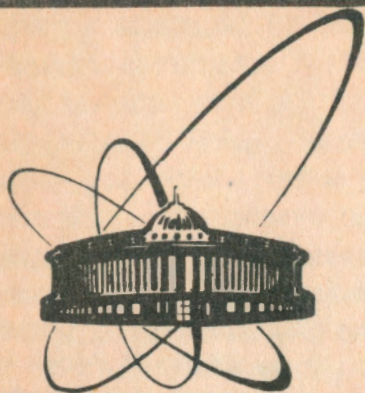


92-85



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-92-85

И. В. Маркичев*, И. Натканец, Е. Ф. Шека *

МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ БАЗИСНЫХ СПЕКТРОВ
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ:
КРИТЕРИЙ НУЛЕВОГО КОЭФФИЦИЕНТА
КОРРЕЛЯЦИИ

*Российский университет дружбы народов, Москва

1992

Метод построения базисных спектров
многокомпонентной системы:
критерий нулевого коэффициента корреляции

Предложен новый метод разложения спектра многокомпонентной системы при условии, когда базисные спектры составляющих ее компонентов неизвестны, а набор их весовых множителей в исходном спектре неполон. В основе метода лежит постулат об отсутствии корреляции между базисными спектрами. С помощью этого постулата методами линейной алгебры реализуется построение физически значимого базиса, компоненты которого удовлетворяют критерию нулевого коэффициента линейной корреляции. Метод успешно опробован в двух случаях двухкомпонентных систем, базисные спектры которых априорно не скоррелированы.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1992

Перевод авторов

Markichev I.V., Natkaniec I., Sheka E.F.

P14-92-85

Method of Multicomponent System
Basic Spectra Construction:
Zero Coefficient Correlation Criterion

A new method to decompose a multicomponent system spectrum is suggested in the case of unknown basic spectra of the compound constituents and a limited set of their weighting factors. The postulate of lack of linear correlation between the basic spectra forms the method's foundation. By making use of the postulate, the construction of a physically significant basis with components meeting the zero correlation coefficient criterion is accomplished by a linear algebra algorithm. The method is tested successfully for two-component compounds whose basic spectra meet the above criterion a priori.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Введение

При анализе спектров колебаний систем, состоящих из нескольких веществ, перед экспериментатором часто возникает проблема разложения полученного составного спектра на спектры составляющих эту систему компонент. Пусть спектр системы, состоящей из m компонент, может быть представлен как линейный ряд:

$$\varphi_p^{(j)}(\omega) = \sum_{i=1}^m k_i^{(j)} sp_i(\omega), \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (1)$$

Здесь $k_i^{(j)}$ – весовые множители спектров, произведение $k_i^{(j)} sp_i$ представляет собой *парциальный спектр* i -й компоненты в составном экспериментальном спектре $\varphi_p^{(j)}$, j нумерует независимые спектры исследуемой системы, относящиеся к ее модификациям, отличающимся парциальным вкладом компонент. Хорошо известны два случая, когда разложение составного спектра возможно. В первом случае, который можно назвать случаем *полного набора базисных спектров*, порядок системы исходных уравнений (1) $n = m$, но при этом известны все базисные спектры sp_i . Решение задачи состоит в нахождении коэффициентов $k_i^{(j)}$. Наилучшим решением системы (1) обычно полагается такое, которое отвечает условию минимума функционала невязки [1,2]:

$$\chi^{(j)} = \sum_{\tau} \left[\varphi_p^{(j)}(\omega_{\tau}) - \sum_{i=1}^m k_i^{(j)} sp_i(\omega_{\tau}) \right]^2, \quad (2)$$

где суммирование ведется по N точкам спектра. Основанный на этом критерии метод хорошо известен как метод наименьших квадратов. В качестве спектров sp_i могут использоваться как экспериментально измеренные спектры, так и модельные функции типа экспонент, гауссианов, лоренцианов и др. [1,2]. Определя-

емыми параметрами разложения являются весовые множители $k_i^{(j)}$ и параметры модельных функций. Разработаны достаточно подробно и методы спектрального анализа, предполагающие разделение спектров на гармоники [3,4].

Во втором случае, или случае *полного набора весовых множителей*, порядок системы исходных уравнений $n = m$, все коэффициенты $k_i^{(j)}$ известны и определению подлежат базисные спектры sp_i . Система (1) сводится к системе линейных алгебраических уравнений и основной проблемой ее решения является проблема определенности [5].

Однако задача существенно усложняется, если наборы базисных спектров или весовых множителей неполны. В настоящей работе сделана попытка решить такую задачу путем построения физически значимого базиса $\{sp_i\}$ этой системы по обычной схеме линейной алгебры:

$$sp_i = \sum_{j=1}^n \kappa_j^{(i)} \varphi_p^{(j)}, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (3)$$

В основу метода построения базиса положен *критерий нулевого коэффициента корреляции* базисных спектров (критерий НКК), являющийся аналогом условия ортогональности n -мерных векторов. Мы производили построение базиса, используя известные соотношения между коэффициентами системы (1) и/или интегральными характеристиками спектров. Свидетельством применимости метода к задаче разложения спектра исследуемой системы служит удовлетворение полученного решения следующим контрольным требованиям:

1) построенные базисные спектры в пределах ошибок являются положительными и

2) количественные параметры построенных спектров (коэффициенты k_i , интегральные интенсивности, положения пиков и т.д.) не противоречат физически ожидаемым.

Этот метод был успешно применен для построения базисных колебательных спектров дисперсных кремнеземов, измеренных с помощью неупругого рассеяния нейтронов [6,7].

1. Критерий нулевого коэффициента корреляции

Степень, до которой набор точек $(x_1, y_1), \dots, (x_N, y_N)$ подтверждает линейную зависимость между x и y , измеряется коэффициентом линейной корреляции, или просто коэффициентом корреляции

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y}, \quad (4)$$

где σ_{xy} описывает смешанный второй момент, а σ_x и σ_y отвечают стандартным отклонениям [2]. Если две переменные x и y таковы, что в пределе бесконечно большого числа измерений их смешанный второй момент равен нулю (и, следовательно, $r = 0$), то эти переменные считаются некоррелированными. Если после конечного числа измерений коэффициент корреляции мал, то это будет подтверждением гипотезы о том, что величины x и y некоррелированы [2].

Предположим, что величины x и y описывают введенные выше базисные спектры. Тогда выражение (4) позволяет оценить степень их линейной зависимости. Используя известные выражения для смешанного второго момента σ_{xy} и стандартных отклонений σ_x и σ_y (см. [1,2]), получим выражение для коэффициента линейной корреляции между базисными спектрами в виде

$$r = \frac{\sum_{i,r}^N [sp_{ir} - \overline{sp}_i] [\overline{sp}_{kr} - \overline{sp}_k]}{\sqrt{\sum_{i,r}^N [sp_{ir} - \overline{sp}_i]^2 \sum_{k,r}^N [\overline{sp}_{kr} - \overline{sp}_k]^2}}, \quad (5)$$

где $\overline{sp}_i = \frac{1}{N} \sum_{i,r}^N sp_{ir}$. Условие равенства r нулю означает равенство нулю числителя в (5), что будем условно обозначать как

$$c(sp_i, sp_k) = 0. \quad (6)$$

В основу предлагаемого метода разложения спектра многокомпонентной системы положен постулат о том, что спектры составляющих эту систему компонент не коррелированы между собой. В связи с этим выражение (6) можно рассматривать как формальное выражение критерия НКК для спектров sp_i и sp_k .

2. Двухкомпонентная система

Рассмотрим простейший случай двухкомпонентной системы, в которой некоррелированность базисных спектров является априорной. Такой системой является, например, система "исследуемый образец в измерительном блоке". В тех случаях, когда вклад измерительного блока (так называемый фон измерений) существенен, измеряемый спектр образца является составным и возникает проблема вычитания фона. Для решения этой задачи обычно получают систему, состоящую из двух независимо измеренных спектров:

$$\begin{aligned} \varphi_p^{(1)}(\omega) &= sp_1(\omega), \\ \varphi_p^{(2)}(\omega) &= k_1 sp_1(\omega) + k_2 sp_2(\omega), \end{aligned} \quad (7)$$

где $sp_1(\omega)$ является спектром фона, а $sp_2(\omega)$ — истинным спектром образца. Задача вычитания фона сводится к определению весового множителя k_1 . Если спектры $\varphi_p^{(1)}$ и $\varphi_p^{(2)}$ регистрируются при одинаковых условиях, то множитель k_1 может быть достаточно точно определен по известным параметрам эксперимента. В ряде случаев определение спектра фона само по себе является трудоемкой задачей, что имеет место, например, в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Спектры фона и образца измеряются обычно в разных циклах, причем не всегда можно проконтролировать изменение ряда параметров измерения от цикла к циклу, в связи с чем возникает серьезная задача определения множителя k_1 .

Рассмотрим решение этой задачи путем построения базиса $\{sp_1, sp_2\}$ системы (7). Построим остаточный спектр $\mathcal{R}\varphi_p^{(2)}$

$$\mathcal{R}\varphi_p^{(2)} = \varphi_p^{(2)} - a\varphi_p^{(1)}, \quad (8)$$

где a - параметр. Потребуем, чтобы спектры $\mathcal{R}\varphi_p^{(2)}$ и $\varphi_p^{(1)}$ удовлетворяли критерию НКК (6), а именно

$$c(\mathcal{R}\varphi_p^{(2)}, \varphi_p^{(1)}) = 0. \quad (9)$$

Решая уравнение (9) относительно a , получаем для него следующее выражение:

$$a_0 = \frac{\sum_{r=1}^M (\varphi_{p_r}^{(2)} - \overline{\varphi_p^{(2)}}) * (\varphi_{p_r}^{(1)} - \overline{\varphi_p^{(1)}})}{\sum_{r=1}^M (\varphi_{p_r}^{(1)} - \overline{\varphi_p^{(1)}})^2}. \quad (10)$$

Соответствующие базисные спектры имеют вид:

$$a_0 \varphi_p^{(1)} = k_1 sp_1, a$$

$$\mathcal{R}_0 \varphi_p^{(2)} = k_2 sp_2.$$

Построенные базисные спектры должны быть проанализированы с точки зрения выполнения контрольных требований, указанных выше.

3. Трехкомпонентная композитная система

Система уравнений (I) в общем случае трехкомпонентной системы при $m = n$ запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi_p^{(1)} &= k_1^{(1)} sp_1 + k_2^{(1)} sp_2 + k_3^{(1)} sp_3, \\ \varphi_p^{(2)} &= k_1^{(2)} sp_1 + k_2^{(2)} sp_2 + k_3^{(2)} sp_3, \\ \varphi_p^{(3)} &= k_1^{(3)} sp_1 + k_2^{(3)} sp_2 + k_3^{(3)} sp_3. \end{aligned} \quad (II)$$

Поскольку нас чаще всего интересуют не сами базисные спектры sp_i , а парциальные спектры $k_i^{(j)} sp_i$, то система (II) может быть перенормирована на любую тройку весовых множителей $k_i^{(j)}$ при условии, что индекс i в этой тройке принимает все три значения $i=1,2,3$. Для дальнейших рассуждений удобнее всего произвести перенормировку на коэффициенты $k_i^{(1)}$, тогда система (II) запишется в виде:

$$\begin{aligned} \varphi_p^{(1)} &= sp_1^{(1)} + sp_2^{(1)} + sp_3^{(1)}, \\ \varphi_p^{(2)} &= \alpha_1 sp_1^{(1)} + \alpha_2 sp_2^{(1)} + \alpha_3 sp_3^{(1)}, \\ \varphi_p^{(3)} &= \beta_1 sp_1^{(1)} + \beta_2 sp_2^{(1)} + \beta_3 sp_3^{(1)}. \end{aligned} \quad (I2)$$

Исходные уравнения, лежащие в основе построения трехмерного базиса и отвечающие критерию НКК, имеют вид:

$$\begin{aligned} c(sp_1^{(1)}, sp_2^{(1)}) &= 0, \\ c(sp_1^{(1)}, sp_3^{(1)}) &= 0, \\ c(sp_2^{(1)}, sp_3^{(1)}) &= 0. \end{aligned} \quad (I3)$$

Пути построения базиса зависят от вида дополнительных условий, накладываемых на коэффициенты уравнений системы (I2) и на интегральные соотношения между спектрами. В каждом конкретном случае они определяются параметрами исследуемой системы (см., например, построение базисных колебательных спектров трехкомпонентных кремнеземов [6,7]).

4. Реализация вычислительной процедуры

Алгоритм вычислительного процесса построения базиса (I) с условиями (I3) основывается, как это было показано на примере двухкомпонентной системы, на построении остаточного спектра $\mathcal{R}\varphi_p$, не коррелированного с одним из экспериментальных

спектров или их разностью. Диалоговая процедура вычисления параметра a_0 по формуле (10) и построения остаточного спектра $\mathcal{R}_0 \varphi_p$ по формуле (8) реализована в виде программы DECOMP.WQ1 [8] для табличного процессора Quattro Professional фирмы Borland (расширенный аналог Lotus 1-2-3 или VisiCalc).

Для проверки работоспособности метода был проведен следующий вычислительный эксперимент. Были построены пары спектров $\varphi_p^{(1)}$ и $\varphi_p^{(2)}$, состоящих из двадцати гауссианов каждый и содержащих по 200 точек. Для каждой пары спектров была проведена серия экспериментов, в которых величина дисперсии Δ , одинаковая для всех гауссианов, менялась от 5 до 100 условных единиц, а амплитуда оставалась постоянной и составляла 1000 условных единиц. Положения центров гауссианов определялись с помощью генератора случайных чисел программы Quattro Professional, т.е. модельные спектры были априорно некоррелированными. Было рассмотрено десять таких пар: в каждом случае пара спектров рассматривалась как система, аналогичная системе (7): спектр $\varphi_p^{(1)}$ отождествлялся с базисным спектром sp_1 , а спектр $\varphi_p^{(2)}$ полагался составным. Для его разложения строился базис $\{sp_1, sp_2\}$ с использованием критерия НКК так, как показано выше для системы (7). В каждом случае определялся коэффициент a_0 и вычислялся остаточный спектр $\mathcal{R}_0 \varphi_p^{(2)} = \varphi_p^{(2)} - a_0 sp_1$. В девяти случаях из десяти значение коэффициента a_0 лежало в интервале $(-0.15, +0.15)$ ("физически разумное" значение $a_0 = 0$). В одном случае значение a_0 оказалось равным 0.4. Столь значительное отличие a_0 от нуля в проведенном эксперименте связано с конечным числом измерений (20 гауссианов). В этом случае, как сказано выше в соответствии с [2], речь может идти не об установлении некоррелированности спектров, а о подтверждении гипотезы некоррелированности. При этом качественным критерием значимости коэффициента корреляции является вероятность $P_N(|r| \geq |r_0|)$ того, что n измерений двух нескоррелированных переменных дадут коэффициент корреляции $|r| \geq |r_0|$. В соответствии с таблицей 9.2 в [2] при $n=20$, P_N при $r_0=0.4$ составляет 8%, а для $r_0=0.5$ - 2%. Таким образом, при $n=20$, по крайней мере, 10% измерений должны быть "плохими", что согласуется с полученными выше результатами.

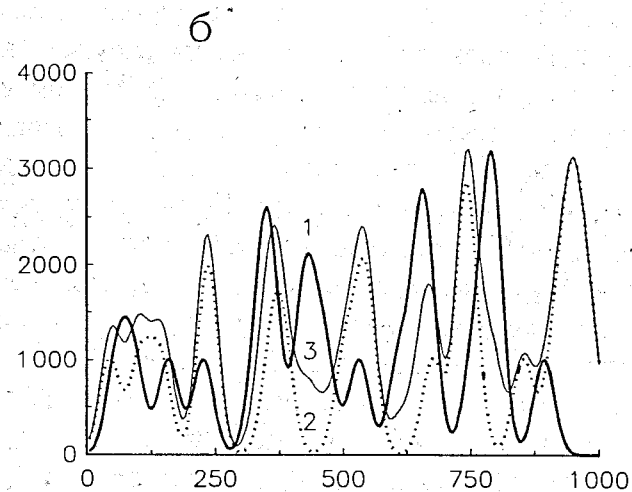
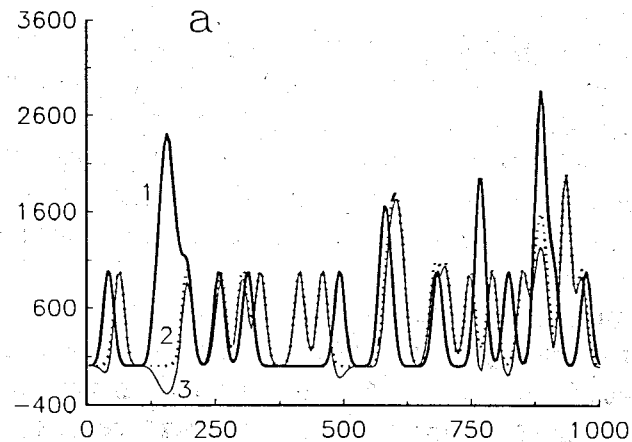


Рис. I. Модельные спектры 20-ти гауссианов:
 а) $a_0 = 0,12$, $\Delta = 10$; б) $a_0 = -0,35$, $\Delta = 20$;
 1-спектр $\varphi_p^{(1)}$; 2-спектр $\varphi_p^{(2)}$; 3-остаточный спектр $\mathcal{R}_0 \varphi_p^{(2)}$.

Результаты вычислительного эксперимента

дисперсия	a_0 , серия I	a_0 , серия 2
5	0.095	-0.08
10	0.121	-0.170
15	0.149	-0.273
20	0.160	-0.355
25	0.157	-0.414
30	0.151	-0.453
40	0.146	-0.464
50	0.15	-0.413
75	-	-0.253
100	-	-0.115

В таблице приведены результаты двух серий вычислительного эксперимента. Первая серия представляет результат, "худший из обычных". Вторая серия отвечает абсолютно худшему результату (один на десять "обычных"). В обеих сериях наблюдается зависимость величины a_0 от величины дисперсии Δ . Однако установить общий для всех серий закон этой зависимости не удалось.

На рис. I приведены исходные спектры $\varphi_p^{(1)}$ и $\varphi_p^{(2)}$ и показаны вычисленные спектры $\mathcal{R}_0 \varphi_p^{(2)}$, отвечающие $a_0 = 0.12$ и $\Delta = 10$ (а) и $a_0 = -0.35$ и $\Delta = 20$ (б). Величина a_0 в первом случае соответствует средней величине a_0 в "обычных" сериях, во втором случае она близка к наихудшему значению. Соответствующие величины Δ обеспечивают достаточную иллюстративность хорошо выраженной структуры спектров. Как видно из рисунка, в первом случае отклонение "вычисленного" спектра $\mathcal{R}_0 \varphi_p^{(2)}$ от исходного $\varphi_p^{(2)}$ пренебрежимо мало. Во втором случае различия между спектрами $\varphi_p^{(2)}$ и $\mathcal{R}_0 \varphi_p^{(2)}$ достаточно значительны. Однако они касаются, в основном, интенсивности спектров, в то время как форма спектра $\mathcal{R}_0 \varphi_p^{(2)}$ практически полностью соответствует форме спектра $\varphi_p^{(2)}$. Таким образом, даже в неблагоприятном случае, когда некоррелированность спектров лишь в достаточной степени вероятна, построенные базисные спектры хорошо передают форму искомым спектров. Поскольку чаще всего при анализе спектра колебаний интересуются его формой, то этот результат также можно считать содержащим полезную информацию. Кроме того, в реальном колебательном спектре число линий существенно превышает 20, а их амплитуды не являются одинаковыми, что влечет за собой уменьшение вероятности случайного коррелирования спектров.

5. Математический образ колебательного спектра

Математическим образом спектра колебаний системы является плотность колебательных состояний $g(\omega)$:

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_k^N \delta(\omega - \omega_k), \quad (I4)$$

где k нумерует колебательные моды в системе, состоящей из N атомов. Экспериментальный образ этой функции существенно зависит от метода измерений (ИК, КР, НРН и т.д.), но в каждом случае он может формально рассматриваться как результат свертки набора δ -функций в (I4) с гауссоподобной аппаратной функцией. С этой точки зрения экспериментальный образ $g(\omega)$ становится аналогичным модельному спектру, рассмотренному выше и поэтому к нему может быть применен критерий НКК.

В случае НРН-измерений цепочка последовательных преобразований, связывающих характеристики колебательного спектра с измеряемым, выглядит следующим образом:

$$\omega_k, A_k^n \longrightarrow \sigma(\omega, T) \longrightarrow N(T, t). \quad (I5)$$

Здесь ω_k и A_k^n описывают собственную энергию (частоту) и собственный вектор k -той колебательной моды, индекс n нумерует ядра атомов и сорт химического элемента. Поперечное сечение рассеяния нейтронов σ в общем случае описывается суммой

$$\sigma(\omega, T) = \sigma^{(1)}(\omega, T) + \sigma^{(mph)}(\omega, T) + \sigma^{(mpl)}(\omega, T), \quad (I6)$$

где индексы (1), (mph) и (mpl) соответствуют процессам однофононного, многофононного и многократного рассеяния, соответственно [8]. $N(T, t)$ представляет собой экспериментально измеряемый спектр рассеяния нейтронов при температуре T в зависимости от экспериментального параметра t (например, времени пролета нейтронов).

Двукратно взвешенная на квадратах амплитуд рассеяния и смещений атомов плотность колебательных состояний, или ниже *амплитудно-взвешенная плотность состояний* (АВПС)

$$G(\omega) = \sum_n^{\nu} G_n(\omega) = \sum_n^{\nu} \frac{|b_n|^2}{M_n} \sum_k^N |A_k^n|^2 \delta(\omega - \omega_k), \quad (I7)$$

где b_n и M_n описывают амплитуду рассеяния нейтрона на ядре n и массу этого ядра, а ν определяет число атомов различного сорта, представляет колебательный спектр в сечении рассеяния и является экспериментальным образом плотности колебательных состояний, измеряемой методом НРН. Сечение однофононного рассеяния $\sigma^{(1)}$ связано с этой величиной линейно, в то время как в другие члены ряда (I6) величина $G_n(\omega)$ входит через многоазовую самосвертку (см. например [9]). Однако и эта функция, даже при условии, что спектр рассеяния обусловлен однофононными процессами, может быть получена из экспериментального спектра лишь в результате решения обратной задачи. Как известно, задачи на обратную свертку в общем случае не поддаются решению, поэтому в практике эксперимента по неупругому

рассеянию аналогом точной функции $G(\omega)$ является несколько заглубленная функция $\tilde{G}(\omega)$, определяемая как

$$\tilde{G}_T(\omega) = \frac{N_T(T, t(\omega))}{\phi(t(\omega), E(\omega)) * K(\omega, T)}. \quad (I8)$$

Здесь $\phi(t(\omega), E(\omega))$ - преобразованная аппаратная функция спектрометра, а функция $K(\omega, T)$ имеет вид

$$K(\omega, T) = \frac{k \hbar |Q|^2}{k_0 2\omega} \frac{\exp(-2W)}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \quad (I9)$$

и легко вычисляется, если известна угловая конфигурация эксперимента.

Отличие полученной функции $\tilde{G}_T(\omega)$ от истинной функции $G(\omega)$ минимально при низких температурах, когда рассеяние нейтронов обусловлено, главным образом, однофононными процессами.

При построении базисных спектров АВПС $\tilde{G}_T(\omega)$ составной системы исходим из основного предположения о том, что искомые спектры соответствуют спектрам составляющих эту систему компонент и некоррелированы между собой. Это предположение оправдано, если пространственно-ядерному группированию системы на компоненты отвечает деление полной системы нормальных координат на независимые подсистемы, определенные исключительно на выделяемых ядерных подсистемах. Строго такое разделение невозможно, и в системе, описываемой N атомами, каждая из нормальных координат содержит вклады смещений всех атомов. Однако в действительности в колебательном спектре многоатомной системы всегда можно выделить блоки колебательных частот, связанных только с определенными группами атомов, так называемые характеристические частоты, что хорошо известно на примере многоатомных молекул (подробное обсуждение этой проблемы см. в [10]). Нормальные координаты этих колебаний, или собственные векторы колебательных мод, содержат при этом преобладающий вклад смещений именно этих атомов. Плохо обоснованное приближение характеристических частот, или, что то же, независимых спектров, тем не менее, экспериментально выполняется в

огромном числе случаев и служит основой одного из главных методов структурной химии многоатомных молекул. Это приближение мы положили в основу построения базисных спектров композитных кремнеземов [6,7].

6. Пример построения базиса с применением критерия НКК: очистка спектра от фона

В связи с большой стоимостью эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов, при каждом измерении спектра образца спектр фона не измеряется, если эксперимент ведется в стандартном измерительном блоке. Обычным способом очистки экспериментального спектра от фона является вычитание стандартного сглаженного спектра фона (спектра алюминиевой кассеты и криостата), нормированного на I час измерений, из экспериментального спектра, также нормированного на I час измерений, с весовым множителем, равным I . Однако у такой процедуры имеется два существенных недостатка.

Стандартный спектр фона (рис.2) можно разделить на две составляющих, имеющих разную природу. Первая составляющая представляет собой собственно колебательный спектр алюминия. Ее вклад зависит от количества алюминия, на котором происходит рассеяние нейтронов, и определяется интенсивностью падающего нейтронного пучка. При применении стандартного измерительного блока (стандартная кассета плюс криостат) колебания абсолютного вклада спектра алюминия в общий спектр определяются колебаниями интенсивности пучка. Эти колебания, достигающие иногда 10%, можно частично компенсировать перенормировкой спектра на интегральную интенсивность пика быстрых нейтронов.

Второй составляющей фона является бесструктурный спектр многофононного рассеяния в измерительном блоке и многократного рассеяния, включая рассеяние на образце. Эта составляющая пропорциональна интегральной интенсивности рассеяния. В случае, если образец рассеивает достаточно сильно, вклад мно-

гократного рассеяния в нем может стать больше вклада от рассеяния на измерительном блоке и указанная выше перенормировка интенсивности этого вклада не учитывает.

Эти трудности значительно уменьшаются, если задача вычитания фона из экспериментального спектра решается построением базиса системы уравнений (7), поскольку при этом производится оптимизация процедуры вычитания для обеих компонент одновременно. Для проверки работоспособности этого способа вычитания фона и сравнения его результатов с результатами обычных процедур был поставлен специальный эксперимент.

При 80К в течение 12,45 часов был измерен спектр НРН от стандартного измерительного блока. Этот спектр можно представить состоящим из стандартного спектра фона и спектра белого шума со средней линией, равной нулю. Обозначим соответствующий ему спектр $\mathcal{P}_p^{(2)}$. Разложение его на указанные компоненты было проведено тремя способами:

1) вычитанием стандартного спектра фона $\mathcal{P}_p^{(1)} = sp_1$ с весовым множителем, равным I ;

2) вычитанием стандартного фона с весовым множителем, определяемым отношением интегральных интенсивностей пиков быстрых нейтронов в измеренном спектре и в стандартном спектре: в данном эксперименте этот множитель оказался равным 0.947;

3) вычитанием фона методом построения базиса системы уравнений (7) с использованием критерия НКК; составляющие базис спектры sp_1 и sp_2 представляют спектр стандартного фона и спектр белого шума.

На рис.3 показаны полученные три спектра sp_2 , пронумерованные в соответствии с порядковым номером описанных выше процедур. Из рисунка видно, что только спектр 3 может считаться спектром белого шума. Весовой множитель, с которым был вычтен спектр стандартного фона из спектра $\mathcal{P}_p^{(2)}$, равен 0.878. Отличие его от I обусловлено эмпирическим учетом изменения интенсивности падающего нейтронного пучка. Таким образом процедура построения базиса (3), использующая критерий НКК, позволила получить лучший результат.

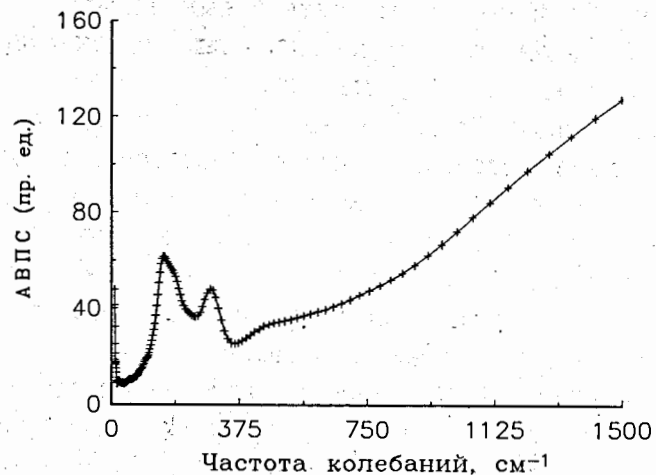


Рис.2. Спектр рассеяния нейтронов на измерительном блоке, 80К.

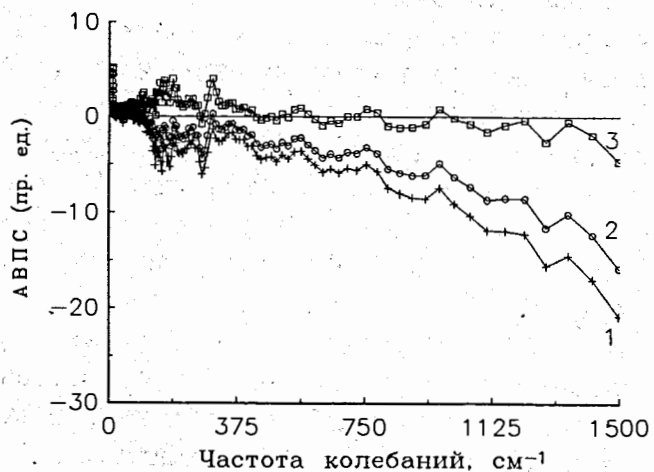


Рис.3. Спектр белого шума в спектре фона. Результат вычитания стандартного фона с весовым множителем: 1) $k=1$; 2) $k=0,947$; 3) $k=0,878$.

Заклучение

Описанный выше метод построения базисных спектров колебаний составной системы основывается на введенном постулате о том, что колебательные спектры систем, не имеющих общих нормальных координат, не коррелированы. Строгая математическая аргументация метода затруднительна, и поэтому его нужно рассматривать как полуэмпирический, разумность применения которого определяется лишь разумностью получаемых с его помощью результатов. В приведенных выше примерах модельных спектров и в задаче вычитания фона, в которых некоррелированность базисных спектров была априорной, полученные результаты оказались непротиворечивыми и физически значимыми.

Существенным вопросом при применении метода является оценка ошибок. Они складываются из многих факторов. Так, применительно к спектрам AVPS, ошибки связаны, в первую очередь, с процедурой первичной математической обработки экспериментальных времяпролетных спектров НРН. Основным источником ошибок при этом является пренебрежение процессами многофононного и многократного рассеяния, а также использование для обработки спектра НРН алгоритма, отвечающего математическому выражению для поперечного сечения рассеяния от кристалла. Корректно учесть погрешности, вносимые этими процедурами, не представляется возможным. Влияние этих ошибок минимально при низкой температуре, когда спектр рассеяния обусловлен, в основном, однофононными процессами.

Серьезную неудовлетворенность вызывает отсутствие независимого критерия разделения полной системы нормальных координат на подсистемы нормальных координат, отвечающих отдельным компонентам сложной системы. Тем не менее, несмотря на это, не будет преувеличением сказать, что накопление опыта по применению метода, несомненно, позволит сформулировать эмпирические критерии его применимости, как это имеет место сейчас для широко используемого метода характеристических частот в колебательной спектроскопии многоатомных молекул.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность Ю.М.Останевичу, И.П.Садикову, С.А.Ишмаеву, А.А.Чернышеву, В.Д.Хаврюченко за стимулирующие и полезные дискуссии и критические замечания.

Литература

1. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. *Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов*. М.: Наука, 1986.
2. Тэйлор Дж. *Введение в теорию ошибок*. М.: Мир, 1985, 272с.
3. Kay S.M., Marpl S.L., *Proceedings IEEE*, 1981, 69, p.5-51.
4. Дженкинс Г., Ваттс Д., *Спектральный анализ и его приложения*. М.: Мир, 1971-72, вып. I и 2.
5. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. *Численные методы*. М.: Наука, 1987.
6. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф. ОИЯИ, Р14-92-86, Дубна, 1992.
7. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф. ОИЯИ, Р14-92-87, Дубна, 1992.
8. Маркичев И.В. *Разложение составного спектра на парциальные составляющие: программа DESOMP.WQ1*, М.:УДН им. П.Лумумбы, 1992, IOc.
9. Гуревич И.И., Тарасов Л.В. *Физика нейтронов низких энергий*. М.: Наука, 1965.
10. Грибов Л.А., Дементьев В.А. *Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул*. М.: Наука, 1981, 460с.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 марта 1992 года.