

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P14-95-77

А.А.Валиуллин\*, Л.Д.Зарипова\*, В.И.Лущиков

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ  
С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ.  
МЕТОДЫ МИНИМИЗАЦИИ ЦЕЛЕВОЙ ФУНКЦИИ

---

\*Казанский государственный университет

1995

## ВВЕДЕНИЕ

Получение достоверной информации из экспериментальных спектров предполагает оптимизацию принятых моделей спектра и анализ полученного множества решений с учетом статистической оценки параметров моделей. При этом на всех этапах обработки спектров целесообразно применение эффективных вычислительных процедур. Спектр при этом удобно представить как одномерный массив  $\{X_j\}$ , каждый элемент которого соответствует определенному значению сканирующего параметра. Наиболее часто для оптимизации применяют метод наименьших квадратов с целевой функцией определенного вида. Некоторые методы минимизации целевой функции рассмотрены в разделе 2. Там же описан комбинированный алгоритм анализа спектров, сочетающий методы минимизации нулевого и второго порядков.

При изучении реальных объектов с помощью спектроскопических методов необходимо извлекать информацию об их структурных параметрах. Спектры, получаемые при исследовании методами дифракции нейтронов, рентгеновских лучей, ЭПР, ЯМР и ЯГР, от сложных объектов, таких как сплавы, аморфные соединения, некоторые природные минералы и др., представляют собой суперпозицию множества компонент с близкими значениями параметров, что обусловлено как соответствующими вариациями в структурном окружении атомов, так и внешними факторами (монохромность источников, градиенты температурного и электромагнитного полей, отклик детектора и т.д.). Для описания таких спектров моделируют распределения по соответствующим параметрам. В разделе 1 излагается подход к описанию спектров с распределенными параметрами, основанный

на допущении о несимметричном гауссовом характере распределения определяющего параметра для каждой компоненты, имеющей свой набор значений остальных параметров.

## 1. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

Как было уже сказано во введении, спектры многокомпонентных соединений, как правило, представляют собой суперпозицию множества компонент с близкими значениями параметров, и при отсутствии достаточной информации о структурном упорядочении в этих соединениях возникает необходимость восстановления функции распределения. Далее будет рассмотрена методика описания мессбауэровских спектров в предположении наличия функции распределения определенного вида без ее непосредственного восстановления [1]. Аналогичные построения можно провести и для других спектрометрических методов.

Рассмотрим возможные изменения квадрупольного расщепления, величины локального магнитного поля или какого-либо другого параметра  $x_k$  в зависимости от некоторого структурного параметра  $t$ , в качестве которого, например, может выступать степень замещения атомов матрицы на атомы примеси или другой подобный параметр, оказывающий наиболее сильное влияние на изменения параметра  $x_k$ . При этом необходимо учитывать вероятность реализации какого-либо значения параметра  $t$ , задаваемую биномиальным распределением, которое для достаточно большого количества неэквивалентных состояний

можно аппроксимировать нормальным распределением, схематично изображенным на рис.1.1в [2]:

$$N(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-t_m}{\sigma}\right)^2\right]. \quad (1.1)$$

Если предположить линейный характер зависимости  $x_k(t)$ , то для функции распределения  $P(x_k)$  получим соответственно:

$$P(x_k) = P_0 \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_k - \bar{x}_k}{\sigma_k}\right)^2\right]. \quad (1.2)$$

Таким образом, распределение  $P(x_k)$  также будет нормальным и будет описываться гауссовой кривой.

Тем не менее довольно часто встречаются случаи, когда зависимость  $x_k(t)$  не только не представляется линейной, но оказывается даже немонотонной. В ряде случаев эту зависимость можно представить квадратичной, причем несимметрично расположенной по отношению к среднему значению структурного параметра  $t_m$  (рис.1.1б), что обусловлено влиянием вторичных эффектов структурного упорядочения:

$$x_k(t) = x_k(t_0) - a_k(t-t_0)^2. \quad (1.3)$$

С учетом такой зависимости  $x_k(t)$  распределение (1.2) преобразится к виду:

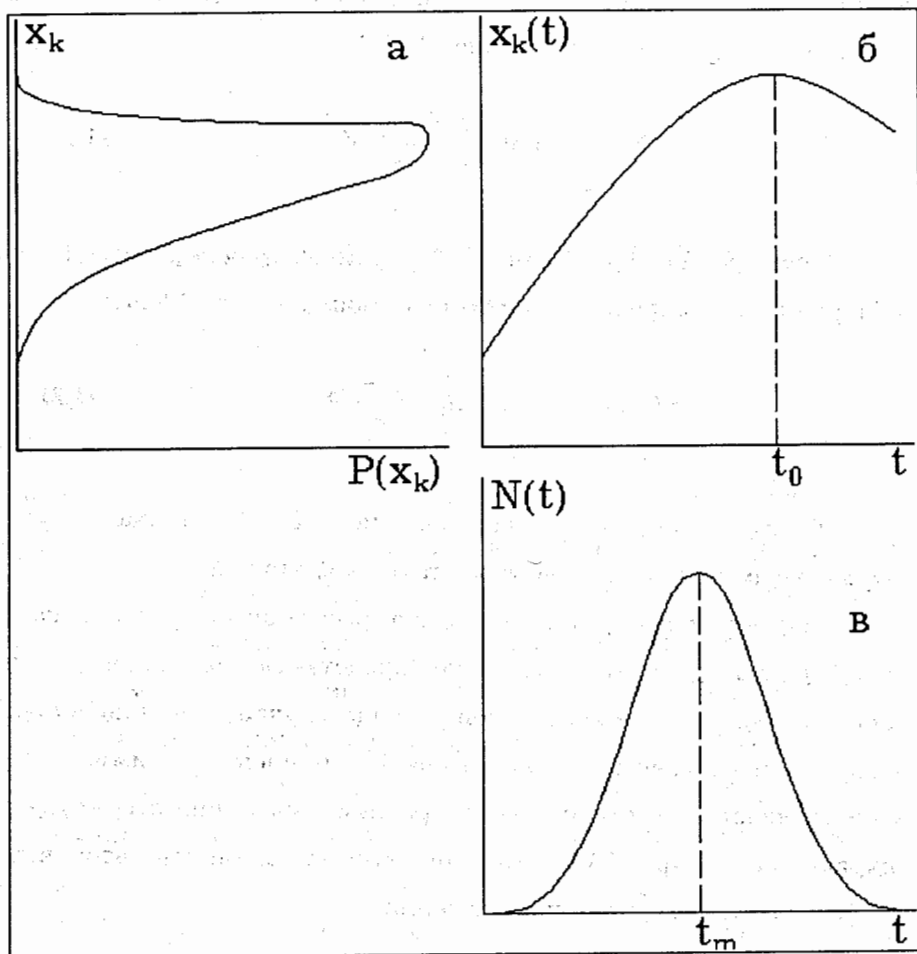


Рис.1.1. Диаграмма распределения вероятности  $P(x_k)$  в случае немонотонной зависимости  $x_k(t)$

$$P(x_k) = P_0 \left\{ \eta(x_k - x_k^0) e^{-\frac{1}{2} \frac{(x_k - x_k^0)^2}{\sigma_U}} + \eta(x_k^0 - x_k) e^{-\frac{1}{2} \frac{(x_k - x_k^0)^2}{\sigma_L}} \right\}, \quad (1.4)$$

и, как видно из рис.1.1а, распределение уже не оказывается симметричным и может характеризоваться двумя значениями дисперсий  $\sigma_U$  и  $\sigma_L$ .

Таким образом, во многих случаях функция распределения  $P(x_k)$  может быть аппроксимирована набором несимметричных гауссовых составляющих. При этом возможна соответствующая аппроксимация мессбауэровского спектра набором несимметрично уширенных гауссово-лоренцевых компонент:

$$L_i(\bar{V}, \bar{G}, \bar{A}, s, h) = \sum_{k=1}^m \frac{A_k}{1 + p_k + hp_k^2}, \quad (1.5)$$

где 
$$p_k = \left( \frac{V_i - V_k}{G_k} \right)^2 \frac{1}{1 + |s| \eta(\ln(V_i - V_k))},$$

здесь  $\eta(\ )$  - функция Хевисайда;  $h$  - параметр гауссовости компонент;  $s$  - параметр несимметричного уширения;  $m$  - количество линий данной компоненты (2 - для дублетов и 6 - для секстетов);  $l = 1$  для  $k < m/2$  и  $l = -1$  для  $k > m/2$ ;  $\bar{V}, \bar{G}, \bar{A}$  - соответственно положения линий, полуширины и амплитуды отдельных линий,  $V_i$  - текущее значение скоростной шкалы мессбауэровского спектрометра;  $i$  - номер канала спектрометра.

Весь спектр, таким образом, можно представить суммой  $Q$  компонент:

$$Y_i(N_\infty, \{\bar{V}, \bar{G}, \bar{A}, s, h\}) = N_\infty - \sum_{l=1}^Q L_{il}. \quad (1.6)$$

Как можно видеть из соотношений (1.5) и (1.6), такое описание спектра является, в сущности, дискретным. Это значительно сокращает объем вычислительных процедур, ограничивая, однако, диапазон применения данного подхода указанными выше допущениями.

На рис.1.2 показан пример описания с использованием (1.6) спектра природного гидрогетита, в котором локальное поле убывает по мере вхождения в структуру воды. Подобным же

образом описываются спектры, содержащие кроме магниторасщепленной еще и квадрупольную компоненту (дублет). Традиционное квазинепрерывное описание таких спектров привело бы к результату, требующему дополнительную интерпретацию другими средствами.

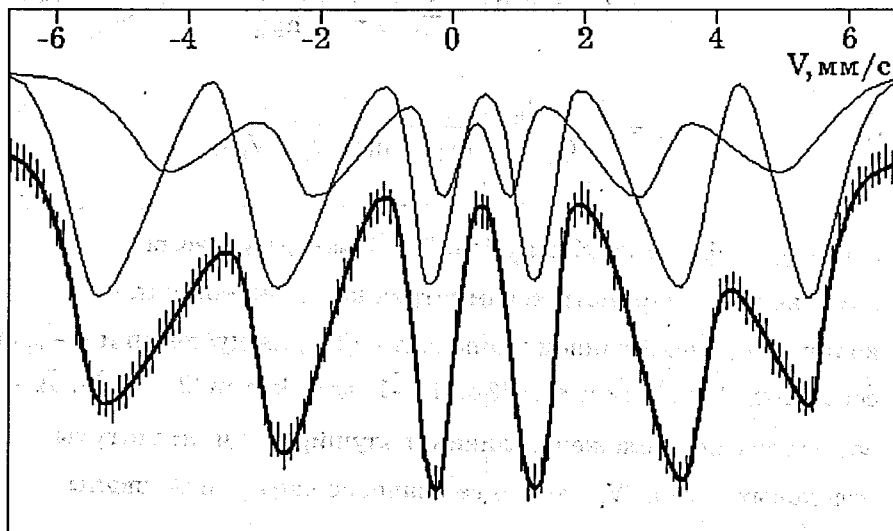


Рис.1.2. Мессбауэровский спектр гетита, обработанный с использованием (1.6)

Таким образом, описание мессбауэровских спектров с использованием компонент (1.5) во многих случаях достаточно обоснованно. В то же время такой подход является более гибким, чем обычное квазинепрерывное описание, так как позволяет выделить в спектре отдельные компоненты с существенно различным набором мессбауэровских параметров, имеющие различный вид распределений  $P(x_k)$  для определяющего параметра.

## 2. МЕТОДЫ МИНИМИЗАЦИИ ЦЕЛЕВОЙ ФУНКЦИИ

Наиболее часто для оптимизации применяют метод наименьших квадратов, когда в качестве целевой функции используется статистический критерий [3]:

$$F(\bar{X}, \bar{x}) = \frac{1}{(N-n)} \sum_{i=1}^N [X_i - Y_i(\bar{x})]^2 \omega_i, \quad (2.1)$$

где  $X_i$  - массив экспериментальных значений спектра размерности  $N$ ;  $\bar{x}$  - вектор параметров модели размерности  $n$ , который, в соответствии с принятой функциональной зависимостью  $Y_i(\bar{x})$ , задает массив  $Y_i$  расчетных значений спектра;  $\omega_i$  - статистический вес  $i$ -го измерения, в качестве которого, согласно нормальному закону распределения отклонений  $(X_i - Y_i)$ , используется величина  $1/X_i$  или, для режима с реперным измерением  $X_R$ ,  $\omega_i = 1/[X_i(1 + X_i/X_R)]$ . Величина  $F(\bar{X}, \bar{x})$  описывается  $\chi^2$  - распределением с  $(N - n)$  степенями свободы, и поэтому для оценки качества описания спектра применяют критерий Пирсона [2].

Некоторые методы минимизации целевой функции (2.1) рассматриваются подробно далее. Описан также комбинированный алгоритм анализа спектров, сочетающий методы минимизации нулевого и второго порядков.

Процедура минимизации  $F(\bar{X}, \bar{x})$  (2.1) должна быть достаточно надежной и эффективной, т.е. завершаться в ближайшем локальном минимуме с достаточно высокой точностью его определения при затрате приемлемого количества времени.



Исходя из перечисленных выше соображений были проанализированы несколько методов оптимизации. Оптимизация модели спектра с использованием критерия (2.1) представляет собой задачу нелинейного программирования с существенным ее усложнением ввиду того, что значения  $X_i$  имеют случайный характер [4]. Поверхность целевой функции (2.1) в  $n$ -мерном гиперпространстве имеет в этом случае очень сложный вид и содержит множество локальных минимумов и один глобальный минимум, в котором функция (2.1) достигает своего минимально возможного значения. Различные аспекты поиска глобального минимума рассмотрены, например, в работе [5]. Предполагая, что такая стратегия определена, остановимся на задаче поиска ближайшего локального минимума, который при некоторых предположениях должен оказаться глобальным. Эта задача решается с помощью какого-либо метода оптимизации.

Достаточно полно методы оптимизации рассматриваются в работе [4], некоторые эффективные методы оптимизации рассмотрены также в работе [6].

Из прямых методов поиска минимума  $F(\bar{X}, \bar{x})$  наиболее эффективным, видимо, следует считать метод Хука-Дживса (метод конфигураций), стратегия которого подробно описана в работе [7]. В этом методе поиск производится на основе информации о поведении целевой функции в окрестности базисной точки  $\bar{x}_B$ . В этом принципиальное преимущество данного метода по сравнению с методами, использующими производные от целевой функции, т.к. в последнем случае мы имеем информацию только о локальном поведении  $F(\bar{X}, \bar{x})$  в данной точке.

Что касается методов, использующих производные, то здесь, очевидно, следует отдать предпочтение методам квадратичной

аппроксимации, поскольку они используют максимум информации о локальном поведении целевой функции в данной точке. Аналогичный вывод сделан в работе [3], где также проводился сравнительный анализ нескольких методов поиска. В этой работе, однако, использовались численные методы для вычисления производных. Между тем в работе [6] показано, что такое вычисление производных существенно снижает эффективность процедуры поиска, поэтому нами вычисление производных задавалось аналитически. Возникающее при этом некоторое усложнение программного обеспечения оправдывается сокращением времени счета и большей точностью нахождения минимума.

Рассмотрим более подробно алгоритмы использованных нами методов поиска [1].

Поиск в методе конфигураций происходит следующим образом (рис.2.1). Сначала производится исследующий поиск из базисной точки  $\bar{x}_B$  поочередно по всем компонентам  $\bar{x}$ , и в случае удачного поиска далее производится перемещение по образцу:

$$\bar{x}' = 2\bar{x} - \bar{x}_B, \quad (2.2)$$

где  $\bar{x}$  - вектор параметров в результате исследующего поиска. Затем  $\bar{x}$  принимается в качестве очередной базисной точки, а из точки  $\bar{x}'$  производится исследующий поиск, и если он оказывается успешным, то вновь производится перемещение согласно (2.2). Если же исследующий поиск из  $\bar{x}'$  не привел к уменьшению  $F(\bar{X}, \bar{x})$ , то конфигурация разрушается, и процесс вновь начинается с исследующего поиска из последней базисной точки. Если и этот поиск не приводит к успеху, то происходит уменьшение приращений  $d_i$ , если они не меньше наперед заданных величин, в противном случае процесс поиска завершается.

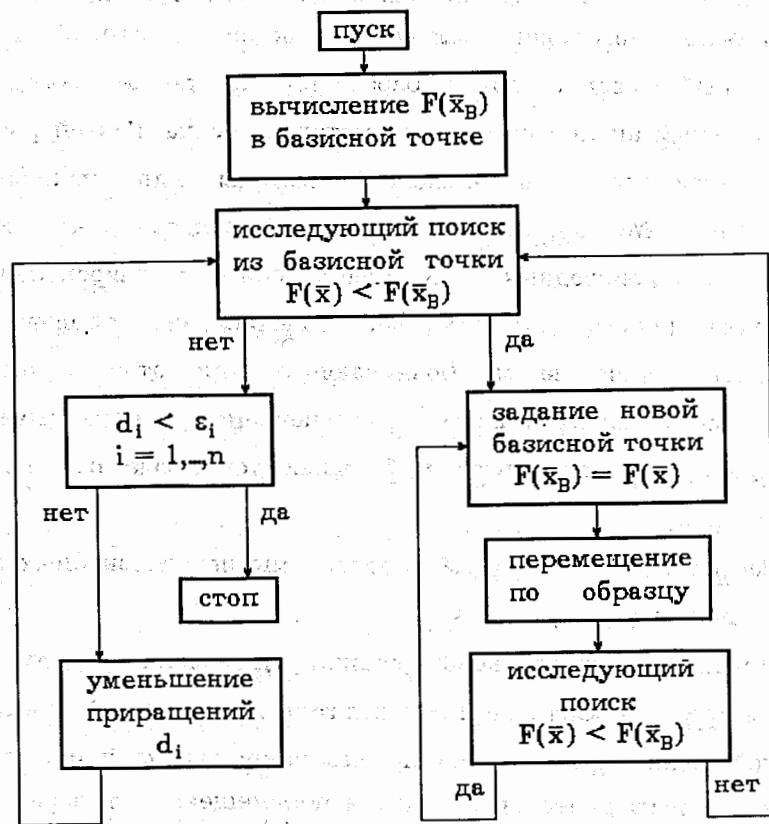


Рис.2.1. Блок-схема метода Хука-Дживса (конфигураций)

Следует отметить, что такой алгоритм минимизации  $F(\bar{X}, \bar{x})$  может привести к ситуации, когда при значительном удалении от минимума мы будем иметь уже довольно малые приращения, и в результате продолжительность поиска существенно увеличивается. Нами в данный алгоритм было введено правило, согласно которому приращения, приводящие в исследующем поиске к уменьшению целевой функции, увеличивались следующим образом:

$$d_i = d_i \exp\left[1 / \left(1 + \frac{F(\bar{x}) - F(x_i)}{F(\bar{x}_B) - F(x_i)}\right)\right] \quad (2.3)$$

Здесь  $F(\bar{x}_B)$  - значение  $F(\bar{X}, \bar{x})$  в базисной точке,  $F(\bar{x})$  - текущее значение в исследующем поиске,  $F(x_i)$  - улучшенное значение в результате приращения  $d_i$ ,  $i$  - индекс параметра. Возможность увеличения приращений дала значительный выигрыш по времени, т.к. сделала процесс поиска минимума более гибким и динамичным.

Методы квадратичной аппроксимации основаны на представлении функции (2.1) в окрестности точки  $\bar{x}_0$  квадратичной функцией:

$$\varphi(\bar{x}) = F(\bar{x}_0) + (\bar{x} - \bar{x}_0)^T \bar{g}(\bar{x}) + \frac{1}{2} (\bar{x} - \bar{x}_0)^T \bar{G}(\bar{x}_0) (\bar{x} - \bar{x}_0) \quad (2.4)$$

где  $g_i(\bar{x}_0) = \frac{\partial F(\bar{x}_0)}{\partial x_i}$ ,  $G_{ij}(\bar{x}_0) = \frac{\partial^2 F(\bar{x}_0)}{\partial x_i \partial x_j}$  - матрица Гессе,  $i, j = 1, \dots, n$ .

Условие минимума функции (2.4) можно записать в виде [6]:

$$\bar{g}(\bar{x}_0) + \bar{G}(\bar{x}_0)(\bar{x}_m - \bar{x}_0) = 0,$$

откуда:

$$\bar{x}_m = \bar{x}_0 - \bar{G}^{-1}(\bar{x}_0) \bar{g}(\bar{x}_0) \quad (2.5)$$

Используя соотношение (2.5), можно организовать итерационный процесс, положенный в основу метода Ньютона-Рафсона [6]:

$$\bar{x}_{k+1} = \bar{x}_k - \lambda_k \bar{G}^{-1}(\bar{x}_k) \bar{g}(\bar{x}_k) \quad (2.6)$$

Множитель  $\lambda_k$  определяется одномерным поиском в направлении  $\bar{G}^{-1}(\bar{x}_k) \bar{g}(\bar{x}_k)$ . Весьма эффективным является использование в качестве одномерного поиска кубической интерполяции по методу Давидона [6].

Как было показано [6], процедура минимизации в соответствии с (2.6) является эффективной, если выполняется условие выпуклости целевой функции  $G^{-1}(\bar{x}_k)$  - положительно определена). Между тем поверхность  $F(\bar{X}, \bar{x})$  для неразрешенных спектров имеет сложный вид и даже в окрестности минимума может оказаться невыпуклой. Одним из способов преодоления этих трудностей является использование комбинированных методов поиска. Если вместо отрицательно определенной  $G^{-1}(\bar{x}_k)$  использовать единичную матрицу, то, как видно из (2.6), метод Ньютона-Рафсона будет заменяться методом наискорейшего спуска. Возможно построение также другого комбинированного алгоритма, когда на начальном этапе используется метод конфигураций, а вблизи от минимума начинает работать метод Ньютона-Рафсона, обеспечивая быстрое завершение процесса поиска.

Таблица 2.1  
Результаты оптимизации модели спектра НПП+Fe различными методами ( $F(\bar{X}, \bar{x})_{нач.} = 22.1$  при  $(N-n) = 72$ )

метод	$\Delta F$		положение линий, каналы			
	$F_c$	относ. % время счета	НПП		Fe	
параметры стандартных поглотителей			-26.69 ± 0.06	8.83 ± 0.06	-20.97 ± 0.18	13.72 ± 0.18
Ньютона-Рафсона+наиск.спуск	26.7	1.1	-26.57 ± 0.20	8.87 ± 0.19	-20.93 ± 0.33	13.87 ± 0.35
Давидона-Флетчера-Пауэла	0.22	3.6	-26.62 ± 0.14	8.82 ± 0.14	-21.04 ± 0.21	13.76 ± 0.22
конфигураций	0.13	5.2	-26.66 ± 0.12	8.79 ± 0.12	-21.07 ± 0.19	13.66 ± 0.19
конфигураций+Ньютона-Рафсона	0.00	1.0	-26.70 ± 0.12	8.81 ± 0.12	-21.05 ± 0.19	13.69 ± 0.19

Здесь  $\Delta F = F(\bar{X}, \bar{x})_{min} - F_c$ ,  $F(\bar{X}, \bar{x})_{min}$  - полученное значение  $F(\bar{X}, \bar{x})$  для данного метода,  $F_c = 1.377$  - минимум, найденный методом конфигураций+Ньютона-Рафсона.

Другой мерой для обеспечения устойчивости процесса поиска является использование вместо  $G^{-1}(\bar{x}_k)$  некоторой аппроксимирующей матрицы  $\bar{N}_k$ , которая обновляется по определенному правилу на каждой итерации, но всегда остается положительно определенной. Одним из удачных в этой группе методов считают метод Давидона-Флетчера-Пауэла (ДФП) [6]. В качестве начальной матрицы  $\bar{N}_0$  берут обычно единичную матрицу. Важное достоинство метода ДФП заключается в использовании свойства сопряженных направлений, согласно которому наиболее благоприятное направление поиска является сопряженным по отношению к предыдущему направлению [6].

Для сравнительной оценки эффективности рассмотренных методов была проведена оптимизация модели спектра, представляющего собой наложение двух перекрывающихся дублетов, полученных от стандартных поглотителей: НПП и внутренних линий железной фольги. Оптимизируемая модель содержала два дублета, положения линий которых изначально попарно совпадали. Результаты оптимизации этой модели различными методами приведены в таблице 2.1.

Как видно из этой таблицы, все методы достигли глобального минимума, о чем свидетельствует примерное соответствие найденных положений линий положениям для стандартных поглотителей. Между тем наиболее удачным, очевидно, следует признать комбинированный метод конфигураций+Ньютона-



Рафсона, с помощью которого была достигнута максимальная точность за минимальное количество времени.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Башкиров Ш.Ш., Валиуллин А.А., Зарипова Л.Д. Анализ месбауэровских спектров с распределенными параметрами. Методы минимизации целевой функции. - М.:ВИНИТИ, Деп.рук.№2523-В92 от 3.08.92.
2. Гришин В.К., Живописцев Ф.А., Иванов В.А. Математическая обработка и интерпретация физического эксперимента. - М.: изд-во МГУ, 1988.
3. Лагунов В.А., Полозенко В.И. Определение параметров сверхтонкой структуры спектров ЯГР на ЭВМ. "Заводская лаборатория", 1977, т.43, №8, с.947-951.
4. Жиглявский А.А., Жилинскас А.Г. Методы поиска глобального экстремума. - М.: Наука, 1991.
5. Snyman J.A., Fatti L.P. A multi-start global minimization algorithm with dynamic search trajectories. J.Optimiz.Theory and Appl., 1987, v.54, 121-141.
6. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. - М.: Мир, 1975.
7. Уайлд Д.Дж. Методы поиска экстремума. - М.: Наука, 1967.

Рукопись поступила в издательский отдел  
24 февраля 1995 года.

Валиуллин А.А., Зарипова Л.Д., Лущиков В.И.  
Анализ спектров с распределенными параметрами.  
Методы минимизации целевой функции

P14-95-77

Предложен метод анализа сложных спектров с распределенными параметрами. Такие спектры часто получаются при исследовании некоторых многокомпонентных систем какими-либо спектроскопическими методами, такими как нейтронная и рентгеновская дифракция, ЭПР, ЯМР, мессбауэровская спектроскопия и т.д. Этот метод основан на предположении асимметричного гауссового распределения основного спектроскопического параметра. Параметры распределения оптимизируются в процессе обработки спектра. Ответственным моментом при обработке спектра является оптимизация принятой модели спектра. Сравняются и обсуждаются некоторые методы оптимизации. Установлено, что наиболее удачным является комбинированный алгоритм анализа спектров, сочетающий методы минимизации нулевого и второго порядков.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1995

#### Перевод авторов

Valiullin A.A., Zaripova L.D., Lushchikov V.I.  
Analysis of Spectra with Distributed Parameters.  
Aim Function Minimization Methods

P14-95-77

The method of the analysis of the complicated spectra with distributed parameters is proposed. Such spectra are often obtained when some multicomponent system is studied by any spectroscopic method such as neutron and X-ray diffraction, EPR, NMR, Mössbauer spectroscopy and so on. This method is based on the assumption of the asymmetric Gaussian distribution of the principal spectral parameter. The distribution parameters are optimized during fitting process. The crucial point of the fit procedure is the optimization of the chosen spectrum model. Some optimization methods are compared and discussed. It is ascertained that the more successful is the method combining the zero and second order methods.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1995