Téreloszlási (felbontásjavító) módszerek a Mössbauer-spektroszkópiában

Egyszerüsitő feltevések:

- transzmissziós geometria
- vékony abszorbens
- sztatikus hiperfinom kölcsönhatás
- ^{57}Fe (14.4 keV)

A mért spektrum (relativ abszorpció):

$$y(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(w)\, \ell(v-w)\, dw$$

a hiperfinom energia eloszlás függvénye

$$\ell(v) = \frac{\Gamma}{\pi} \frac{1}{v^2+\Gamma^2}$$

Ez a fizikai információ!

Elsödleges feladat: $p(v)$ meghatározása $y(v)$-ből.

$p(v)$ ismeretében – ha egyáltalán – az izomér eltolódás, az ETG és a hiperfinom mágneses tér (esetleg korrelált) eloszlása már megkapható.

←

A Fourier-technika

$y(v)$ konvolúció: $\quad y(v) = p(v) * \ell(v)$

a konvolúció műveleti jele

$$p(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{F}^{-1} \frac{\mathcal{F} y(v)}{\mathcal{F} \ell(v)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{F}^{-1} \frac{Y(k)}{L(k)}$$

$\mathcal{F}$: a Fourier-transzformáció operátora

$Y(k) := \mathcal{F} y(v)$, stb.:

$$Y(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} y(v)\, e^{ikv}\, dv$$

$$y(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} Y(k)\, e^{-ikv}\, dk$$

$y(v)$-t csak hibával (zajjal) terhelt formában tudjuk mérni:

$$y'(v) = y(v) + h(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(w)\, \ell(v-w)\, dw + h(v)$$

fehér zaj

$$L(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-|k|\Gamma} \Longrightarrow \underbrace{\frac{1}{L(k)} = \sqrt{2\pi}\, e^{|k|\Gamma}}$$

kierősíti a zaj nagyfrekvenciás ($k \gg 1/\Gamma$) részét

Megoldás: az inverz Fourier-transzformáció előtt egy $D(k)$ szűrőfüggvénnyel szorzunk:

$$p'_D(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{F}^{-1} \frac{Y'(k)}{L(k)} D(k)$$

Ha $D(k)$ elég kicsi $k \gg 1/\Gamma$-ra, akkor a zajt hatásosan el tudjuk nyomni.

De a $D(k)$ szűrőfüggvény alkalmazásával $p(v)$-t is torzítjuk!

$$p_D(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{F}^{-1} \frac{Y(k)}{L(k)} D(k)$$

$$\Downarrow$$

$$P_D(k) = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{Y(k)}{L(k)}}_{P(k)} D(k)$$

$$\Downarrow$$

$$p_D(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} p(v) * d(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} p(w)\, d(v-w)\, dw$$

$$\Uparrow$$

$p(v)$ simítása $D(k)$ invert Fourier-transzformáltjával

Szűrőfüggvény alkalmazása vagy a mért spektrum simítása egymással teljesen ekvivalens műveletek:

Simított zajmentes spektrum:

$$y_D(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} y(w)\, d(v-w)\, dw$$

$$\Downarrow$$

$$Y_D(k) = Y(k)\, D(k)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{F}^{-1} \frac{Y_D(k)}{L(k)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{F}^{-1} \frac{Y(k)}{L(k)} D(k) = P_D(k)$$

Így is ugyanazt a $p_D(v)$ eloszlásfüggvényt kapjuk.

Milyen a jó szűrőfüggvény?

A k_0 levágási frekvencia felett elnyomja a zajt, alatta nem torzít túlságosan.

$D(k) > \frac{1}{2}$, ha $|k| < k_0$

$D(k) < \frac{1}{2}$, ha $|k| > k_0$

Lépcsőfüggvény:

$D(k) = 1$, ha $|k| < k_0$

$D(k) = 0$, ha $|k| > k_0$

A megfelelő simítófüggvény: $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} d(v) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin v k_0}{v}$

$\Uparrow$

lassan lecsengő oszcillációk!

A lépcsőfüggvény rossz szűrőfüggvény, mert keskeny $p(v)$ ($\Gamma_p \ll 1/k_0$) esetén $p_D(v)$ oszcillál (ú.n. Gibbs-oszcillációk).

Jó szűrő:
- $D(k) \approx 1$, ha $k < k_0$
- $D(k) \approx 0$, ha $k > k_0$ (1)

$k_0 \approx 1/\Gamma_p$, ahol Γ_p $p(v)$ legfinomabb részletének szélessége
(ezt előre kell tudni/sejteni)

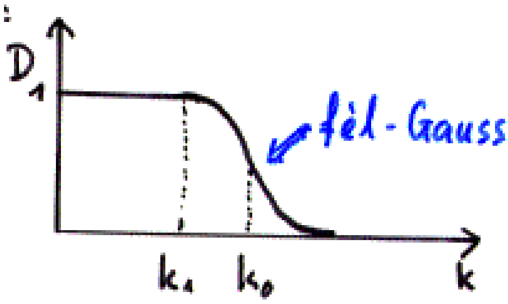
- $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{F}^{-1} D(k)$-n nincsenek olyan oszcillációk, melyek a $p(v)$-vel való konvolúció után is nagyobb amplitúdójúak $p_D'(v)$ zajánál. (2)

Gauss-szűrő:

$$D(k) = e^{-\ln 2 \left(\frac{k}{k_0}\right)^2}$$

(2) jól teljesül, de (1) csak igen gyengén.

Módosított Gauss- (Inouye-) szűrő:



Fermi-Dirac-szűrő:

Probléma az eddigi szűrőkkel:

$$\frac{D(k)}{L(k)} \to 0, \quad \text{ha } k \to \infty$$

$D(k) \approx 1$ és $L(k) \approx 1$, ha $k \approx 0$, viszont $L(k)$ monoton csökken. Ezért $D(k)/L(k)$-nak mindig van egy maximuma $k \approx k_0$ körül. Ennek következtében a zaj k_0 körüli része is túlhangsúlyozódik; $p_D'(v)$-n $\approx k_0$ frekvenciájú oszcillációk jelennek meg. Ezért célszerű $D(k)$-t úgy megválasztani, hogy aszimptotikusan $(k \to \infty)$ egy pozitív állandóhoz tartson 3.

$$D(k) = \frac{1 + C}{1 + \frac{C}{L(k)}} \qquad (C \ll 1)$$

1 $D(0) = 1$

$D(k) \to 0$, ha $k \to \infty$

3 $\frac{D(k)}{L(k)} \to \frac{1}{C} + 1$, ha $k \to \infty$

2 nem teljesül, de C választható úgy, hogy $p_D(v)$ oszcillációi és $p_D'(v)$ zaja összemérhető legyen.

$$D(k) = \frac{1 + e^{-k_0 \Gamma}}{1 + e^{(k - k_0)\Gamma}} \qquad k_0 = -\frac{1}{\Gamma} \ln C$$

Afanaszjev-Cimbal-módszer

Bonyolult integráltranszformációs eljárás; megmutatható, hogy (egy viszonylag rossz szűrőfüggvénnyel végrehajtott) Fourier-eljárással egyenértékű. Az alapvonal pontos értékére – szemben a többi Fourier-eljárással – nem érzékeny.

Illesztéses eljárások

$p(v)$-t modellfüggvénynek tekintjük, mely az $a_1, a_2, \dots a_N$ paraméterektől függ. A χ^2-et minimalizáljuk:

$$\chi^2 =: Q = \underbrace{\frac{1}{N_f}}_{\text{szabadsági fokok száma}} \sum_k (\underbrace{y_k}_{y(v_k)} - y_k')^2 \cdot \underbrace{\frac{1}{y_k'}}_{\text{Poisson-súlyozás; néha elhagyják}}$$

Window-módszer

$p(v)$ helyett $\underbrace{p(H)}_{\text{hiperfinom mágneses tér}}$-t illeszti.

$p(H)$-t trigonometrikus sor alakjában keresi:

$$p(H) = \sum_{j=1}^{N} a_j f_j(H) \quad , \text{ahol}$$

$$f_j(H) = \cos \frac{j\pi H}{H_{max}} - (-1)^j$$

$$y(v) = \sum_{j=1}^{N} a_j \underbrace{F_j(v)}_{\text{az } f_j(H)\text{-hoz tartozó Mössbauer-spektrum}}$$

$p(H)$ „simasága" N megválasztásával állítható be.

Narret-módszer

$p(H)$ hisztogram: $p(H_j)$

($H_1, H_2, \dots H_N$ ekvidisztans értékek.)

$$y(v) = \sum_{j=1}^{N} \underbrace{p(H_j)}_{\text{illesztési paraméterek}} \underbrace{L_6(H_j, v)}_{\text{a } H_j\text{-hez tartozó 6-vonalas spektrum}}$$

Ha N elég nagy és a zaj kicsi, akkor egzakt megoldást ad. Ez általában nem teljesül $\Rightarrow$ $p(H_j)$ oszcillál; $j \approx k$ esetén $p(H_j)$ és $p(H_k)$ erősen korreláltak.

Büntetőfüggvényes Narret-módszerek

Ha $p(H)$ valamilyen tulajdonsága „nem tetszik", a kívánatostól való eltérést a χ^2-ben további taggal „büntetjük":

$$Q_p = Q + \underbrace{\mu}_{\text{Lagrange-multiplikátor}} \underbrace{P[p(H)]}_{\text{megfelelő alakú funkcionál}}$$

- Hesse-Rübartsch-módszer
- Brand-Le Caër-(maximális entrópia-) módszer

Hesse - Rübartsch - módszer

$$Q_H = Q + \mu \sum_{j=2}^{N-1} \left[2p(H_j) - p(H_{j-1}) - p(H_{j+1}) \right]^2$$

$\Uparrow$

ha μ elég nagy, a Varret-féle hamis oszcillációk eltűnnek. Lokális simaságot biztosít.

Brand - Le Caër - (maximális entrópia-) módszer

$$Q_B = Q + \mu \underbrace{\sum_{j=1}^{N} p(H_j) \ln [p(H_j)]}$$

a $p(H_j)$ eloszlás negatív entrópiája (információtartalma)

Globális simaságot biztosít.

A $p(H_j)$ eloszlás entrópiája:

$$S = -\sum_{j=1}^{N} p(H_j) \ln [p(H_j)]$$

H pontosan meghatározott

Minimum ($S=0$), ha $p(H_j) = \delta_{jj_0}$

Maximum ($S = \ln N$), ha $p(H_j) = \frac{1}{N}$ $(j = 1, 2, \dots N)$

H-ról nincs semmi információnk

Normált entrópia:

$$S^* = \frac{1}{\ln N} \sum_{j=1}^{N} p(H_j) \ln [p(H_j)]$$

További fizikai információ nélkül
nem tudhatjuk, a csúcsok
valódi fizikai jelentéssel bírnak-e,
vagy csak a zajból származnak.

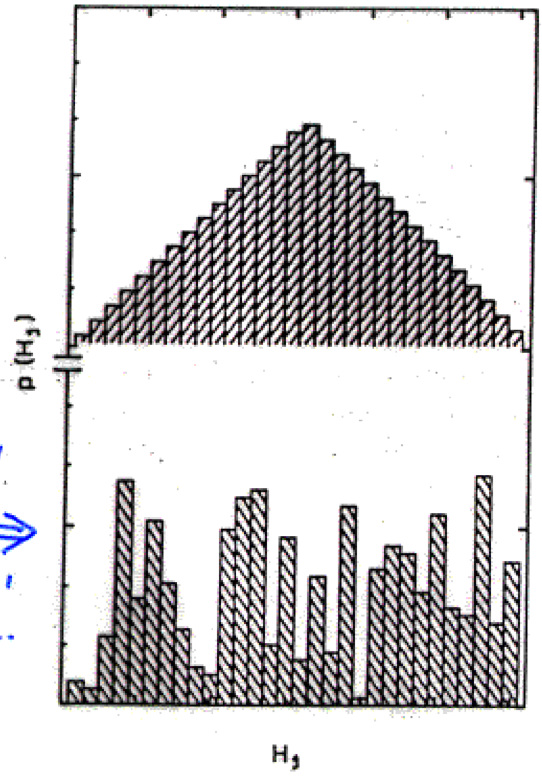


Fig. 1. Two hypothetical distributions $p(H_j)$ of the hyperfine magnetic field H having the same value of normalized entropy ($S^* = 0.948$) for $N = 30$.

Egy eloszlás entrópiája csak akkor van egyértelműen meghatározva, ha a kölcsönhatást ismerjük. Pl. ha $p_v(v)$ két δ-függvény összege, akkor ez lehet

- két különböző izomér eltolódású szingulett
- egy jól meghatározott kvadrupólus-dublett

Az első esetben $p_v(v)$ normált entrópiája

$$S_v^* = \frac{\ln 2}{\ln N} > 0 ,$$

a második esetben

$$S_q^* = 0$$

Meghatározott alakú eloszlások módszere

$p(v)$-t vagy $p(H)$-t többé-kevésbé önkényes alakú, néhány paramétertől függő formában vesszük fel, majd a χ^2-et e paraméterek függvényében minimalizáljuk. Mivel általában a paraméterek száma csekély, büntető-függvény alkalmazására nincs szükség.

Sharon-Tsuei-(Gauss) módszer

$$p(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\, e^{-\frac{(H-H_0)^2}{2\sigma^2}}$$

Sharon-Tsuei- (módosított Lorentz-) módszer

$$p(H) = \begin{cases} \dfrac{1}{(H-H_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} & \text{, ha } 0 \leq H \leq H_0 \\ e^{-\frac{(H-H_0)^2}{2\sigma^2}} & \text{, ha } H > H_0 \end{cases}$$

Logan-Sun- (aszimmetrikus Gauss-) módszer

$$p(H) = \begin{cases} e^{-\frac{(H-H_0)^2}{2\sigma_0^2}} & \text{, ha } 0 \leq H \leq H_0 \\ e^{-\frac{(H-H_0)^2}{2\sigma_1^2}} & \text{, ha } H > H_0 \end{cases}$$

Vincze- (binomiális-) módszer

$$p(H(k)) = \frac{1}{\delta H} \frac{z!}{k!\,(z-k)!} x^k (1-x)^{z-k}$$

$$H(k) = H_0 + k\,\delta H$$

Illesztett paraméterek: H_0, δH, x.

z nem illesztett paraméter, csak a $z+1$ hasábból álló hisztogram finomságát határozza meg.