дебая-Уоллера, $F_j(K)$ - амплитудная функция j -й координационной сферы, $\alpha(K)$ - фазовая функция центрального атома, $\delta_j(K)$ - фазовая функция отражателя j -й координационной сферы.

В данной работе речь пойдет об определении параметров N_j , R_j , σ_j функции $\chi(K)$, описываемой формулой (1), в предположении о том, что амплитудные и фазовые функции известны. Мы не будем затрагивать вопросы о выделении функции $\chi(K)$ из экспериментального спектра и о том, с какой точностью реально получаемые спектры описываются теорией однократного рассеяния.

Далее мы введем для удобства обозначения $C_j = N_j / R_j^2$, $V_j(K) = F_j(K) / K$, $\eta_j(K) = \alpha(K) + 2\delta_j(K)$, $S_j = 2\sigma_j^2$, то есть речь пойдет об определении параметров $\{C_j, R_j, S_j\}_{j=1}^P$ функции

$$\chi(K) = \sum_{j=1}^P C_j V_j(K) e^{-S_j K^2} \sin(2KR_j + \eta_j(K)). \quad (2)$$

В основе предлагаемого здесь алгоритма определения параметров лежит несколько приемов, рассматриваемых далее в §1. Первым приемом является некоторое интегральное преобразование экспериментального спектра $\chi^3(K)$. Смысл этого преобразования заключается в том, что на преобразованной кривой каждая координационная сфера будет представляться отдельным пиком. Таким об-

разом, определение параметров каждой из них можно будет проводить независимо от других координационных сфер, то есть вместо задачи на определение $3p$ параметров мы получим p задач на определение 3 параметров каждая.

Второй прием связан с тем, что при близких значениях радиусов координационных сфер пики, соответствующие им, могут перекрываться, что осложняет задачу определения искомым параметров. Эта трудность может быть частично уменьшена за счет удаления пиков, отвечающих координационным сферам, параметры которых уже определены. Полное удаление таких пиков осуществляется вычитанием из $\chi^3(K)$ вкладов соответствующих координационных сфер и применением к полученной разности интегрального преобразования.

Наконец, на заключительном этапе, когда определены значения всех искомым параметров, мы можем уточнить эти значения, минимизируя среднеквадратичное расхождение измеренных значений $\chi^3(K)$ и рассчитанных по формуле (2).

В §2 приведены результаты определения параметров модельного спектра железа с применением методики, изложенной в §1.

§1. Алгоритм определения параметров EXAFS-спектра

1. В этой работе мы рассмотрим следующую задачу. Пусть имеется функция

$$\chi(K) = \sum_{j=1}^p C_j \chi_j(K), \quad (3)$$

где $\chi_j(K) = V_j(K) e^{-S_j K^2} \sin(2KR_j + \eta_j(K))$, причем функции $V_j(K)$ и $\eta_j(K)$ известны. В предположении, что нам известны значения функции $\chi(K)$, в ряде точек K_1, \dots, K_M (экспериментальный спектр) ставится задача определения параметров $C_j, R_j, S_j, j=1, \dots, p$ функции (3). Далее мы будем обозначать $\chi^3(K_i)$ известные (экспериментальные) значения функции $\chi(K)$ и называть функцию $\chi_j(K)$ вкладом j -й координационной сферы в функцию $\chi(K)$.

С формальной точки зрения мы имеем систему из M нелинейных уравнений

$$\sum_{j=1}^p C_j V_j(K_i) e^{-S_j K_i^2} \sin(2K_i R_j + \eta_j(K_i)) = \chi^3(K_i), \quad i=1, \dots, M \quad (4)$$

для определения $3p$ неизвестных параметров. Поскольку число измерений M , как правило, значительно превосходит число неизвестных, то система (4) переопределена, и мы, согласно "методу наименьших квадратов", будем считать искомыми такие значения параметров $C_1, R_1, S_1, \dots, C_p, R_p, S_p$, при которых минимальна величина

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi(C_1, R_1, S_1, \dots, C_p, R_p, S_p) = \sum_{i=1}^M W_i (\chi(K_i) - \chi^3(K_i))^2 = \\ &= \sum_{i=1}^M W_i \left[\sum_{j=1}^p C_j V_j(K_i) e^{-S_j K_i^2} \sin(2K_i R_j + \eta_j(K_i)) - \chi^3(K_i) \right]^2, \end{aligned} \quad (5)$$

где W_i - некоторые установленные нами веса.

Ясно, что решение такой задачи существенно легче решения исходной задачи.

Замечание 1. В отличие от исходной задачи, в которой точность равенств (4) определялась лишь адекватностью физической модели явления, равенства (7) являются приближенными, поскольку в реальной ситуации в области Ω_j влияние соседних координационных сфер оказывается довольно существенным. Это, с одной стороны, означает, что равенства (7) могут служить лишь для приближенного определения параметров $\{C_j, R_j, S_j\}_{j=1}^p$, а с другой — ставит задачу выбора такого преобразования спектра, при котором равенства (7) выполнялись бы с наибольшей точностью.

Замечание 2. Наша цель на данном этапе — добиться выполнения равенств типа (7). Для достижения этой цели преобразование спектра не обязано, вообще говоря, быть линейным. Так на практике при обработке EXAFS-спектров часто применяется нелинейное преобразование

$$A[\chi^3] = \sqrt{\left[\int_{K_1}^{K_2} \chi^3(K) \sin(2KR) dK \right]^2 + \left[\int_{K_1}^{K_2} \chi^3(K) \cos(2KR) dK \right]^2}.$$

3. В данной работе мы ограничимся рассмотрением интегральных преобразований спектра вида

$$\varphi(R) = \int_{K_1}^{K_2} [\chi(K)/V_j(K)] \cdot \sin(2KR + \eta_j(K)) dK. \quad (8)$$

Чтобы понять, насколько это преобразование отвечает сформулированным в предыдущем пункте целям, рассмотрим сначала идеализированный случай, когда $K_1 = 0$, $K_2 = \infty$, все атомы одинаковы, то есть $V_j(K) = V_1(K)$, $\eta_j(K) = \eta_1(K)$ и $\eta_1(K) = \alpha_1 K + \beta_1$. В этом случае

$$\begin{aligned} \varphi_1(R) &= \int_0^\infty C_1 e^{-S_1 K^2} \sin(2KR_1 + \eta_1(K)) \cdot \sin(2KR + \eta_1(K)) dK = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty C_1 e^{-S_1 K^2} \cos[2K(R-R_1)] dK - \frac{1}{2} \int_0^\infty C_1 e^{-S_1 K^2} \sin[2K(R+R_1) + 2\eta_1(K)] dK = \\ &= C_1 \left\{ \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{S_1}} e^{-\frac{(R-R_1)^2}{S_1}} - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{S_1}} \cos 2\beta_1 e^{-\frac{(R+R_1+\alpha_1)^2}{S_1}} + \frac{1}{2} \sin 2\beta_1 \int_0^\infty e^{-S_1 K^2} \sin[2K(R+R_1+\alpha_1)] dK \right\}. \end{aligned}$$

Поскольку (см. Лемму в приложении)

$$\left| \int_0^\infty e^{-S_1 K^2} \sin[2K(R+R_1+\alpha_1)] dK \right| \leq \frac{2(R+R_1+\alpha_1)}{(R+R_1+\alpha_1)^2 + S_1},$$

то в области $R > 0$ при физически разумных значениях параметров R_1 и S_1 имеем:

$$\varphi_1(R) = \frac{C_1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{S_1}} e^{-\frac{(R-R_1)^2}{S_1}} + \Delta(R),$$

где через $\Delta(R)$ обозначены пренебрежимо малые члены.

Аналогичные равенства будут иметь место и для остальных функ-

ций $\varphi_j(R), j=2, \dots, p$, то есть в рассматриваемом случае

$$\varphi^3(R) \equiv \int_{K_1}^{K_2} [\chi^3(K)/V_1(K)] \cdot \sin(2KR + \eta_1(K)) dK = \sum_{j=1}^p \frac{C_j \sqrt{\pi}}{4 S_j} e^{-\frac{(R-R_j)^2}{S_j}} + \Delta(R). \quad (9)$$

при $R > 0$.

Из представления (9) функции $\varphi^3(R)$ следует, что если значения $|R_{j+1} - R_j|$ велики по сравнению с $\sqrt{\frac{S_j}{2}} + \sqrt{\frac{S_{j+1}}{2}}$, то на графике функции $\varphi^3(R)$ мы увидим ряд пиков, центры которых находятся вблизи точек R_1, \dots, R_p и можно считать

$$\varphi^3(R) \approx \varphi_j(R) \approx \frac{C_j \sqrt{\pi}}{4 S_j} e^{-\frac{(R-R_j)^2}{S_j}} \quad (10)$$

вблизи точки R_j . Если же радиусы координационных сфер R_j близки друг к другу, либо параметры S_j велики, то в равенства (10) будут вноситься существенные погрешности соседними координационными сферами. В частности, соседние пики могут сливаться.

В реальной ситуации интегрирование в (8) по конечному отрезку $[K_1, K_2]$ приведет к тому, что кривая $\varphi_1(R)$ "расплывется" и появятся "волны обрыва". Максимальное расстояние между соседними координационными сферами, при котором соответствующие им пики сливаются в один пик, увеличивается по сравнению с идеальным случаем. Кроме того, нелинейный характер функции $\eta_1(K)$ приводит к некоторому искажению "шума" $\Delta(R)$. Однако, если мы "не слишком далеко" ушли от идеального случая, то общий характер кривой $\varphi_1(R)$ (максимум вблизи точки R_1 и малые значения вдали от нее) сохранится. На рис. 1 представлена функция

$$\varphi_1(R) = \int_{K_1}^{K_2} C_1 e^{-S_1 K^2} \sin(2KR_1 + \eta_1(K)) \cdot \sin(2KR + \eta_1(K)) dK,$$

где $K_1 = 5$, $K_2 = 13$, $C_1 = 1,3$, $R_1 = 2,48$, $S_1 = 0,013$ и для $\eta_1(K)$ взяты табличные значения /4/ для атома Fe. Пунктиром изображен график функции $y = \frac{C_1 \sqrt{\pi}}{4 S_1} e^{-\frac{(R-R_1)^2}{S_1}}$.

Замечание 3. Следует подчеркнуть, что форма пика кривой $\varphi^3(R)$ описывается гауссовой функцией (10) только при идеализированном рассмотрении. Поэтому попытка извлекать информацию о параметрах C_j и S_j из высоты пика на кривой $\varphi^3(R)$ без учета того, в каких пределах велось интегрирование, является бессмысленной.

Приведенная на рис. 2 кривая $\varphi(R)$ показывает эффект наложения пиков при близких радиусах координационных сфер. Здесь $\varphi(R)$ рассчитана согласно (8), где $K_1 = 5$, $K_2 = 13$, параметры функции $\chi(K)$, определенной согласно (3), даны в табл. 1 (параметры кристаллического железа) и для $\eta_1(K)$ взяты табличные значения /4/ для атома Fe. Величины C_j, R_j и N_j связаны соотношением $N_j = C_j \cdot R_j^2$.

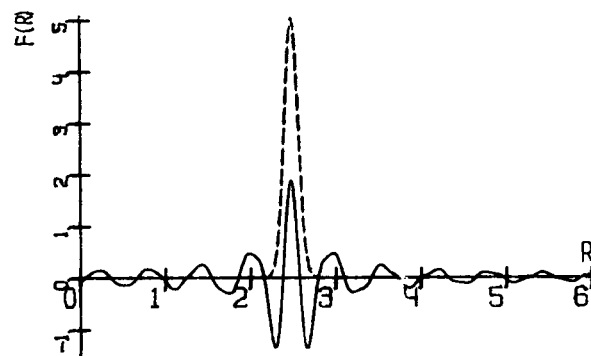


Рис. 1

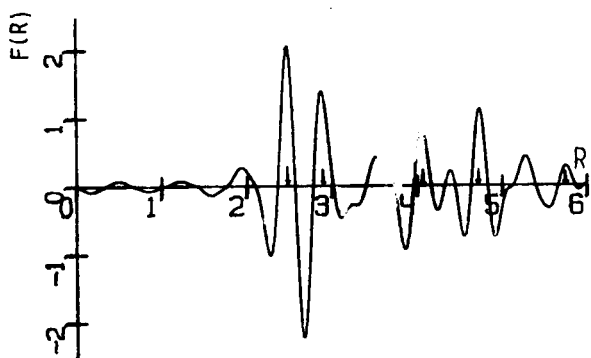


Рис. 2

Т а б л и ц а 1

j	C_j	R_j	S_j	N_j
1	1,3030	2,4778	0,013	8
2	0,7330	2,8611	0,013	6
3	0,7330	4,0462	0,013	12
4	1,0661	4,7446	0,013	24
5	0,3258	4,9556	0,013	8
6	0,1832	5,7222	0,013	6

На рис. видны максимумы, соответствующие радиусам первых трех координационных сфер (отмечены стрелками). Пик, соответствующий R_4 , слился с пиком R_5 , пик, соответствующий R_6 , по величине не превосходит побочных максимумов.

В общем случае, когда функции $V_j(K)$ и $\eta_j(K)$ различны для разных координационных сфер, при преобразовании

$$\varphi^3(R) = \int_{k_1}^{k_2} [\chi^3(K)/V_1(K)] \cdot \sin(2KR + \eta_1(K)) dK \quad (11)$$

у функций $\varphi_j(R)$, $j=2, \dots, \rho$ произойдет некоторое искажение формы графика, вызванное различием $V_j(K)$ и $V_1(K)$, и положения максимумов сместятся (в линейном случае при $\eta_j(K) = \alpha_j K + \beta_j$ смещение максимума составило бы $\alpha_1 - \alpha_j$). Однако в области пика, соответствующего радиусу R_1 первой координационной сферы, картина существенно не изменится и сохранится приближенное равенство

$$\varphi^3(R) \approx \varphi_1(R; C_1, R_1, S_1) \equiv \int_{k_1}^{k_2} C_1 e^{-S_1 K^2} \sin(2KR_1 + \eta_1(K)) \sin(2KR + \eta_1(K)) dK \quad (12)$$

вблизи точки R_1 .

4. Итак, применяя к экспериментальному спектру $\chi^3(K)$ преобразование (11), мы можем рассчитывать на то, что первый существенный пик на графике полученной функции $\varphi^3(R)$ будет расположен вблизи точки R_1 и в области этого пика имеет место равенство (12). На практике определение значения R_1 не вызывает существенных сложностей. Пусть z_1, z_2, \dots, z_ℓ - точки вблизи R_1 , тогда условие (12) дает систему (переопределенную при $\ell > 2$) нелинейных уравнений для определения параметров C_1 и S_1 :

$$\varphi_1(z_i; C_1, R_1, S_1) = \varphi^3(z_i), \quad i=1, \dots, \ell$$

где функция $\varphi_1(R; C_1, R_1, S_1)$ определена в равенстве (12). Мы определим решение этой системы по "методу наименьших квадратов" как такие значения C_1 и S_1 , при которых минимальна величина

$$\Phi(C_1, S_1) = \sum_{i=1}^{\ell} U_i [\varphi_1(z_i; C_1, R_1, S_1) - \varphi^3(z_i)]^2,$$

где U_i - некоторые установленные нами веса.

Нетрудно видеть, что при фиксированном значении S_1 функция $\Phi(C_1, S_1)$ представляет собой квадратный трехчлен относительно C_1 , то есть при заданном значении S_1 значение C_1 , обеспечивающее минимум функции Φ , легко находится и равно

$$C_{min}(S_1) = \frac{\sum_{i=1}^{\ell} U_i \varphi^3(z_i) \int_{k_1}^{k_2} e^{-S_1 K^2} \sin(2KR_1 + \eta_1(K)) \cdot \sin(2Kz_i + \eta_1(K)) dK}{\sum_{i=1}^{\ell} U_i \left[\int_{k_1}^{k_2} e^{-S_1 K^2} \sin(2KR_1 + \eta_1(K)) \cdot \sin(2Kz_i + \eta_1(K)) dK \right]^2}. \quad (13)$$

Поэтому нам надо выбрать такое значение S_1 , чтобы была минимальна величина

$$\tilde{\Phi}(S_1) = \sum_{i=1}^{\ell} u_i [\varphi^3(z_i) - C_{\min}(S_1) \int_{K_1}^{K_2} e^{-S_1 K^2} \sin(2KR_1 + \eta_1(K)) \cdot \sin(2Kz_i + \eta_1(K)) dK]^2, \quad (14)$$

где функция $C_{\min}(S_1)$ определена равенством (13).

Таким образом, определение параметров C_1 и S_1 первой координационной сферы свелось к нахождению минимума функции (14) одного переменного S_1 и последующему вычислению C_1 по формуле (13).

5. После приближенного определения параметров первой координационной сферы мы можем повысить точность приближенных равенств (7), являющихся основой для определения параметров $C_2, R_2, S_2, \dots, C_p, R_p, S_p$, исключив из функции $\varphi^3(R)$ вклад первой координационной сферы. При известных параметрах C_1, R_1 и S_1 это достигается применением преобразования (11) вместо функции $\chi^3(K)$ к функции

$$\chi^3(K) - C_1 V_1(K) e^{-S_1 K^2} \sin(2KR_1 + \eta_1(K)) = \sum_{j=2}^p C_j V_j(K) e^{-S_j K^2} \sin(2KR_j + \eta_j(K)).$$

Из-за ошибок в определении параметров C_1, R_1 и S_1 в равенстве

$$\begin{aligned} \varphi_2^3(R) &= \int_{K_1}^{K_2} \{ [\chi^3(K) - C_1 V_1(K) e^{-S_1 K^2} \sin(2KR_1 + \eta_1(K))] / V_2(K) \} \sin(2KR + \eta_2(K)) dK \approx \\ &\approx C_2 \int_{K_1}^{K_2} e^{-S_2 K^2} \sin(2KR_2 + \eta_2(K)) \cdot \sin(2KR + \eta_2(K)) dK \end{aligned} \quad (15)$$

будет присутствовать некоторый шум от первой координационной сферы.

Точка R_2 соответствует первому существенному максимуму функции $\varphi_2^3(R)$, поэтому определение параметров C_2, R_2, S_2 из равенства (15) вполне аналогично изложенному в предыдущем пункте определению параметров C_1, R_1, S_1 .

Замечание 4. При обработке EXAFS-спектров иногда применялся следующий прием [5]. Для устранения вклада первой координационной сферы пик на кривой $\varphi^3(R)$, соответствующий этой сфере, аппроксимировался гауссовой кривой, и эта гауссова функция вычиталась из $\varphi^3(R)$. Следует подчеркнуть, что при таком способе мы устраняем вклад первой координационной сферы в кривую $\varphi^3(R)$ лишь в области центрального максимума функции $\varphi_1^3(R)$, то есть вблизи точки R_1 . Вклад же $\varphi_1^3(R)$ в тех точках, где он отрицателен (а именно там может оказаться точка R_2) остается при этом неустраненным. Вычитая же вклад первой координационной сферы $\chi_1^3(K)$ из функции $\chi^3(K)$ и лишь затем применяя преобразование (8), мы полностью устраняем из функции $\varphi^3(R)$ вклад $\varphi_1^3(R)$.

6. Вычитая из $\chi^3(K)$ вклад первых двух координационных сфер, мы совершенно аналогично можем подойти к определению параметров C_3, R_3, S_3 третьей координационной сферы и т.д. Однако поскольку

ку параметры определяются приближенно, то ошибки в них накапливаются, что приводит к тому, что при нахождении параметров очередной координационной сферы мы не сможем определить значение R_j (см. далее примеры в §2). Поэтому после нахождения параметров первых m координационных сфер имеет смысл вернуться к более точному определению параметров первой координационной сферы.

Поскольку уже известны (хотя бы приближенно) значения параметров первых m координационных сфер, то можно сделать более точным равенство (12), устранив из него влияние второй, третьей и т.д. координационных сфер. Именно мы определим новые значения параметров C_1, R_1, S_1 из условия

$$\int_{k_1}^{k_2} \left\{ \chi^3(K) - \sum_{j=2}^m C_j V_j(K) e^{-S_j K^2} \sin(2KR_j + \eta_j(K)) / V_1(K) \right\} \sin(2KR + \eta_1(K)) dK \approx \\ \approx C_1 \int_{k_1}^{k_2} e^{-S_1 K^2} \sin(2KR_1 + \eta_1(K)) \cdot \sin(2KR + \eta_1(K)) dK$$

вблизи точки R_1 .

Аналогично определим далее заново параметры второй координационной сферы, вычтя предварительно из $\chi^3(K)$ вклады первой, третьей и т.д. координационных сфер. Поступая подобным образом со следующими координационными сферами, получим более точные значения параметров $C_1, R_1, S_1, \dots, C_m, R_m, S_m$, что может сделать возможным определение параметров следующей координационной сферы.

7. После того как процесс определения приближенных значений параметров закончен, мы можем уточнить их значения, минимизируя функцию (5) в окрестности найденного приближения.

§2. Определение параметров модельного спектра железа

Работоспособность изложенного в предыдущем параграфе алгоритма была проверена в тестовых условиях. Для этой цели были рассчитаны значения

$$\chi^3(K) = \sum_{j=1}^6 \frac{N_j^0}{(R_j^0)^2} \frac{F(K)}{K} e^{-\frac{2R_j^0}{\lambda}} e^{-S_j^0 K^2} \sin(2KR_j^0 + \eta_j(K)), \quad (16)$$

имитирующие в тесте экспериментальный спектр. В равенстве (16) $\eta_j(K) = \Phi_\alpha(K) + \Phi_\beta(K) - \pi$, где $\Phi_\alpha(K)$ – фазовая функция центрального атома, $\Phi_\beta(K)$ – фазовая функция отражателя. Значения амплитудной функции $F(K)$ и фазовых функций $\Phi_\alpha(K)$ и $\Phi_\beta(K)$ брались из таблиц работы [4]. Значения тестовых параметров N_j^0, R_j^0, S_j^0 приведены в табл. 1. Это параметры кристаллической решетки железа. Дополнительный множитель $e^{-\frac{2R_j^0}{\lambda}}$ (с $\lambda = 100$) отражает затухание электронной волны с ростом R в результате неупругих столкновений электронов с атомами окружения.

На рис. 2 изображен график функции $\varphi(R)$ – интегрального преобразования (8) функции $\chi(K)$; $R_{MIN} = 0, R_{MAX} = 6$, шаг по R равен 0,01. Максимальный пик при $R = 2,47$ соответствует первой координационной сфере.

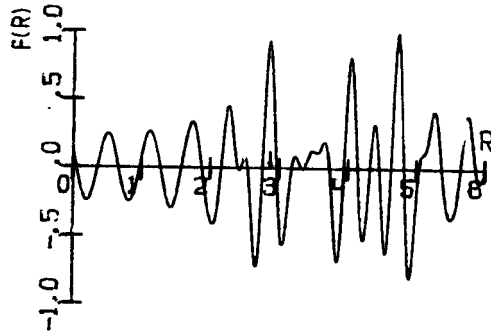


Рис. 3

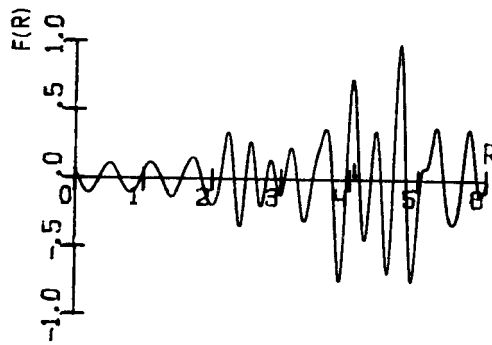


Рис. 4

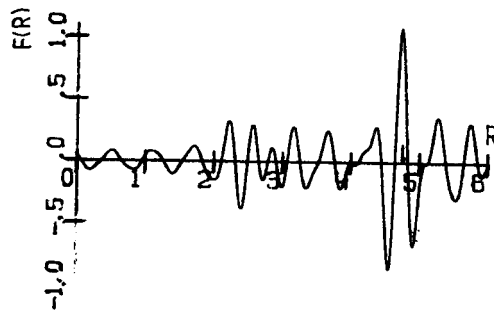


Рис. 5

Введем обозначение $\varphi_j(R)$ для функции следующего вида:

$$\varphi_j(R) = \int_{k_1}^{k_2} (\chi^j(k) - \sum_{n=1}^{j-1} \tilde{C}_n \frac{F(k)}{k} e^{-\xi_n k^2} \sin(2kR_n + \eta(k))) \cdot \frac{k}{F(k)} \cdot \sin(2kR + \nu_j(k)) dk.$$

Каждый раз под символами $\tilde{C}_n, \tilde{R}_n, \tilde{S}_n$ будут подразумеваться те приближенные значения параметров C_n^o, R_n^o, S_n^o , которые определены на данный момент.

Первый этап состоял в определении параметров $\tilde{C}_j, \tilde{R}_j, \tilde{S}_j$ для первых четырех координационных сфер. На рис. 3-5 изображены графики функций $\varphi_j(R)$ при j , равном соответственно 2, 3, 4. Стрелками на рисунках обозначены пики, соответствующие второй ($R = 2,86$), третьей ($R = 4,05$) и четвертой ($R = 4,74$) координационным сферам. Вычисленные по изложенному в §1 алгоритму значения параметров \tilde{C}_j, \tilde{R}_j и \tilde{S}_j ($j=1, 4$) приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

j	\tilde{C}_j	\tilde{R}_j	\tilde{S}_j	C_j^o	R_j^o	S_j^o
1	1,82310	2,47	0,01699	1,3030	2,4778	0,013
2	1,34437	2,86	0,02868	0,7330	2,8611	0,013
3	0,42121	4,05	0,01005	0,7330	4,0462	0,013
4	0,44586	4,74	0,00621	1,0661	4,7446	0,013

На рис. 6 изображен график функции $\varphi_5(R)$. На этом рисунке уже трудно указать максимум, соответствующий пятой координационной сфере.

Второй этап состоял в повторном определении параметров координационных сфер с номерами от 1 до 4 (см. п. 6 §1). Результаты второго этапа приведены в табл. 3.

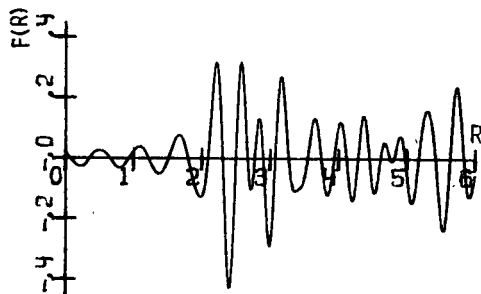


Рис. 6

На рис. 7 изображен график функции $\varphi_5(R)$ с параметрами, вычисленными на втором этапе. Мы по-прежнему не можем указать пик, соответствующий пятой координационной сфере.

Т а б л и ц а 3

j	\tilde{C}_j	\tilde{R}_j	\tilde{S}_j	C_j^0	R_j^0	S_j^0
1	1,54832	2,48	0,01626	1,3030	2,4778	0,013
2	0,89224	2,86	0,01745	0,7330	2,8611	0,013
3	0,52130	4,05	0,01005	0,7330	4,0462	0,013
4	0,53774	4,74	0,00813	1,0661	4,7446	0,013

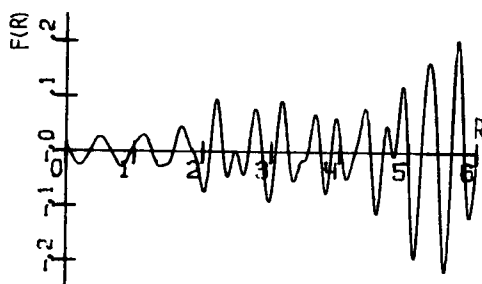


Рис. 7

На третьем этапе еще раз определялись параметры первых четырех координационных сфер. Его результаты приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

j	\tilde{C}_j	\tilde{R}_j	\tilde{S}_j	C_j^0	R_j^0	S_j^0
1	1,33867	2,48	0,01434	1,3030	2,4778	0,013
2	0,81172	2,86	0,01507	0,7330	2,8611	0,013
3	0,53839	4,05	0,01078	0,7330	4,0462	0,013
4	0,60123	4,74	0,00886	1,0661	4,7446	0,013

На рис. 8 изображен график функции $\varphi_5(R)$ после третьего этапа. Максимум при $R=4,93$ можно интерпретировать как пик, относящийся к пятой координационной сфере. Приближенное определение параметров дало следующие результаты: $S_5=0,00073$, $C_5=0,04623$.

Теперь появилась возможность нарисовать график функции $\varphi_6(R)$. Он изображен на рис. 9. На этом графике выделяются два максимума, близких по величине при $R=5,33$ и $R=5,73$. Возник вопрос,

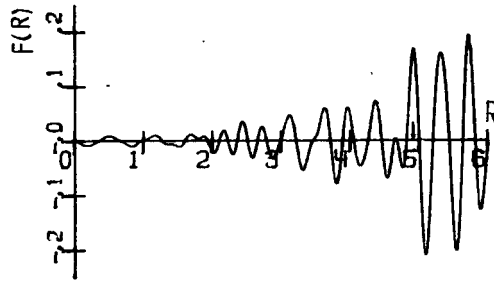


Рис. 8

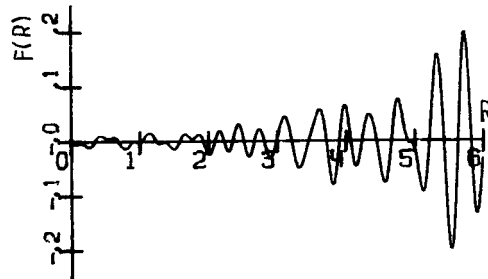


Рис. 9

какой из них сопоставить шестой координационной сфере. Для ответа на этот вопрос было проведено еще два этапа грубого определения параметров.

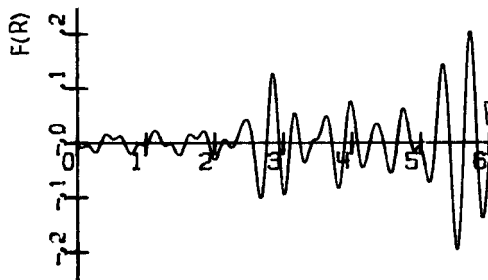


Рис. 10

На четвертом этапе еще раз определялись значения параметров четвертой координационной сферы с учетом вычисленных значений параметров не только первых трех, но и пятой координационной сферы. Результаты приведены в табл. 5, а график функции изображен на рис. 10.

Т а б л и ц а 5

j	\tilde{C}_j	\tilde{R}_j	\tilde{S}_j	C_j°	R_j°	S_j°
4	0,63946	4,74	0,00932	1,0661	4,7446	0,013
5	0,07087	4,93	0,00384	0,3258	4,9556	0,013

Максимум при $R = 5,33$ немного уменьшился по величине, а максимум при $R = 5,73$ немного увеличился.

На пятом этапе еще раз были определены параметры четвертой, а затем пятой координационных сфер. Результаты см. в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

j	\tilde{C}_j	\tilde{R}_j	\tilde{S}_j	C_j°	R_j°	S_j°
4	0,65347	4,74	0,00932	1,0661	4,7446	0,013
5	0,08599	4,93	0,00576	0,3258	4,9556	0,013

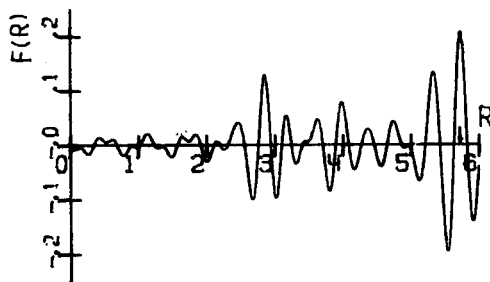


Рис. 11

На рис. 11 изображен график соответствующей функции. Поскольку максимум при $R = 5,33$ еще немного уменьшился, а максимум при $R = 5,73$ еще увеличился, мы решили, что шестой коор-

динационной сфере соответствует пик при $R = 5,73$. В ходе грубого определения параметров шестой координационной сферы были получены результаты $S_6 = 0,00813$, $C_6 = 0,09788$.

Итак, удалось грубо определить параметры всех шести координационных сфер, включенных в тест. Для уточнения значений параметров использовалась минимизация функции (5). Результаты уточнения приведены в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

j	$N_j = C_j \cdot R_j^2$	R_j	S_j	$N_j^0 = C_j^0 \cdot (R_j^0)^2$	R_j^0	S_j^0
1	7,615	2,4778	0,013	8	2,4778	0,013
2	5,668	2,8611	0,013	6	2,8611	0,013
3	11,068	4,0462	0,013	12	4,0462	0,013
4	21,833	4,7445	0,013	24	4,7446	0,013
5	7,257	4,9556	0,013	8	4,9556	0,013
6	5,357	5,7222	0,013	6	5,7222	0,013

Как видим, значения параметров R_j и S_j практически совпали с исходными. Расхождение в значениях параметров N_j объясняется введением в тест множителей $e^{-\frac{2R_j}{\lambda}}$.

Затем был проделан еще один вычислительный эксперимент. Параметры шестой координационной сферы были извлечены не из второго пика функции $\Phi_6(R)$, изображенной на рис. 11, как это делалось раньше, а из первого пика (при $R = 5,33$). Были получены значения $C_6 = 0,14755$, $S_6 = 0,02439$. Затем была подключена программа уточнения. На вход этой программы подавались те же значения параметров первых пяти координационных сфер, что и прежде, и новые значения параметров шестой координационной сферы. Результаты этих вычислений приведены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

j	$N_j = \tilde{C}_j \cdot \tilde{R}_j^2$	\tilde{R}_j	\tilde{S}_j	$N_j^0 = C_j^0 \cdot (R_j^0)^2$	R_j^0	S_j^0
1	7,174	2,4763	0,012	8	2,4778	0,013
2	5,395	2,8644	0,012	6	2,8611	0,013
3	13,184	4,0491	0,015	12	4,0462	0,013
4	28,894	4,7392	0,017	24	4,7446	0,013
5	125,232	5,0046	0,066	8	4,9556	0,013
6	20,353	5,3019	0,023	6	5,7222	0,013

Значение $N_5=125$ показывает, что в данном варианте мы существенно отклонились от истины. Эксперимент с ложным пиком демонстрирует, что программа уточнения очень чувствительна к изменениям начальных значений параметров. Изменение значения одного из параметров (R_6) менее чем на 10% привело к тому, что мы спустились в другой локальный минимум. Следовательно, при работе с описанным алгоритмом необходимы большая аккуратность и внимательный выбор подходящих пиков на каждом шаге.

Авторы благодарны В.В.Васильчикову за предоставление программы минимизации.

Приложение

Лемма. При $a > 0$, $b > 0$ имеем

$$\frac{b}{b^2+4a} \leq \int_0^\infty e^{-ax^2} \sin bx dx \leq \frac{2e}{e-1} \frac{b}{b^2+4a} .$$

Доказательство. Согласно /6/ (2.5.36.1):

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(a,b) &\equiv \int_0^\infty e^{-ax^2} \sin bx dx = \sqrt{\frac{\pi}{4}} e^{-\frac{b^2}{4a}} (-i) \operatorname{erf}[ib/2\sqrt{a}] = \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{4a}} e^{-\frac{b^2}{4a}} (-i) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{ib}{2\sqrt{a}}} e^{-t^2} dt = \frac{b}{2a} \int_0^1 [e^{-\tau^2-1}]^{\frac{b^2}{4a}} d\tau . \end{aligned}$$

Поскольку функция $\psi(\tau) = e^{\tau^2-1}$ выпуклая, то $\max\{0; \psi(1) + \psi'(1)(t-1)\} \leq$

$$\leq \psi(t) \leq \psi(0) + [\psi(1) - \psi(0)]t \quad \text{при } 0 \leq t \leq 1 ,$$

то есть $\max\{0; 2t-1\} \leq \psi(t) \leq e^{-1} + (1-e^{-1})t$ и

$$\frac{b}{2a} \int_0^1 (2\tau-1)^{\frac{b^2}{4a}} d\tau \leq \mathcal{J}(a,b) \leq \frac{b}{2a} \int_0^1 \left[\frac{1}{e} + \left(1 - \frac{1}{e}\right)\tau \right]^{\frac{b^2}{4a}} d\tau .$$

Выполняя в последнем неравенстве интегрирование, имеем требуемую оценку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stern E.A. - Phys. Rev., 1974, v. B10, p. 3027.
2. Stern E.A., Sayers D.E., Lytle F.W. - Phys. Rev., 1975, v. B11, p. 4836.
3. Lytle F.W., Sayers D.E., Stern E.A. - Phys. Rev., 1975, v. B11, p. 4825.
4. Teo B.K., Lee P.A. - J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, No 11, p. 2815.
5. Indrea E., Aldea N. - Com. Phys. Comm., 1980, v. 21, p. 91-96.
6. Прудников А.П., Бычков Ю.А., Маричев О.Н. Интегралы и ряды. М., Наука, 1981.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
§ 1. Алгоритм определения параметров EXAFS-спектра	4
§ 2. Определение параметров модельного спектра железа	11
Приложение	18
Литература	18

Сергей Евгеньевич Вернослов, Владимир Юрьевич Лунин
НЕКОТОРЫЕ АЛГОРИТМИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОБРАБОТКИ
EХAFS- СПЕКТРОВ. Препринт

Отредактировано и подготовлено к печати в ОНТИ НЦБИ

Редактор Г.П.Медведева
Технический редактор С.М.Ткачук
Корректоры В.И.Дубровина, Л.М.Орлова

Подписано в печать 19.07.82 г. Т09495. Уч.-изд.л. 1,0.
Тираж 120 экз. Заказ 2448Р. Бумага офсетная. Бесплатно.
Формат 60x90/16. Изд. № 243.

Отпечатано на ротапринтере в Отделе научно-технической информации
Научного центра биологических исследований АН СССР
в Пущине.