

5. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Vol. 27f2, ed. H.P.J. Wijn. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 231.
6. Allenspach P., Furrer A., Hulliger F. // Phys. Rev. 1989. **B39**, No. 4. P. 2226.
7. Allenspach P., Furrer A., Bruesch P. et al. // Physica C. 1989. **157**, No. 1. P. 58.
8. Mesot J., Allenspach P., Staub U. et al. // Phys. Rev. 1993. **B47**, No. 10. P. 6027.
9. Bakharev O.N., Dooglav A.V., Egorov A.V. et al. // Appl. Magn. Reson. 1992. **B3**, No. 3. P. 613.
10. Morin P., Kazei Z. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. **11**, No. 4. P. 1289.
11. Nekvasil V. // Solid State Commun. 1988. **65**, No. 10. P. 1103.
12. Ирхин Ю.П. // УФН. 1988. **154**, № 2. С. 321.
13. Kazei Z.A., Kolmakova N. P., Shishkina O.A. // Physica B. 1998. **245**, No. 1. P. 164.
14. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985.
15. Казей З.А., Колмакова Н.П., Платонов В.В. и др. // ЖЭТФ. 2000. **118**, № 3(9). С. 602.

Поступила в редакцию  
10.12.01

УДК 669.017.3; 533.77

## ВЕЙВЛЕТ-СГЛАЖИВАНИЕ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ КРИВЫХ

А.Ю. Лавренов

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: anton@solst.phys.msu.su

**Рассмотрена процедура вейвлет-сглаживания экспериментальных данных, представляющих собой совокупность шума и нескольких кривых, форма которых считается априорно известной. Показано, что вейвлет-сглаживание значительно эффективнее метода сглаживания Савицкого–Голая. Вейвлет-метод позволяет получить решение обратной задачи, устойчивое к выбору точки начального приближения, а также дает возможность определить количество кривых простой формы, на которые следует раскладывать экспериментальные данные.**

### Введение

Проблема решения обратной задачи существует достаточно давно, но ее актуальность не снижается и в настоящее время. Избыточная, зашумленная информация вместе с недостатком знаний о природе явления приводит к тому, что анализ экспериментальных данных может дать несколько физических картин, причем выбор «правильной» оказывается затруднительным. В основе настоящей работы лежит анализ экспериментальных данных, полученных для насыщенных водородом сплавов Pd–Ta, Pd–Mo, Pd–Er и др. [1, 2]. В этих сплавах наблюдаются быстротекущие процессы, из-за которых эксперимент нельзя повторить — в том смысле, что полученные в разных временных интервалах данные будут относиться к разным состояниям образца. Поэтому объективная процедура анализа экспериментальных результатов является важным моментом исследования.

Для образцов сплавов рентгеноструктурными методами определялись основные параметры внутреннего строения металлической матрицы. В результате эксперимента были получены дифракционные максимумы, состоящие из 100–200 точек. При разных измерениях для одного и того же образца изменялись положения дифракционных максимумов, их

ширина и асимметрия, что указывало на многофазность исследуемой системы. В ряде случаев определить параметры получающихся фаз разложения однозначным образом было невозможно.

Наличие шума приводит к нескольким вариантам решения обратной задачи, т. е. разложение профиля на составляющие происходит по-разному в зависимости от того, где выбираются положения кривых разложения в качестве первого приближения. Еще одной проблемой является то, что принцип минимизации суммы квадратов невязок не всегда приводит к физически правильному результату. Например, чем большее количество фаз входит в разложение, тем более точно можно подобрать профиль, однако некоторые кривые оказываются уже, чем аппаратная ошибка, и их надо исключить из рассмотрения. В этих процедурах отсутствуют твердые критерии, и выбор того или иного решения может оказаться субъективным.

Для того чтобы лучше выявить особенности структуры, обычно применяется процедура сглаживания методом Савицкого–Голая полиномами второй степени по девяти точкам. Количество точек подбирается так, чтобы на сглаженной кривой оставалось «оптимальное» число деталей. Большая часть шума устраняется этим методом, однако некоторая остаю-

щаяся «бугристость» все равно приводит к неоднозначности, особенно для тех экспериментов, когда состояние сплава далеко от состояния равновесия.

Следующей процедурой является метод нелинейной аппроксимации получившегося сглаженного профиля суммой «простых» линий. В рентгеноструктурных экспериментах для кристаллов с дефектами можно взять форму линии для одной фазы в виде лоренциана [3]:

$$I(x) = \frac{2A}{\pi} \frac{w}{w^2 + 4(x - x_0)^2}, \quad (1)$$

где  $A$  — площадь под кривой,  $w$  — полуширина,  $x_0$  — положение максимума. Однако эта форма не вполне хорошо описывает поведение профиля линии вблизи «крыльев» распределения. И этот недостаток информации о профиле линии также приводит к дополнительным трудностям в решении обратной задачи. Итерационная процедура дает один из возможных минимумов в сумме квадратов отклонений точек экспериментальной и подогнанной кривой, тогда как локальных минимумов может быть много, и есть вероятность того, что полученный минимум не является главным. При большом числе составляющих дифракционной картины задача нахождения минимума становится еще более неоднозначной по отношению к начальным значениям, в дополнение к этому появляется опасность, что решение не имеет физического смысла, например, получено отрицательное значение интенсивности. При этом результате приходится повторять процедуру разложения, но уже с другими начальными параметрами.

Для решения проблемы неоднозначности нахождения минимума необходимо ввести процедуру «отжига» экспериментальных данных. В названии этого метода лежит сравнение с поведением тел при повышении температуры, так как в этом случае частично теряется информация о внутреннем строении структуры: происходит гомогенизация, плавление и т. п. Цель процедуры — максимально возможным образом сгладить данные, получить устойчивое разложение на составляющие, а затем полученные параметры разложения использовать в качестве начального приближения для кривой, на которой сглажено меньшее количество деталей, и т. д. Эта процедура выявляет глобальный минимум, устойчивый к выбору точки начального приближения. Резюмируя, можно сказать, что одной из начальных процедур в анализе экспериментальных данных является сглаживание. Эффективно сглаженная кривая, не содержащая шума, указывает на основные физические детали дифракционной картины. Ее разложение на составляющие является однозначной процедурой, устойчивой по отношению к начальным параметрам разложения, причем в таком разложении даже указывается число фаз, так как нефизичные фазы не влияют на профиль, сливаясь с фоном. Однако могут возникать случаи, когда расстояния

между линиями разных фаз меньше, чем ширина аппаратной функции, тогда в пределах точности измерения их нужно рассматривать как одну линию.

В последнее десятилетие широкую популярность приобрел вейвлет-анализ [4–6]. В первую очередь это связано со сжатием данных, так как выбором вейвлета можно задать тип и некоторый «масштаб» информации, которую нужно сохранить. Все остальное выбрасывается как ненужная информация. Преимущество перед «классическим» фурье-преобразованием заключается в свойстве масштабировать рассматриваемые данные, т. е. мы можем выбирать те детали, которые считаем нужными. Вейвлет-преобразования являются частным случаем более общих масштабных преобразований, для них существует богатая математическая база, и они позволяют совершать обратные преобразования, поэтому в настоящей работе были использованы именно вейвлет-преобразования. Для рассматриваемого типа кривых можно выбрать любую функцию масштабного преобразования, лишь бы она была локализована в пространстве, чтобы убрать информацию о шуме. В следующих разделах будет описана процедура сглаживания с помощью вейвлет-функции МНАТ — «Мексиканская шляпа» (вторая производная от гауссиана),

$$\psi(x) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \right]. \quad (2)$$

МНАТ-вейвлет, имеющий узкий энергетический спектр и два равных нулю момента (нулевой и первый), хорошо приспособлен для анализа сложных сигналов. Его форма примерно соответствует форме дифракционной кривой (в отличие от других вейвлетов). Игнорируя наиболее регулярные полиномиальные составляющие, такой вейвлет позволяет анализировать мелкомасштабные флуктуации и особенности высокого порядка. Результативность процедуры сглаживания на основе МНАТ-вейвлета была проверена на многих «сложных» экспериментальных кривых.

### 1. Процедура сглаживания

Процедура сглаживания заключается в двойном вейвлет-преобразовании — прямом и неполном обратном. Рассмотрим прямое преобразование.

Различные особенности вейвлет-преобразований широко рассматривались в ряде обзоров, например в [4, 5]. Прямое вейвлет-преобразование совершается по формуле

$$W(a, b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \psi\left(\frac{x-b}{a}\right) dx. \quad (3)$$

Параметр  $a$  обычно называют «окном» преобразования, а  $b$  — смещением.

В результате прямого преобразования в зависимости от выбора ширины «окна» получается смазанное распределение: усредняется высокочастотная

(мелкомасштабная) компонента, а также выпадают полиномиальные составляющие первого и второго порядка. Величина усреднения определяется шириной окна, а его характер — типом вейвлета. Прямой анализ такого изображения, хотя в нем и подчеркнуты основные особенности, обусловленные выбором вейвлета, нецелесообразен. На зависимости  $W(a, b)$  можно проводить анализ ряда особенностей экспериментальных кривых, например, искать точки перегиба на разных масштабах или выявлять асимметрию. Однако прямое преобразование не дает преимуществ по сравнению со «стандартной» техникой анализа на основе сглаживания по методу Савицкого–Голая.

Преимущество становится очевидным после совершения обратного преобразования и получения сглаженной функции:

$$\tilde{f}(x) = \frac{2}{C_\psi} \int_{a_0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W(a, b) \frac{1}{\sqrt{a}} \psi\left(\frac{x-b}{a}\right) \frac{dbda}{a^2}, \quad (4)$$

где  $a_0$  — минимальная ширина «окна»,

$$C_\psi = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\omega)|^2 \frac{d\omega}{|\omega|}$$

вычисляется от фурье-образа вейвлета. Для вейвлета МНАТ  $C_\psi = 4$ .

Информация о шуме содержится в компонентах, лежащих в области ширины «окна», близкой к нулю. Эту область следует исключить из рассмотрения, поэтому необходимо определить критерий для выбора нижнего предела интегрирования  $a_0$ .

На рис. 1 приведен вид экспериментальных кривых после совершения двух вейвлет-преобразований с выбором разных нижних пределов интегрирования. Исходные данные содержат примерно 150 точек. При выборе ширины «окна»  $a_0$  в одну точку вейвлет-сглаженная кривая повторяет экспериментальную. При 2–3 точках на кривой остаются нефизичные мелкомасштабные особенности. Для 4 точек получается оптимальный профиль. Выбор «окна» в 5 и более точек приводит к размытию и потере информации. Говоря в целом, по мере возрастания  $a_0$  происходит фильтрация экспериментальных данных, усредняются детали, ширина которых меньше или сравнима с  $a_0$ . Видно, что существует некоторое «оптимальное» значение окна, при котором сглаженная кривая отображает все основные особенности поведения экспериментальных данных, учитывая следующие:

- 1) на профиле линии четко видна асимметрия и ее характер, что позволяет твердо говорить о количестве и объемном соотношении фаз, которые нужно включить в анализ;
- 2) устранен шум, приводящий к неоднозначности решения обратной задачи.

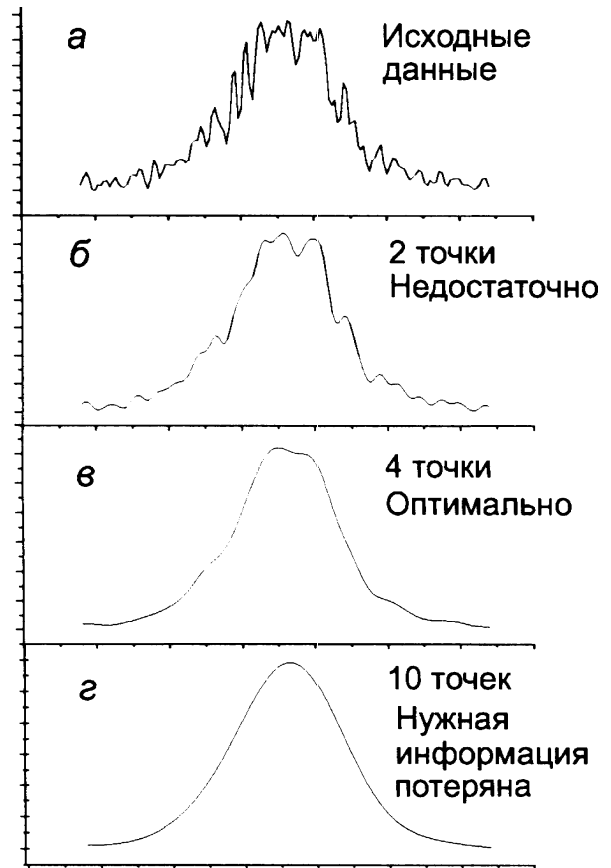


Рис. 1. Вейвлет-сглаженные экспериментальные данные при разном выборе ширины минимального «окна» преобразования. Исходные данные содержат порядка 150 точек. При выборе ширины окна в 1 точку вейвлет-сглаженная кривая повторяет экспериментальную (а), при 2–3 точках на кривой остаются нефизичные мелкомасштабные особенности (б), 4 точки — оптимальный профиль (в). Выбор окна в 5 и более точек приводит к размытию и потере информации (г)

Оптимальное значение «окна» зависит от количества точек, приходящихся на дифракционный максимум. Опытным путем было установлено, что для подобного рода экспериментальных кривых, содержащих от 100 до 150 точек на дифракционный максимум, величина  $a_0$  равна 4 точкам, для 150–200 точек  $a_0$  равна 5 точкам.

Описанная выше процедура была реализована в виде программы, работающей в дискретном пространстве точек. Число точек, получаемых в эксперименте, колеблется от 100 до 200. Экспериментальные данные помещались внутрь диапазона из 300 точек и продолжались значениями, заданными граничными точками экспериментальных данных, чтобы не было резких переходов, влияющих на дискретные преобразования. Максимальная ширина окна полагалась равной 200 точкам, минимальная — варьировалась. После преобразования профиль и масштаб кривой совпадали с исходными данными, однако значения интенсивности оказывались заниженными на некоторую постоянную величину, что тем не менее не влияет на решение обратной задачи, так как фон исключается из рассмотрения. Эффект

занижения связан с пространственной ограниченностью преобразований и с конкретным выбором вейвлета.

## 2. Сравнение решения обратной задачи для вейвлет-сглаженной кривой и кривой, сглаженной методом Савицкого–Голая

Экспериментальные данные из 150 точек были вейвлет-сглажены с оптимальным «окном» в 4 точки, а также сглажены методом Савицкого–Голая по 9 точкам полиномами второй степени (см. рис. 2). Для решения обратной задачи на профиле исходных данных (а) был выбран ряд особенностей: наличие двух «всплесков» в центре дифракционного максимума, а также одного на правом склоне. Центр каждого «всплеска» принимался за первоначальное положение одного из лоренцианов разложения с одинаковой шириной и площадью, а затем путем последовательного изменения всех параметров лоренцианов по алгоритму нелинейной аппроксимации выявлялась такая их конфигурация, когда сумма квадратов отклонения точек исходной и подогнанной кривой (величина  $\chi^2$ ) минимальна. Итерационная процедура прекращалась, когда все параметры лоренцианов переставали меняться в пределах заданной точности.

Результаты такого разложения представлены на рис. 2 (г, д, е); кружками под кривыми указаны

положения начальных лоренцианов. Разложение (е) состоит из двух лоренцианов: основного, который повторяет профиль исходной кривой, и дополнительного, который описывает профиль «всплеска» в центре кривой. Третий лоренциан выпадает из рассмотрения, сливаясь с фоном (прямая линия в нижней части графика). На разложении (д) каждый лоренциан описывает один из «всплесков». На вейвлет-сглаженной кривой (е) остаются только два лоренциана в пропорции, связанной с асимметрией дифракционного максимума. В разложениях (ж, з, и) положения начальных лоренцианов (квадраты под кривой) были выбраны по другому принципу: один лоренциан описывает небольшой подъем левого склона относительно правого, а два других — форму максимума в виде «столика», что особенно хорошо видно на вейвлет-сглаженной кривой (е). Результаты получаются примерно одинаковыми: два лоренциана описывают общий широкий профиль кривой, а третий описывает асимметрию левого склона. Тот же результат получается, если выбрать положения начальных лоренцианов в центре дифракционного максимума (кружки под кривой).

Путем случайного перебора положений начальных лоренцианов было установлено, что на вейвлет-сглаженной кривой разложение на три ненулевые составляющие можно провести единственным образом (и). В системе из трех лоренцианов величина  $\chi^2$  меньше, чем в системе из двух (е), поэтому

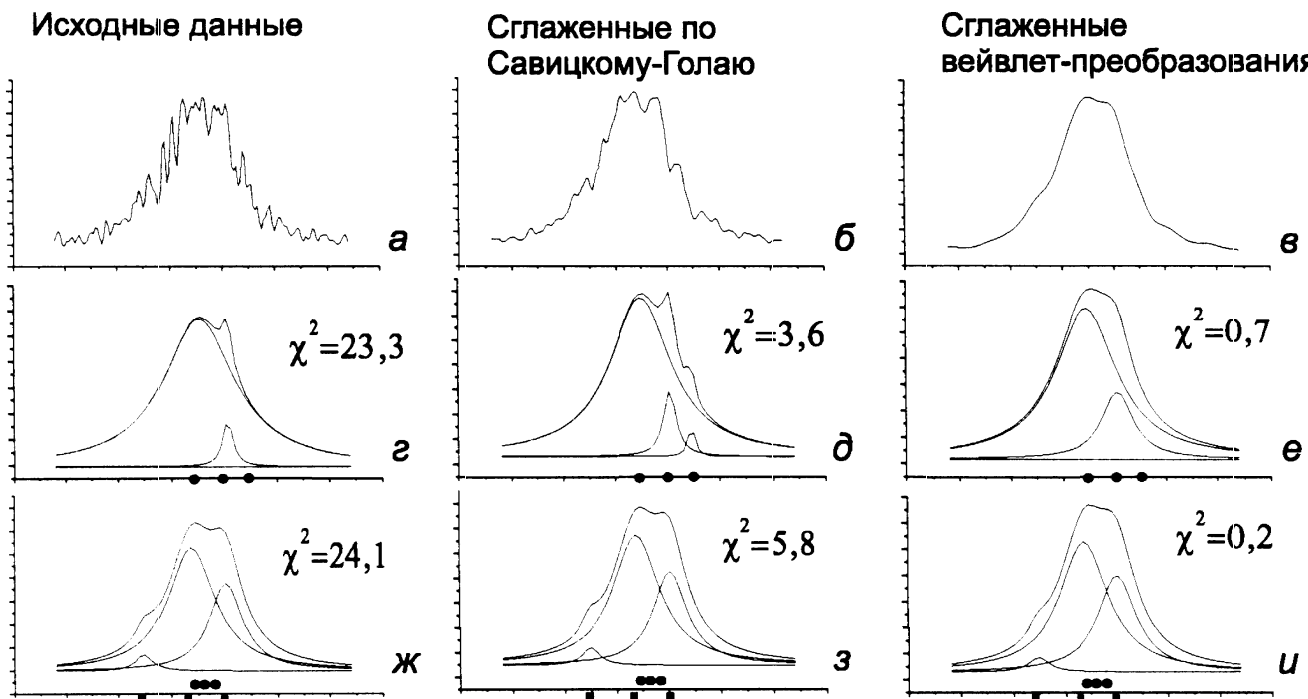


Рис. 2. Решения обратной задачи для трех типов кривых: экспериментальные данные из 150 точек (а), экспериментальные данные, сглаженные методом Савицкого–Голая по 9 точкам полиномами второй степени (б), вейвлет-сглаженные данные с минимальным значением «окна» в 4 точки (в). В верхней части рисунка (а, б, в) приведены соответствующие кривые. В средней (г, д, е) и нижней (ж, з, и) частях показано разложение на три лоренциана, а также приведена их огибающая. Положения начальных лоренцианов отмечены точками под кривой. Рядом с графиками приведены соответствующие значения суммы квадратов отклонения точек верхней в столбце кривой и огибающей суммы трех лоренцианов (величина  $\chi^2$ )

разложение на три лоренциана лучше удовлетворяет критерию решения обратной задачи по поиску глобального минимума величины  $\chi^2$ . Получившаяся система трехфазна. Это не очевидно при разложении исходных данных и данных, сглаженных по методу Савицкого–Голая. В этих случаях первое разложение обладает меньшей величиной  $\chi^2$ , однако ширина некоторых лоренцианов оказывается меньше аппаратной ошибки. По такому разложению нельзя судить о фазовом составе системы. Не содержащие физического смысла лоренцианы должны быть исключены из рассмотрения.

Следует отметить, что результат (*ж*), совпадающий с (*з*) и (*и*), получается в том случае, если процедура разложения опирается на сглаженные данные о форме дифракционного максимума (которые можно получить, например, из кривой (*в*)). Однако разложение исходных данных далеко не всегда приводит к корректному результату.

### Заключение

Метод вейвлет-сглаживания является наиболее эффективным способом сглаживания для подготовки к решению задачи разложения профиля экспериментальной кривой на несколько составляющих априорно заданной формы. Решение обратной задачи для сглаженной кривой является устойчивым к выбору начальных параметров. Глобальный

минимум для вейвлет-сглаженной кривой является наилучшим решением поставленной задачи по сравнению с несглаженной кривой и с кривой, сглаженной методом Савицкого–Голая. Использование вейвлет-сглаживания позволяет в значительной степени автоматизировать процедуру разложения экспериментальных данных на несколько составляющих.

Автор выражает свою признательность В.М. Авдюхиной, А.А. Кацнельсону и Г.П. Ревкевич за предоставленные экспериментальные данные, а также за полезное обсуждение полученных результатов.

### Литература

1. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // Кристаллография. 1999. **44**, № 1. С. 49.
2. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Ревкевич Г.П. // Перспективные материалы. 2001. № 3. С. 23.
3. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967.
4. Астафьева Н.М. // УФН. 1966. **166**, № 11. С. 1145.
5. Дремин И.М., Иванов О.В., Нечитайло В.А. // УФН. **171**, № 5. 2001. С. 465.
6. Mallat S. A Wavelet Tour of Signal Processing. Acad. Press, 1998.

Поступила в редакцию  
08.01.02

УДК 537.632.5

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ: К ТЕОРИИ $g$ -ФАКТОРА

И.В. Чепелева

(НИИЯФ)

**Представлены результаты расчета эффективных  $g$ -факторов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (основное состояние  $^2F_{5/2}$ ) в сильном кристаллическом поле кубической симметрии с орторомбическими искажениями. Полученные данные позволяют надежно интерпретировать спектры ЭПР  $\text{Ce}^{3+}$  в халькогенидных стеклах.**

Изучение методом ЭПР влияния примесных ионов на структурные и физико-химические свойства стекол представляет большой интерес. В настоящей работе приведены результаты расчета эффективных  $g$ -факторов спектра ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в халькогенидных стеклах, которые могут быть также использованы при интерпретации спектров этих ионов и в других стеклообразных системах.

Для спектров ЭПР примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , зарегистрированных нами ранее [1] в халькогенидных стеклах системы галлий–германий–селен при гелиевых температурах, характерно наличие двух

отчетливых экстремумов производной поглощения: интенсивного сигнала с эффективным  $g$ -фактором  $g_1 = 3.0$  и менее интенсивного сигнала с  $g_2 = 1.8$ , а также широкого размытого плеча со стороны сильных магнитных полей. Подобная структура спектров указывает на то, что парамагнитные центры должны иметь симметрию ниже аксиальной.

Сигнал ЭПР с эффективным  $g$ -фактором  $g_{\text{eff}} = 3$  наблюдался также на ионах  $\text{Ce}^{3+}$  в оксидных стеклах при температуре 5 К [2]. В работе [2] интерпретация этого сигнала была проведена в предположении, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  находятся в сильном аксиальном