этапы охлаждения и термостабилизации при нескольких температурах: 880, 430, 170 и 90 К. С использованием соотношения Эйнштейна для среднеквадратичного смещения атомов как функции времени: فالمواد المحارين

$$\langle R^2 \rangle = 6Dt + C$$

тде t — время, С — константа, были найдены коэффициенты самодиффузии D при разных температурах. Полученные функции радиального распределения g(r) (ФРР) усреднялись по 200 шагам.

Из анализа результатов, приведенных на рисунке, следует, это при охлаждении в модельной системе происходит постепенное изменение структуры и динамики частиц. Первый пик ФРР при этом не смещается, но становится выше. Второй пик превращается в плато при T=880 K, а затем при T=480 K начинает расшепляться. При этом коэффициент самодиффузии еще недостаточно велик: D=7,0:10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>·c<sup>-1</sup>. Отсюда можно заключить, что расцепление второго пика ФРР наступает уже на стании переохлажденной жидкости, что также наблюдается при экспериментальных исследованиях [3].

В дальнейшем по мере уменьшения температуры расшепление второго пика проявляется отчетливее и диффузия убывает. В районе T=90 К коэффициент само-диффузии скачком\_уменьшился в 1000 раз. Это указывает на аморфизацию в модельной системе. Полученные результаты в целом согласуются с данными работы [6].

Таким образом, для относительно небольшого ансамбля частиц, взаимодействующих по закону (1), удалось проследить основные особенности структурных изменений в жидком алюминии при быстром охлаждении. الحريق الأفير

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Ватолин, Н. А., Пастухов Э. А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М., 1980. [2] Татаринова Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М., 1983. [3] Полухин В. А., Вато-лин Н. А. Моделирование аморфных металлов. М., 1985. [4] Хокни Р., Ист-вуд Дж. Численное моделирование методом частиц. М., 1987. [5] Zhen S., Da-vies G. J./Phys. Stat. Sol. (a). 1983. 78. Р. 595. [6] Полухин В. А., Дзугу-тов М. М.//Метадлофизика. 1981. 3, № 3. С. 82. Поступила в редакцию

Поступила в редакцию 15.02.89

in the off the

24  $[n_1, n_2]$ 

and RODIN and L

139

3. 30 . 1.7

., B

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЁР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 5

£ - 2

λ× ι,

УДК 537.531.535.3

📲 ВЛИЯНИЕ ШУМА НА ОЦЕНКУ ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

🦿 Ю. В. Пономарев, А. Б. Савельев and and share the second

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Для шума с пуассоновской статистикой получено выражение для среднего значения амплитуды шумовой гармоники в фурье-спектрах тонкой структуры (|u|)~1/T, где Т — суммарное число зарегистрированных фотонов; проведено сравнение с экспериментальными спектрами.

1. EXAFS (ReflEXAFS)-спектроскопия является новым методом исследования ближнего порядка в веществе. Количество и качество структурной информации, извлекаемой из спектров поглощения или отражения, зависит от методов проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных, которые в настоящее время достаточно хорошо разработаны [1, 2]. Достоверность же информации зависит от шума, который всегда присутствует в спектрах. Основными источниками шума после подавления технических флуктуаций являются детекторы рентгеновского излучения. Влияние шума становится определяющим при использовании лабораторных EXAFSспектрометров с рентгеновскими трубками мощностью несколько киловатт [3]; так как здесь, как правило, не удается достичь интенсивности рентгеновского излучения, сравнимой с интенсивностью синхротронного излучения, и задание минимально допу-

87

стимого отношения сигнал/шум является основным при планировании эксперимента. Как правило, структурную информацию выделяют из фурье-образа тонкой структуры энергетических спектров поглощения или отражения. В связи с этим возникают два вопроса: каков уровень шума, вызываемого детектором, в фурье-спектрах тонкой структуры и каково влияние этого шума на структурную информацию, выделяемую из спектров? Второй вопрос решен в работе [4]. В настоящей статье показано, что решение этих проблем позволяет планировать эксперимент для получения информации с заданной точностью.

2. Рассмотрим преобразование шума, обусловленного детектором, на основных этапах обработки спектров. Пусть исходный спектр представляет собой последовательность  $\xi_i$  (*i*=0, *N*—1) эквидистантных (по волновому числу *k* фотоэлектрона) отсчетов ( $k_i - k_{i-1} = \delta k$ ), имеющих пуассоновскую статистику  $\langle \xi_i \rangle = = M$ ,  $\langle \xi_i \xi_j \rangle = (M^2 + M) \delta_{ij}$ . В результате логарифмирования спектра и удаления монотонной части, например, с помощью процедуры сплайн-аппроксимации в предположения M,  $N \gg 1$  получаем шум со следующей статистикой:  $\langle \eta_i \rangle = 0$ ,  $\langle \eta_i \eta_j \rangle = (1/M) \delta_{ij}$ . Фурье-компоненты  $u_n$  (n=0, N-1) выборочного спектра шума имеют  $\chi^2$ -распределение с двумя степенями свободы (см., напр., [5]), и для  $|u_n|$  можно получить следующие оценки:

$$\langle |u_n| \rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{NM}}; \ \sigma_{|u_n|} = \frac{4-\pi}{4} \frac{1}{NM}.$$
 (1)

При обработке спектров до фурье-преобразования обычно производят взвешивание спектра с  $k^i$ , 1 < l < 3, и нормировку на теоретические амплитуды обратного рассеяния фотоэлектрона F(k), затабулированные в [6], что изменяет амплитуду каждой спектральной компоненты шума на величину  $V \Sigma f_n^2$ , где  $f_n = F^{-1}(k)k^{-1}$ — значение функции взвешивания в точках отсчета, и не влияет на отношение сигнал/шум в спектрах. Таким образом, среднее значение и дисперсия спектральных компонент шума определяется числом NM, пропорциональным времени измерения спектра, а не временем набора в точке, как следует из [4]. Это имеет простую интерпретацию:  $\Sigma \eta_i^2 = N \Sigma u_n^2$  и при фиксированном диапазоне измерения в k-пространстве  $\Delta k = N \delta k$ увеличение количества точке N приводит к «растеканию» энергии последовательности  $n_i$  по большей области в R-пространстве за счет увеличения частоты Найквиста  $R_H = \pi/(2\delta k)$ .

3. Дисперсия оценок спектральных компонент вызывает смещение максимумов пиков соответствующих координационных сфер, наменение высоты и ширины пиков и, следовательно, ошибки в оценке радиусов координационных сфер  $R_j$ , координационных чисел  $N_j$  и факторов Дебая—Валлера  $\sigma_j^2$  [4]. Если привязка спектров тонкой структуры к шкале волновых чисел, т. е. определение начала отсчета волновых векторов фотоэлектронов на шкале энергий, выполняется по фазе максимума пика, соответствующего первой координационной сфере [1], то ошибки в определении  $R_j$  будут обусловливаться также влиянием шума на фазу компонент спектра. Так, шум в фурье-спектре приводят к изменению фазы спектральной компоненты амплитуды A на величину  $\langle |u| \rangle / A$ , что вызывает смещение оценки радиуса этой координационной

сферы  $\Delta R \sim \frac{\langle |u| \rangle}{A} \frac{\partial R}{\partial \varphi}$  (например, для Ge  $\partial R/\partial \varphi \sim 3.5 \cdot 10^{-2}$  А/рад).

Влияние шума на точность оценок  $R_j$ ,  $N_j$  и  $\sigma_j$  удобно описывать параметром  $\rho_i = A_j / \langle |u| \rangle$ , где  $A_j - амплитуда j-й$  координационной сферы. В табл. 1, составлен-

Таблица 1

ρ1	$\Delta R_{1\mathrm{III}}^{\varphi}/R_{\mathrm{I}}$	$\Delta R_{1 \mu}/R_1$	$\Delta N_1/N_1$	$\Delta \sigma_l^2 / \sigma_l^2$
20	0,001	0,003	0,03	0,07
10	0,002	0,005	0,06	0,14
5	0,003	0,007	0,12	0,26

ной с использованием модельных расчетов [4], а также (1), это влияние отражено для ряда значений  $\rho_1$ . Данные табл. 1 позволяют сделать следующие выводы: 1) шум слабо смещает оценку первой координационной сферы (даже для  $\rho \sim 5$  величина  $\Delta R/R_1 \ll 0.01$ ; 2) влияние шума на оценки N и  $\sigma^2$  следующие:  $\Delta N/N \sim 1/(2\rho)$ .  $\Delta \sigma^2/\sigma^2 \sim 1/\rho$ ; 3) смещением оценки  $R_1$ , обусловленным влиянием шума на фазу спектральных компонент, можно пренебречь.

4. Для проверки полученных выше выводов на лабораторном ReiiEXAFS-спектрометре [7] были записаны спектры полного внешнего отражения Ge (угол скольжения  $\eta = 13'$ , энергетическое разрешение 7 эВ). В режиме мультисканирования были записаны 10 спектров (серия A). В каждом спектре этой серии N = 130, M = 2,5,105,  $\delta k = 0,1$  Å<sup>-1</sup>. Прореживанием спектров A была получена серия Б (N = 65, M = 2,5,105,  $\delta k = 0,2$  Å<sup>-1</sup>). Кроме того, путем суммирования спектров A был получен спектр B. Обработка всех спектров была одинаковой и включала удаление монотонной части: с помощью процедуры сплайн-аппроксимации, взвешивание с  $k^1$ , фурье-преобразование с прямоугольным окном в интервале 2,5–15,5 Å<sup>-1</sup>. На рисунке представлены: фурье-образы одного из спектров серии A (a) и спектра B (b).



Оценка спектральной плотности мощности шума для спектров А, Б и В проводилась в диапазоне 5,5—7,5  $Å^{-1}$ , для которого  $p_j \ll 1$ , j > 4. Данные, представленные в табл. 2, показывают, что уровень флуктуаций в спектрах находится в хорошеми

Таблица 2

Спектр	ą	< u > <sub>эксп</sub>	$< u_i' >_{reop}$	R <sub>1</sub>
А	10	$2,3\pm0,2$	$2,3\pm0,2$	$2,47\pm0,02$
Б	7	$3,5\pm0,3$	$3,3\pm0,3$	$2,46\pm0,03$
В	30	0,9	$0,7\pm0,3$	2,46

соответствии со значением, полученным из (1), а дисперсия оценки  $R_1$  согласуется сданными табл. 1

Таким образом, представляется возможным рекомендовать следующую методикупланирования эксперимента: сначала оценить амплитуду первой сферы по спектру сплохой статистикой, а затем, например согласно табл. 1, выбрать значение  $\rho$  (и тем самым NM), обеспечивающее необходимую точность измерения спектров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Lee P. A., Citrin P. H., Eisenberger P., Kincaid M.//Rev. Mod. Phys. 1981. 53, N 4. P. 769. [2] Пономарев Ю. В., Турутин Ю. А.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1984. 25, № 2. С. 92. [3] Laboratory EXAFS Facilities. AIP Conf. Proc. N 64, American Institute of Physics. N. Y., 1980. [4] Іпсоссіа L., Mobilio S.//Nuovo Cim. 1984. 3D. P. 867. [5] Брилинжер Д. Временные ряды. Обработка данных и теория. М., 1980. [6]. Тео Р. Н., Lee P. А.// J. Ат. Сhem. Soc. 1979. 101. Р. 2815. [7] Пономарев Ю. В., Савельев А. Б., Турутин Ю. А.// //Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 8. С. 62.

Поступила в редакцию» 04.01.89