

PACS numbers: 07.05.Kf, 61.05.Qr, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 76.80.+y, 82.80.Ej

## Компьютерное моделирование атомной структуры и сверхтонких взаимодействий в аустените Fe–C

А. Н. Тимошевский, С. О. Яблоновский, В. И. Еремин

*Институт магнетизма НАН и МОНМС Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36<sup>б</sup>,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Разработан новый метод обработки экспериментальных мёссбауэровских спектров, основанный на принципах самоорганизации. Метод не требует от исследователя задания стартовой модели спектра. Критерием согласия между экспериментальным и модельным спектром является оценка эмпирического риска. В результате обработки экспериментальных данных предлагается одна или несколько оптимальных моделей спектра. Тестирование метода на ряде экспериментальных модельных спектров показало его высокую эффективность. Метод использован для обработки экспериментальных мёссбауэровских спектров аустенита Fe<sub>10</sub>C. Получено более точное по сравнению с существующими разложение спектра на одну синглетную и две дублетных линии. Для интерпретации этих результатов методом FLAPW проведены расчёты электронной структуры и параметров сверхтонких взаимодействий для нескольких упорядоченных структур Fe<sub>32</sub>C<sub>2</sub>, моделирующих аустенит FeC<sub>0,0625</sub> с разным расположением атомов углерода. Результаты расчётов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Розроблено нову методу обробки експериментальних Мессбаверових спектрів, яка заснована на принципах самоорганізації. Метод не вимагає від дослідника задання стартового моделю спектра. Критерієм згоди між експериментальним і модельним спектром є оцінка емпіричного ризику. В результаті обробки експериментальних даних пропонується один або кілька оптимальних моделей спектра. Тестування методи на ряді експериментальних модельних спектрів показало її високу ефективність. Методу використано для обробки експериментальних Мессбаверових спектрів австеніту Fe<sub>10</sub>C. Одержано більш точне у порівнянні з наявними розкладання спектра на одну синглетну і дві дублетних лінії. Для інтерпретації цих результатів методою FLAPW проведено розрахунки електронної структури і параметрів надтонких взаємодій для декількох впорядкованих структур Fe<sub>32</sub>C<sub>2</sub>, що моделюють австеніт FeC<sub>0,0625</sub> з різним розташуванням атомів вуглецю. Результати розрахунків добре узгоджуються з

экспериментальными данными.

A new method based on the principles of self-organization is designed. For researcher, the method does not require to set up initial model of the spectrum. A criterion of correspondence between the experimental and model spectra is evaluation of empirical risk. Result of calculation is a set of optimal spectra models proposed to the researcher. Our tests for a number of experimental spectra showed a high efficiency of the method. The method is used for analysis of experimental Mössbauer spectra of  $\text{Fe}_{10}\text{C}$  austenite. As compared with already known expansions, we obtained a new accurate expansion of the measured spectrum into one singlet and two doublet lines. To interpret the results, we performed first-principle FLAPW calculations of electronic structure and hyperfine interactions in several ordered  $\text{Fe}_{32}\text{C}_2$  structures, which model  $\text{FeC}_{0.0625}$  austenite. There is a good agreement between the measured data and the theoretical calculations.

**Ключевые слова:** самоорганизация математических моделей, минимизация эмпирического риска, углеродистый аустенит, мёссбауэровские спектры, первопринципные расчёты.

*(Получено 18 ноября 2011 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

мёссбауэровская спектроскопия широко применяется для исследования электронной структуры и ближнего порядка в различных материалах. Часто этим методом удается получить уникальную информацию о локальном ближнем порядке в таких образцах, атомная структура которых не может быть исследована другими методами. Однако иногда возникают трудности при обработке мёссбауэровских спектров и их интерпретации. Разные группы исследователей при обработке одних и тех же экспериментальных спектров иногда получают разные результаты, что не позволяет делать однозначные выводы об электронной и атомной структуре образца. Примером могут служить мёссбауэровские спектры бинарных аустенитов Fe–C и Fe–N. На первый взгляд спектры этих парамагнитных материалов весьма просты. Однако при разложении их на компоненты разные авторы получали существенно отличающиеся результаты. Особенно это касается спектров азотистого аустенита. Для того чтобы интерпретация экспериментальных спектров была однозначной, необходимо иметь такой метод их обработки, который позволяет извлекать из эксперимента максимальное количество достоверной информации.

В настоящее время существует достаточно много методов и программ для обработки экспериментальных мёссбауэровских спектров. Все эти методы характеризуются общим подходом при разложении спектра на компоненты. Он заключается в необходимости выбора начальной модели спектра. Как правило, спектр представ-

ляется композицией функций Лоренца или Гаусса, начальные параметры которых выбираются вручную. Далее, используется метод наименьших квадратов (МНК) и производится приближение модельного спектра к экспериментальному. Для этого чаще всего применяется градиентный метод.

Злоказовым [1, 2] были разработаны математические методы анализа спектроподобных распределений и создан программный пакет АСТIV для обработки гамма- и рентгеновских спектров. Процедура решения задачи расшифровки функции, описывающей экспериментальный спектр, сводится к разложению этой функции на компоненты. Основным методом решения является — метод параметрической селективной аппроксимации. При этом используется алгоритм фильтрации для устранения выбросов и метод регуляризации Тихонова [3] при оценке параметров спектра.

Брюгеманом и др. была разработана программа для обработки мёссбауэровских спектров Univem [4]. В этом подходе используется аппроксимация суммы аналитических функций, описывающих отдельные компоненты обрабатываемого спектра. Качество аппроксимации оценивается по приближению суммарной функции (модельного спектра) к совокупности экспериментальных точек при условии нахождения минимума суммы квадратов отклонений (критерий  $\chi^2$ ). Число компонент и их положения вводятся вручную и варьируются при подгонке спектра.

Русаковым [5] были разработаны методы обработки и анализа мёссбауэровских данных и создана программа MS Tool. В этом программном комплексе следует выделить программу модельной расшифровки мёссбауэровских спектров с использованием априорной информации об объекте исследования (SPECTR) и программу по реставрации функций распределения параметров парциальных спектров — сверхтонкого магнитного поля, изомерного сдвига, квадрупольного расщепления и ширины мёссбауэровских линий (DISTR). Программа SPECTR решает задачу, которая сводится к поиску или уточнению значений небольшой совокупности физических параметров, которые в рамках выбранной модели однозначно описывают состояние мёссбауэровских ядер в твердом теле. Основной метод обработки — МНК. Программа DISTR использует метод регуляризации в его итеративном варианте [3]. В результате решения задачи получается некоторое дискретное представление результата реставрации функций распределения с оценкой статистической ошибки их характеристик.

В методе, предложенном в работе [6] предполагается, что спектр может быть представлен суммой линий Фойгта с разными положениями, ширинами и весовыми факторами. Это следует из предположения, что распределение вероятности ошибок в спектре описывается законом Гаусса (нормальный закон распределения вероятно-

сти ошибок), а сами компоненты имеют форму линий Лоренца, тогда свертка функций Лоренца и Гаусса есть функция Фойгта. Далее, как и в описанных выше методах, для численной оптимизации применяется МНК. В этой работе для получения устойчивого решения на каждом шаге алгоритма генерируются новые модели, которые содержат на одну компоненту больше.

Одним из новых направлений в обработке мёссбауэровских спектров является применение генетического алгоритма и его разных модификаций [7, 8]. В основе алгоритма лежит идея имитации биологических процессов эволюции природы. На начальном этапе алгоритма задается большое количество популяций (моделей), которые отличаются между собой свободными параметрами. Далее для каждой популяции эти параметры подгоняются с помощью алгоритмов экстремального поиска. Каждое найденное решение оценивается критерием  $\chi^2$ . На основе генетических операторов — скрещивания, мутации и селекции в следующем поколении из лучших популяций генерируются новые популяции. Предполагается, что с увеличением числа поколений алгоритм сходится к глобальному минимуму.

В большинстве методов [1, 2, 4–6] поиск неизвестных параметров разложения на компоненты начинается с того, что пользователем вручную задается первоначальная модель спектра. Однако часто встречаются спектры сложной формы, для которых эту модель выбрать сложно. Только в работах [7, 8] начальные модели генерируются случайным образом. Необходимо отметить, что существующие методы обработки экспериментальных мёссбауэровских спектров основаны на отыскании модели спектра, которая удовлетворяла бы минимуму критерия  $\chi^2$ . В основе выбора этого критерия, лежит предположение о нормальном законе распределения ошибок.

В настоящей работе предлагается новый метод, основанный на принципах самоорганизации математических моделей (Self-Organization of Mathematical Models—SOMM) [9] и минимизации эмпирического риска (Empirical Risk Minimization) [10]. В данном подходе оптимальное разложение спектра определяется из множества конкурирующих моделей спектра, а оценка точности разложения проводится по минимуму величины оценки эмпирического риска. Впервые эффективность использования принципов самоорганизации для обработки экспериментальных мёссбауэровских спектров была показана в работе [11]. Предлагаемый метод позволяет минимизировать участие пользователя в вычислительном процессе. При разложении спектра на компоненты, по сравнению с другими методами, нами решается более общая задача. Считается, что закон распределения вероятности ошибок неизвестен. Известно лишь, что он имеет ограниченную дисперсию. При этом необходимо построить наилучший алгоритм восстановления регрессии. Для оценки качества модели спектра в методе используется не  $\chi^2$ , а критерий мини-

мизации эмпирического риска. Согласно основным принципам самоорганизации, проводится конкурс среди моделей с разным числом компонент и по минимуму величины критерия эмпирического риска определяется модель оптимальной сложности.

Эффективность предлагаемого в данной работе метода продемонстрирована тестовыми расчетами при обработке модельных экспериментальных мёссбауэровских спектров соединений  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $Na_3Fe(CN)_6$  и образцов, полученных при смешивании этих соединений. Далее мы применили метод SOMM для разложения на компоненты экспериментального спектра аустенита  $Fe_{10}C$  из работы [14]. Для интерпретации полученных результатов мы провели серию первопринципных расчетов атомной структуры и параметров сверхтонких взаимодействий для нескольких упорядоченных структур  $Fe_{32}C_2$ , моделирующих аустенит  $FeC_{0,0625}$ .

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

Метод SOMM включает в себя алгоритм поиска оптимального синглетного набора и алгоритм комбинационного связывания синглетных линий. В первом алгоритме определяется оптимальное количество синглетных линий для модельного спектра. Для этого выбирается заведомо большое число синглетных линий с разными ширинами, которые расставляются по всей области спектра. Далее с помощью МНК определяются интенсивности линий. Из рассмотрения исключаются линии с отрицательными интенсивностями. Для оценки вклада каждой линии в спектр вычисляется коэффициент устойчивости этой линии. Далее для оценки достоверности модели вводится равномерная оценка величины эмпирического риска. Для оптимального приближения модельного спектра к экспериментальному спектру используется модифицированный итерационный процесс квазиньютоновского типа с применением ограничений на варьируемые параметры.

Второй алгоритм позволяет перейти от оптимального набора из синглетных линий к наборам из дублетных и синглетных линий. Для этого устраивается конкурс среди лучших моделей, которые описывают экспериментальный спектр. В результате пользователю предлагается несколько оптимальных вариантов, согласно принципу неокончателности решений [9].

В рамках метода SOMM задача восстановления интенсивности спектра по экспериментальным данным мёссбауэровского спектра сводится к задаче минимизации эмпирического риска по эмпирическим данным. Для этого требуется минимизировать функционал:

$$I(\alpha) = \int (y - F(x, \alpha))^2 P(x, y) dx dy, \quad (1)$$

где  $(y - F(x, \alpha))^2$  — функция потерь. Задана случайная и независимая выборка пар  $(x_i, y_i)$  ( $i = 1, n$ ), что соответствует положению и интенсивности на экспериментальном спектре. Плотность распределения вероятности  $P(x, y)$  при этом не известна.

Ставится задача отыскания по выборке фиксированного объема не функции, доставляющей точный минимум функционалу (1), а функции, доставляющей функционалу величину, близкую к минимальной с некоторой *надежностью*  $1 - \eta$  ( $0 < \eta < 1$ ). Для решения этой задачи необходимо определить условие существования равномерной сходимости средних к математическим ожиданиям. Таким условием есть ограничение на отношение моментов:

$$\sup_{\alpha} \frac{\sqrt[p]{\int (y - F(x, \alpha))^{2p} P(x, y) dx dy}}{\sqrt{\int (y - F(x, \alpha))^2 P(x, y) dx dy}} \leq \tau, \quad p \geq 2, \quad (2)$$

т.е. для любого фиксированного  $\alpha = \alpha^*$  отношение среднего  $p$ -го порядка случайной величины

$$\xi(\alpha^*) = (y - F(x, \alpha^*))^2$$

к среднему первого порядка не превосходит  $\tau$ . Согласно теореме 7.6 в работе [10], если множество  $F(x, \alpha)$  имеет конечную емкость  $r < n$ , то для  $p > 2$  с вероятностью  $1 - \eta$  одновременно для всех функций  $F(x, \alpha)$  выполняются неравенство

$$I(\alpha) < \left[ \frac{I_3(\alpha)}{1 - 2\tau a(p) \sqrt{\frac{r \left( \ln \frac{2n}{r} + 1 \right) - \ln \frac{\eta}{12}}{n}}} \right]_{\infty}, \quad \text{где } a(p) = \sqrt[p]{\frac{1}{2} \left( \frac{p-1}{p-2} \right)^{p-1}}. \quad (3)$$

При решении задачи минимизации эмпирического риска наша цель состоит в нахождении алгоритмов, которые на выборках фиксированного объема с заданной надежностью отыскивают функцию, доставляющую функционалу  $I(\alpha)$  значение, наиболее близкое к минимальному значению. Здесь мы используем более слабую априорную информацию о вероятностной мере распределения ошибки. С другой стороны используется достаточно узкий класс функций, в котором ведется восстановление. В качестве такого класса выбраны функции Лоренца (4), которые соответствуют квантово-механическому описанию процессов резонансного поглощения, испускания и рассеяния гамма-квантов ядрами в твердом теле

$$F(x, \alpha) = \frac{a\gamma^2}{4(x-f)^2 + \gamma^2}, \quad (4)$$

где  $a$  — интенсивность линии,  $f$  — её положение,  $\gamma$  — ширина на половине высоты.

Эмпирический функционал с учетом функций Лоренца запишется в следующем виде

$$I_s(\alpha) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \left( y_i - a_0 + \sum_{j=1}^m \frac{a_j \gamma_j^2}{4(x_i - f_j)^2 + \gamma_j^2} \right)^2, \quad (5)$$

где  $n$  — количество точек в экспериментальном спектре,  $a_0$  — интенсивность фона,  $a_j$  — интенсивность  $j$ -й линии Лоренца,  $f_j$  — её положение,  $\gamma_j$  — её ширина,  $\sigma_i^2$  — дисперсия  $y_i$ .

**Алгоритм поиска оптимального синглетного набора** заключается в определении параметров функционала (5). Согласно теории самоорганизации, поиск оптимального количества резонансных линий осуществляется перебором большого количества линий с разными положениями и ширинами.

На первом этапе генерируется стартовая модель с большим числом синглетных линий, которые имеют разные положения и ширины в заданных физически допустимых интервалах. При этом число изменяемых параметров линий не превышает количества экспериментальных точек. Положения линий определяются из проекции функции распределения экспериментального спектра. Таким образом, большее число линий расположено в области большой интенсивности спектра. Для положений и ширин линий в стартовой модели интенсивности определяются процедурой NNLS (nonnegative least square) [12] с условием неотрицательности  $a_j \geq 0$ .

В первом приближении для выражения (3) было выбрано, что  $2ta(p) = 1$ . Тогда оценка качества полученного приближения теоретического спектра к экспериментальному определяется по формуле:

$$\Delta(m) = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{1 - \sqrt{\frac{r(\ln n - \ln r + 1) - \ln \eta}{n}}}, \quad (6)$$

где  $\hat{y}_i$  — экспериментальный спектр,  $m$  — количество линий Лоренца,  $n$  — число экспериментальных точек,  $r = 3m + 1$  — число изменяемых параметров,  $\eta = n^{-1/2}$  — параметр статистической значимости.

Для получения новой модели с меньшим числом компонент применяются принципы самоорганизации. Экспериментальный спектр разбивается на четыре равных «подспектра», один из которых бу-

дет всегда обучающим, а остальные три — проверочными. Для каждой линии спектра с фиксированными положениями и ширинами с помощью процедуры NNLS определяются новые значения интенсивностей  $a_j^{(k)} \geq 0$ , где  $k$  — индекс «подспектра». Тогда устойчивость каждой линии спектра к изменению числа экспериментальных точек можно оценить с помощью коэффициента

$$V_j = 100 \sqrt{\frac{\sum_{k=0}^s (a_j^{(k)} - \bar{a}_j)^2}{(s+1) \sum_{k=0}^s \bar{a}_j^2}}, \quad (7)$$

где  $\bar{a}_j = \frac{1}{s+1} \sum_{k=0}^s a_j^{(k)}$ ,  $j = \overline{1, m}$ ,  $s = 4$ ,  $a_j^{(0)}$  — интенсивность  $j$ -й линии

Лоренца, полученная на всем спектре. Из стартовой модели удаляется самая неустойчивая линия Лоренца с максимальным значением  $V_j$ . Таким образом, генерируется новая модель с меньшим числом компонент. Для новой модели уточняются положения  $f_j$ , ширины линий  $\gamma_j$  и интенсивности  $a_j$  с помощью модифицированного алгоритма limited memory variation of the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (L–BFGS–B) [13]. Модификация алгоритма L–BFGS–B заключается в том, что параметр интенсивности  $a_j$  уточняется с помощью процедуры NNLS. Это позволяет ускорить вычислительный процесс. На новом уменьшенном наборе линий рассчитывается оценка эмпирического риска (6).

Процедура генерирования новых моделей с меньшим числом компонент продолжается до тех пор, пока оценка эмпирического риска не начинает возрастать. В результате будет найдена оптимальная модель, соответствующая минимальному значению оценки эмпирического риска.

**Алгоритм комбинационного связывания синглетов.** Как правило, мессбауэровский спектр состоит из синглетов и дублетов. Поэтому второй алгоритм представляет собой метод нахождения дублетных линий среди набора синглетных линий. Дублетную линию можно представить как сумму двух синглетных линий с разными положениями, но одинаковой шириной и интенсивностями:

$$f_j \neq f_k, \quad a_j = a_k, \quad \gamma_j = \gamma_k \quad ((j, k) \subset (1, m)).$$

После введения дублетов функционал (5) запишется в виде:

$$I'_s(\alpha) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \left( y_i - a_0 + \sum_{j=1}^{m_1} \frac{a_j \gamma_j^2}{4(x_i - f_{0,j})^2 + \gamma_j^2} + \right.$$



$$+ \sum_{k=1}^{m_2} a_k \gamma_k^2 \left( \frac{1}{4(x_i - f_{1,k})^2 + \gamma_k^2} + \frac{1}{4(x_i - f_{2,k})^2 + \gamma_k^2} \right)^2, \quad (8)$$

где  $m_1$  — количество синглетных линий, а  $f_{0,j}$  — их положения,  $m_2$  — количество дублетных линий, а  $(f_{1,k}, f_{2,k})$  — их положения.

На первом шаге алгоритма генерируется  $1 + \sum_{i=0}^L C_{m-i}^2$  комбинаций

дублетных и синглетных линий, где  $L = \left[ \frac{m}{2} \right] - 1$ . Далее для функци-

онала (8) с помощью модифицированного алгоритма L-BFGS-B проводится уточнение комбинаций. Таким образом, для каждой комбинации определяются новые значения  $f_j$ ,  $\gamma_j$ ,  $a_j$  и рассчитывается оценка эмпирического риска (6) при условии, что  $r = 3m - 2m_2 + 1$ . Из множества комбинаций выбираются несколько лучших наборов линий с минимальными значениями оценки эмпирического риска.

Следует отметить, что оптимальный набор, полученный с помощью алгоритма комбинационного связывания должен обладать меньшим значением оценки эмпирического риска, чем набор из синглетных линий.

Заканчивая описание предлагаемого нами метода, отметим его основные преимущества по сравнению с существующими.

1. Не требуется задания начальной позиции спектра. Достаточно задать интервал допустимых положений и ширин линий. Это существенно облегчает ввод начальной информации и позволяет расширить множество моделей для начального приближения.
2. С помощью принципов самоорганизации на каждом шаге алгоритма генерируется новая устойчивая модель с меньшим числом компонент.
3. Подход минимизации эмпирического риска не требует знания закона распределения вероятности ошибок.
4. Применение оценки критерия эмпирического риска позволяет выбрать модель оптимальной сложности.
5. В методе предложено два новых алгоритма поиска оптимального набора синглетных и дублетных линий.

### 3. ТЕСТИРОВАНИЕ МЕТОДА НА МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

Покажем, насколько эффективно работает метод SOMM при обработке реальных экспериментальных модельных мёссбауэровских спектров. Изготовление модельных образцов и измерения их мёссбауэровских спектров были проведены сотрудником Института ме-

таллофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины канд. физ.-мат. наук О. Н. Разумовым. В качестве исходных образцов использовались соединения (№ 1)  $K_3Fe(CN)_6$ , (№ 2)  $K_4Fe(CN)_6$ , (№ 3)  $Na_3Fe(CN)_6$ . На основе этих соединений были приготовлены образцы:

№ 12 — 50% (№ 1) + 50% (№ 2),

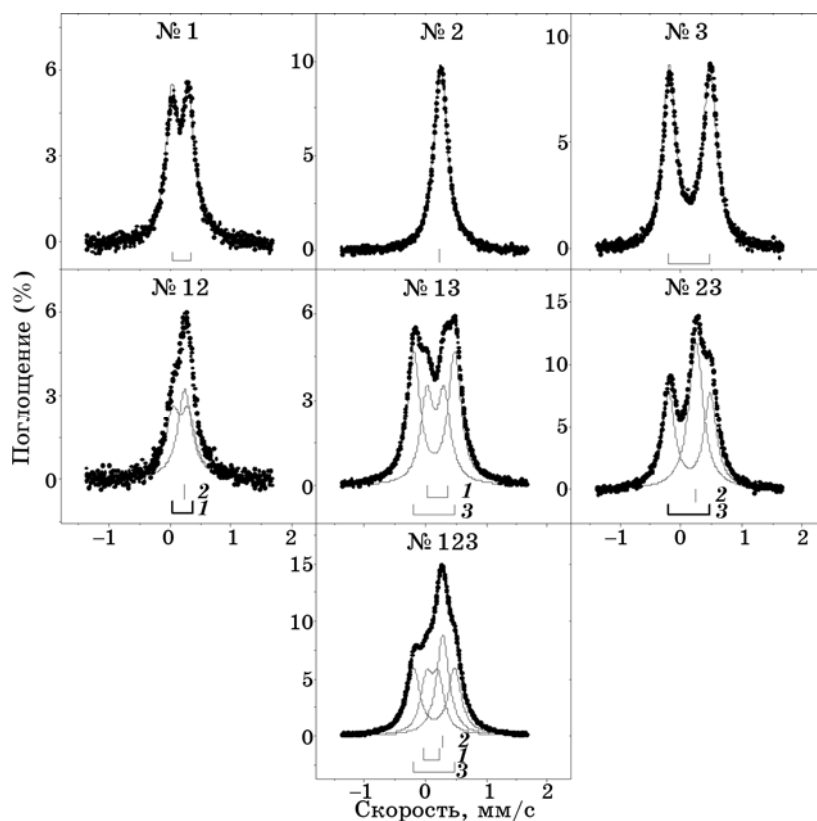
№ 13 — 50% (№ 1) + 50% (№ 3),

№ 23 — 50% (№ 2) + 50% (№ 3),

№ 123 — 33,3% (№ 1) + 33,3% (№ 2) + 33,3% (№ 3).

Экспериментальные мёссбауэровские спектры измерялись на спектрометре 'WISSEL' в режиме постоянных ускорений в геометрии пропускания с источником  $^{57}Co$  в хrome активностью 50 милликюри. Результаты измерений представлены на рис. 1.

Методом SOMM были обработаны экспериментальные спектры всех образцов. Рассчитанные параметры спектров приведены в табл. 1. Изомерный сдвиг приведен относительно  $\alpha$ -Fe.



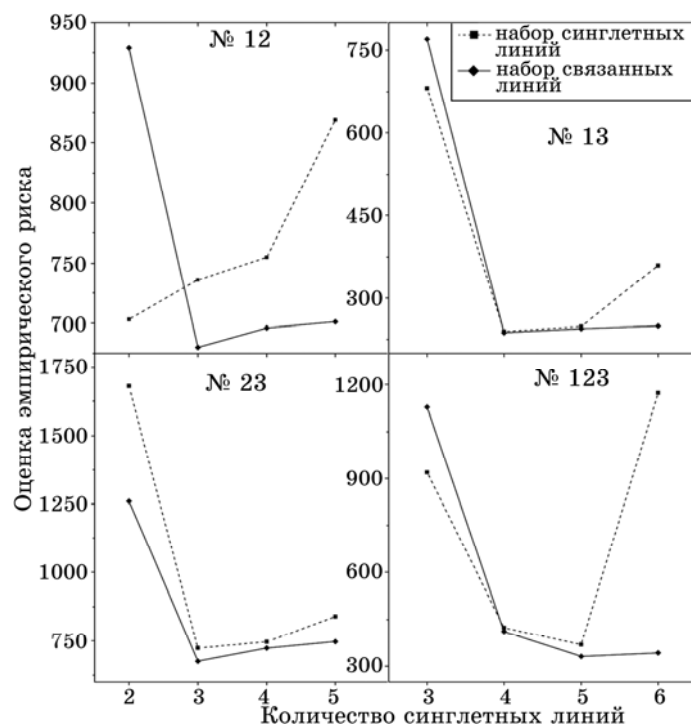
**Рис. 1.** Экспериментальные мёссбауэровские спектры модельных образцов и результаты их обработки методом SOMM. Цифрами 1, 2, 3 показаны вклады образцов № 1, № 2, № 3 в многокомпонентные спектры.

**ТАБЛИЦА 1.** Результаты обработки экспериментальных спектров модельных образцов:  $\delta$  — изомерный сдвиг,  $\Delta$  — квадрупольное расщепление,  $\Gamma$  — ширина линии на половину высоты (мм/с);  $p$  — интенсивность линии (%).

№ образца	№ компоненты	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$p$
1	1	0,19	0,33	0,23	100
2	2	0,24	–	0,27	100
3	3	0,14	0,67	0,26	100
12	1	0,21	0,34	0,28	56
	2	0,24	–	0,28	44
13	1	0,19	0,33	0,25	49
	3	0,14	0,68	0,25	51
23	2	0,25	–	0,28	46
	3	0,14	0,68	0,25	54
	1	0,10	0,23	0,23	30
123	2	0,28	–	0,25	30
	3	0,14	0,67	0,26	40

Продемонстрируем применение метода SOMM на примере обработки спектра образца № 12. На первом этапе генерируются модельные спектры с разным количеством синглетных линий: от одной до пятнадцати (заведомо большое число). Для каждого из них проводится минимизация оценки эмпирического риска с ограничениями на параметры варьирования (положение и ширина линии). На рисунке 2 пунктирной линией показано, как зависит оценка эмпирического риска от количества синглетных линий в модельном спектре образца № 12. Минимум оценки эмпирического риска соответствует набору из двух синглетных линий. На втором этапе, был использован алгоритм комбинационного связывания синглетных линий. Зависимость оценки эмпирического риска от числа синглетных линий с учетом связывания линий показана на рис. 2 сплошной линией. Как следует из рисунка, минимум оценки эмпирического риска стал глубже и теперь соответствует набору из трех синглетных линий. Оптимальный модельный спектр состоит из одной синглетной и одной дублетной линий.

Описанным выше способом были обработаны экспериментальные мёсбауэровские спектры образцов № 13, № 23 и № 123. Процесс обработки проиллюстрирован на рис. 2. Параметры спектров, полученные в результате расчетов, приведены в табл. 1. Из анализа этих результатов следует, что использованный метод обработки весьма эффективен. Спектры однокомпонентных образцов № 1, № 2, № 3



**Рис. 2.** Зависимость оценки эмпирического риска от количества синглетных линий для спектров модельных образцов.

хорошо определяются в спектрах многокомпонентных образцов № 12, № 13, № 23 и № 123. Хорошее согласие достигается при расчете всех трех важных параметров сверхтонкого взаимодействия: изомерного сдвига, квадрупольного расщепления и ширины линии. Главное достоинство метода заключается в том, что при обработке спектров не требуется задание стартовой модели спектра.

#### 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА SOMM ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МЁССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРА АУСТЕНИТА $Fe_{10}C$

Углерод как легирующий элемент широко используется при создании аустенитных сталей. Большое количество исследований было направлено на понимание изменений, которые происходят в матрице ГЦК-железа при введении атомов углерода [14]. Основным методом исследований бинарного аустенита Fe–C является мёссбауэровская спектроскопия.

По мнению авторов работ [15, 17, 18] спектр углеродистого аусте-

нита состоит из синглетной (атом  $Fe_0$ ) и дублетной (атом  $Fe_1$ ) линий. Следует отметить, что в работе [16] вместо синглетной линии была получена узкая дублетная линия с квадрупольным расщеплением  $\Delta = 0,1$  мм/с. Для интерпретации мёссбауэровских спектров в этих работах использовалась модель случайного распределения углерода, в которой учитывается влияние углерода только в первой координационной сфере. Однако существует и другая интерпретация этих спектров. В работе [19] углеродистый аустенит предлагается моделировать с помощью упорядоченной структуры  $Fe_8C_{1-x}$ . Авторы этой работы выделяют в этой структуре три разных типа атомов железа: атомы  $Fe_{00}$ , которые в первой и второй координационных сферах не имеют атомов углерода, атомы  $Fe_{10}$ , имеющие один атом углерода в первой координационной сфере, и атомы  $Fe_{0n}$ , в первой координационной сфере которых нет атомов углерода, а во второй координационной сфере находится  $n$  атомов углерода ( $n = 1, 2, 3, 4$ ). К аналогичным выводам пришли авторы работы [20], в которой экспериментальные спектры аустенита  $FeC_x$  были разложены на компоненты согласно такой же модели упорядоченной структуры (на две синглетные и одну дублетную линии) и модели случайного распределения углерода (на одну дублетную и одну синглетную линии). С помощью Монте-Карло моделирования, в этой работе показано, что модель упорядоченной структуры более точно описывает реальный сплав. Результаты разложения на компоненты мёссбауэровского спектра углеродистого аустенита  $FeC_x$  из перечисленных выше работ приведены в табл. 2 и на рис. 3.

В настоящей работе мы применили описанный выше метод SOMM для обработки экспериментального мёссбауэровского спектра аустенита  $Fe_{10}C$  из работы [14]. Результаты расчетов приведены на рис. 4. На первом этапе был получен набор конкурирующих моделей разложения спектра на синглетные линии. На рисунке 4 пунктирной линией показана зависимость величины оценки эмпирического риска от количества синглетных линий в модели спектра. Минимум оценки эмпирического риска соответствует набору из 8 синглетных линий. Однако из рисунка следует, что величина оценки эмпирического риска неустойчива к числу синглетных линий в модели. Возможно, это связано с небольшим количеством экспериментальных точек (512 точек) в спектре. Применение на втором этапе алгоритма комбинационного связывания синглетных линий явно стабилизирует эту зависимость и существенно понижает величину оценки эмпирического риска (сплошная линия на рис. 4).

На графике-вставке рис. 4 хорошо видно, что зависимость имеет ярко выраженный минимум, который соответствует наиболее оптимальному набору. Этот набор состоит из одной синглетной и двух дублетных линий с существенно разными квадрупольными расщеплениями.

**ТАБЛИЦА 2.** Результаты обработки экспериментальных спектров  $\text{FeC}_x$ :  $\delta$  — изомерный сдвиг,  $\Delta$  — квадратичное расщепление,  $\Gamma$  — ширина линии в мм/с и  $p$  — относительная доля атомов железа (%). Изомерный сдвиг указан относительно  $\alpha$ -Fe.

$x$	$\text{Fe}_{00}$			$\text{Fe}_{0m}$			$\text{Fe}_{10}$			Литература			
	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$p$	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$p$	$\delta$		$\Delta$	$\Gamma$	$p$
0,087	-0,10	-	-	49,5	-	-	-	-	-0,06	0,63	-	50,5	[15]
0,054	-0,09	0,10	0,23	65,0	-	-	-	-	0,10	0,67	0,23	35,0	[16]
0,087	-0,05	-	-	54,5	-	-	-	-	-0,02	0,66	-	45,5	[17]
0,087	-0,05	-	-	54,5	-	-	-	-	0,00	0,67	-	45,5	[18]
0,086	-0,03	-	-	44,0	-	-	-	-	0,02	0,63	-	56,0	[20]
0,100	-0,06	-	0,35	52,0	-	-	-	-	-0,01	0,66	0,28	48,0	(2)*
0,068	-0,10	-	0,22	39,0	-0,02	-	0,22	20,0	-0,01	0,65	0,22	41,0	[19]
0,086	-0,10	-	-	24,0	0,05	-	-	25,0	0,01	0,66	-	51,0	[20]
0,100	-0,08	0,10	0,24	34,0	0,04	-	0,23	9,0	-0,01	0,65	0,30	57,0	(3)*
0,0625	-0,02	0,19	-	37,5	0,05	0,07	-	25,0	0,08	0,45	-	37,5	(3)**

(2)\* (3)\* — результаты разложения спектра на 2 и 3 компоненты, полученные методом SOMM;

(3)\*\* — параметры сверхтонкого взаимодействия для 3-х типов атома железа полученные методом FLAPW.

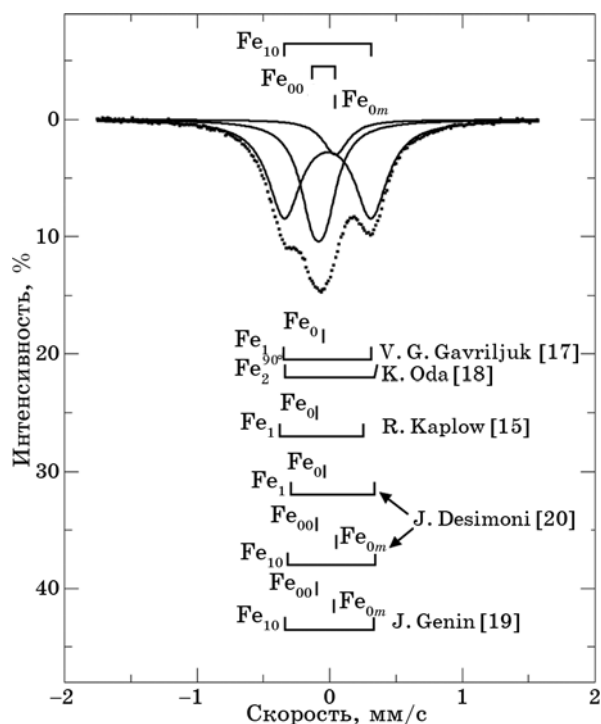


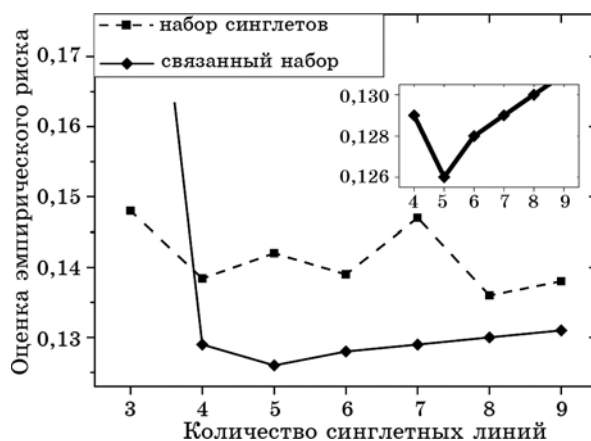
Рис. 3. Экспериментальный мёсбауэровский спектр аустенита  $Fe_{10}C$  [14].

Схематично результат разложения спектра на эти компоненты представлен на рис. 3. Рассчитанные значения параметров сверхтонкого взаимодействия приведены в табл. 2 (обозначены (3)<sup>\*</sup>). Эти величины хорошо согласуются с результатами работ [19, 20], учитывая, что одна из полученных нами дублетных линий имеет малое квадрупольное расщепление. Этот дублет мог быть обозначен авторами синглетной линией с несколько большей шириной.

Расчеты методом SOMM показали, что разложение спектра, полученное в работах [15–18], с точки зрения величины оценки эмпирического риска является не оптимальным. Результаты разложения для этого набора приведены в табл. 2 (обозначены (2)<sup>\*</sup>). Рассчитанные значения параметров сверхтонкого взаимодействия согласуются с результатами работ [15–18]. Следует заметить, что применение метода SOMM позволяет автоматически получить все возможные варианты разложений и выбрать из них наиболее оптимальное.

Таким образом, наиболее оптимальным является разложение спектра  $Fe_{10}C$  на синглетную и две дублетные линии с существенно разными квадрупольными расщеплениями. Какие же типы атомов железа соответствуют этим линиям?

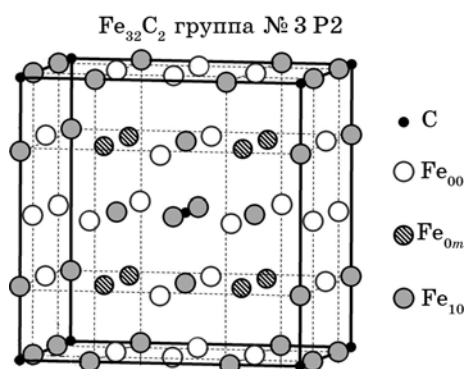
Для ответа на этот вопрос мы провели первопринципное компью-



**Рис. 4.** Зависимость величины оценки эмпирического риска от количества синглетных линий для экспериментального мёссбауэровского спектра сплава  $\text{Fe}_{10}\text{C}$  [14].

терное моделирование атомной структуры и параметров сверхтонких взаимодействий в аустенитном сплаве  $\text{FeC}_{0,0625}$ . Для этого использовались четыре упорядоченные структуры  $\text{Fe}_{32}\text{C}_2$  с разным расположением атомов углерода. Элементарная ячейка каждой из структур содержала 32 атома железа, 20 из которых выбирались неэквивалентными. Это позволило корректно моделировать деформационные эффекты в ГЦК-матрице железа при внедрении в нее атомов углерода, что дает возможность получать надежную информацию об атомной структуре сплава и параметрах сверхтонких взаимодействий.

На рисунке 5 представлена одна из модельных структур (группа симметрии № 3 P2), в которой атомы углерода расположены на мак-



**Рис. 5.** Упорядоченная структура  $\text{Fe}_{32}\text{C}_2$ , моделирующая аустенит  $\text{FeC}_{0,0625}$ .



симально большом расстоянии друг от друга (шестая координационная сфера). В других трех структурах атомы углерода располагались на более близких расстояниях: в четвертой, третьей и второй сферах. Для расчетов полных энергий и сверхтонких взаимодействий модельных структур использовался высокоточный *ab initio* метод FLAPW [21] (пакет Wien2k [22]). Расчеты проводились, без учета спиновой поляризации, поскольку в аустените атомы железа находятся в парамагнитном состоянии. Использовался GGA обменно-корреляционный потенциал согласно Пердью–Бурке–Ернзерхоф [23]. Число плоских волн при разложении волновых функций составляло 160 на атом, параметр  $l_{\max}$  при разложении волновых функций был равен 12, при разложении потенциала соответствующий параметр был равен  $L_{\max} = 6$ , при вычислении параметров сверхтонких взаимодействий использовалось 200 k-точек в первой зоне Бриллюэна. Радиусы МТ-сфер составляли 1,4 а.у. для атомов углерода и 2,0 а.у. для атомов железа. Все расчеты проводились с учетом полной структурной оптимизации в соответствии с пространственными группами модельных структур. Оптимизировались параметры элементарной ячейки и положения атомов в ней.

Расчеты полных энергий модельных структур показали, что энергетически наиболее выгодна структура, представленная на рис. 5. Она на 0,007–0,005 эВ/(атом Fe) выгодней других структур с расположением углерода на меньших расстояниях. Это свидетельствует о том, что в ГЦК-решетке железа атомы углерода отталкиваются, что неоднократно отмечалось авторами многих работ. В этой структуре были рассчитаны амплитуда электронной плотности и градиент электрического поля на ядрах всех атомов железа, что позволило получить величины изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений линий, дающих вклад в мёсбауэровский спектр. Расчеты показали, что в структуре  $\text{Fe}_{32}\text{C}_2$  из 20 типов атомов железа, учтенных нами, можно выделить только три разных типа  $\text{Fe}_{10}$ ,  $\text{Fe}_{00}$  и  $\text{Fe}_{0m}$ , имеющих разные параметры сверхтонкого взаимодействия (табл. 2, обозначение — (3)\*\*). При этом мы получили, на первый взгляд, неожиданный результат. Оказалось, что на атомах  $\text{Fe}_{0m}$  квадрупольное расщепление в два раза меньше чем на атомах  $\text{Fe}_{00}$ . Однако это становится понятным, если вспомнить, что примесь внедрения в ГЦК-решетке существенно изменяет распределение электронной плотности на ближайших шести атомах  $\text{Fe}_1$ . Поэтому величины квадрупольных расщеплений на ядрах атомов  $\text{Fe}_{00}$  и  $\text{Fe}_{0m}$  в существенной степени зависят от числа атомов  $\text{Fe}_1$ , являющихся их ближайшими соседями. Чем больше этих атомов находится в первой координационной сфере атома  $\text{Fe}_{00}$  и выше симметрия их расположения, тем меньше величина градиента электрического поля (квадрупольное расщепление) на его ядре.

Ближайшие окружения атомов  $\text{Fe}_{00}$  и  $\text{Fe}_{0m}$  представлены на рис.

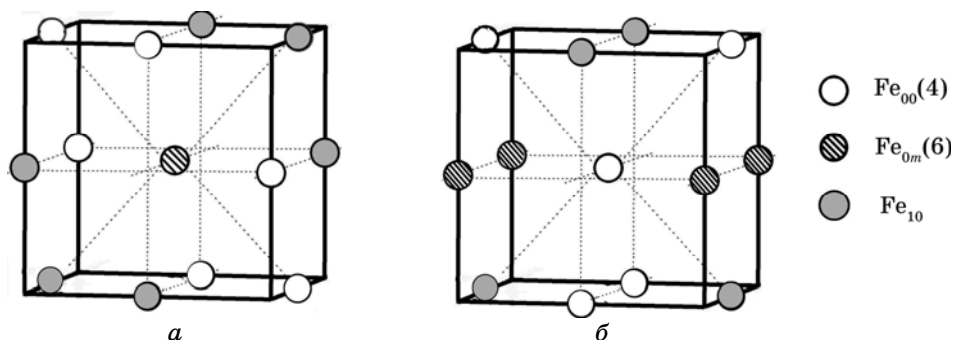


Рис. 6. Ближайшее окружение атомов: а)  $\text{Fe}_{0m}(6)$  и б)  $\text{Fe}_{00}(4)$ .

6. Оказалось, что в модельной структуре у атома  $\text{Fe}_{00}$  четыре ближайших атома  $\text{Fe}_1$ , а у  $\text{Fe}_{0m}$  шесть. Обозначим эти атомы  $\text{Fe}_{00}(4)$  и  $\text{Fe}_{0m}(6)$ . Из рисунка 6 следует, что атом  $\text{Fe}_{0m}(6)$  имеет более симметричное окружение атомами  $\text{Fe}_1$  по сравнению с  $\text{Fe}_{00}(4)$ , что объясняет меньшее квадрупольное расщепление соответствующей ему дублетной линии. Этот результат позволяет сделать важный вывод о том, что на ядрах атомов, не содержащих в ближайшем окружении атом примеси внедрения, может возникать градиент электрического поля. Полученное нами квадрупольное расщепление  $\Delta = 0,19$  мм/с на атомах  $\text{Fe}_{00}(4)$  согласуется со значением квадрупольного расщепления узкой дублетной линии из работы [16]. Таким образом, проведенные нами расчеты подтверждают правильность разложения спектра на три компоненты методом SOMM.

## 5. ВЫВОДЫ

Разработан новый метод обработки экспериментальных мёссбауэровских спектров SOMM, основанный на принципах самоорганизации. Метод, в отличие от существующих, не требует выбора стартовой модели спектра. Критерием согласия между экспериментальным и рассчитанным спектром является — оценка эмпирического риска. В результате расчетов пользователю предлагается несколько оптимальных моделей спектра.

Проведено тестирование метода на модельных экспериментальных спектрах. Показано, что разработанная методика позволяет весьма эффективно разлагать экспериментальные мёссбауэровские спектры на компоненты.

Метод SOMM использован для обработки экспериментального мёссбауэровского спектра аустенита  $\text{Fe}_{10}\text{C}$ . Получено более точное, по сравнению с существующими, разложение спектра на одну синглетную и две дублетных линии.

Для интерпретации результатов разложения спектра на компоненты методом FLAPW проведены расчеты электронной структуры и параметров сверхтонких взаимодействий для нескольких упорядоченных структур  $\text{Fe}_{32}\text{C}_2$ , моделирующих аустенит  $\text{FeC}_{0,0625}$  с разным расположением атомов углерода. Установлено, что на ядрах атомов железа, не содержащих в ближайшем окружении атом углерода, может возникать градиент электрического поля. Это позволяет сделать вывод о том, что в мёссбауэровский спектр углеродистого аустенита в виде дублетных линий с разными квадрупольными расщеплениями дают вклад атомы  $\text{Fe}_1$  и часть атомов  $\text{Fe}_0$ . Другая часть атомов  $\text{Fe}_0$  дает вклад в виде синглетной линии. Результаты расчетов подтверждают правильность полученного разложения спектра на компоненты.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Злоказов, *Физ. элементар. частиц и атом. ядра*, **16**, вып. 5: 1126 (1985).
2. В. Б. Злоказов, *VIII школа по нейтронной физике: Сб. лекций* (Дубна: ОИЯИ: 1998), с. 223.
3. А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин, *Методы решения некорректных задач* (Москва: Наука: 1974).
4. S. A. Bruggemann, Y. A. Artzybashev, and S. V. Orlov, (*UNIVEM*) Version 4.5 (1990–1993).
5. В. С. Русаков, *Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем* (Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК: 2000).
6. K. Lagarec and D. G. Rancourt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **129**, No. 2: 266 (1997).
7. Z. Klencsár, E. Kuzmann, and A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **210**, No. 1: 105 (1996).
8. H. Ahonen, P. A. de Souza Júnior, and V. K. Garg, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **124**, No. 4: 633 (1997).
9. А. Г. Ивахненко, *Долгосрочное прогнозирование и управление сложными системами* (Київ: Техніка: 1975).
10. В. Н. Вапник, *Восстановление зависимостей по эмпирическим данным* (Москва: Наука: 1979).
11. A. Timoshevskii and V. Yeremin, *Hyperfine Interact.*, **159**, Nos. 1–4: 395 (2004).
12. C. L. Lawson and R. J. Hanson, *Solving Least Squares Problems* (Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall: 1974).
13. R. H. Byrd, Peihuang Lu, J. Nocedal, and Ciyong Zhu, *SIAM J. Sci. Comput.*, **16**, No. 5: 1190 (1995).
14. V. G. Gavriljuk and H. Berns, *High Nitrogen Steels* (Berlin: Springer-Verlag: 1999).
15. N. DeCristofaro and R. Kaplow, *Metall. Mater. Trans. A*, **8**: 35 (1977).
16. D. L. Williamson, K. Nakazawa, and G. Krauss, *Metall. Mater. Trans. A*, **10**: 1351 (1979).

17. V. N. Bugaev, V. G. Gavriljuk, V. M. Nadutov, and V. A. Tatarenko, *Acta Metall.*, **31**, No. 3: 407 (1983).
18. K. Oda, H. Fujimura, and H. Ino, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**: 679 (1994).
19. O. N. C. Uwakweh, J. P. Bauer, and J. M. Génin, *Metall. Mater. Trans. A*, **21**: 589 (1990).
20. K. Laneri, J. Desimoni, G. J. Zarragoicoechea, and A. Fernández Guillermet, *Phys. Rev. B*, **66**: 134201 (2002).
21. D. Singh, *Planewaves, Pseudopotential and the LAPW Method* (Boston–Dordrecht–London: Kluwer Academic: 1994).
22. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien, Austria: Tech. Universität: 2001).
23. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, No. 18: 3865 (1996).