

МАТЕМАТИЧЕСКИ КОРРЕКТНАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ РЕНТГЕНОВСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Введение

При разработке математической модели качественного рентгенофазового анализа (КРФА) основная трудность (как и для любой обратной задачи математической физики) связана с устранением неустойчивости решения, вызванной наличием погрешности в исходных данных. Последнее часто приводит к тому, что получаемое решение теряет физический смысл. Применение регуляризации по А.Н.Тихонову дает возможность устранить указанный недостаток [1].

Цель качественного рентгенофазового анализа – идентификация веществ, входящих в состав поликристаллической смеси. КРФА является самым эффективным, экспрессным, неразрушающим проб и доступным аналитическим методом [2].

Из теории дифракции рентгеновских лучей следует, что если на поликристаллический образец падает излучение длины волны λ , то отраженные пучки рентгеновских лучей формируют в пространстве систему конических поверхностей. При пересечении конусов рентгеновского излучения с фотопленкой или детектором регистрируется спектр, состоящий из дифракционных линий.

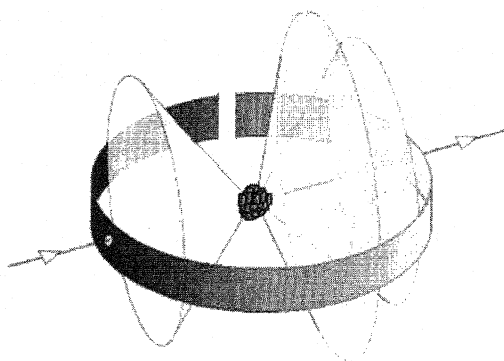


Рис.1. Схема эксперимента.

Рентгеновский дифракционный спектр идентифицирует вещество, как отпечаток пальца идентифицирует человека. Соотношение Вульфа-Брэгга $n\lambda = 2d_j \sin\theta_j$ устанавливает связь между углами дифракции θ_j и значениями межплоскостных расстояний кристаллической структуры d_j (j – порядковый номер линии, n – целое число). Наиболее важные для идентификации фаз данные содержит штрих-диаграмма – набор значений d и относительных интенсивностей I/I_{\max} в столбальной шкале.

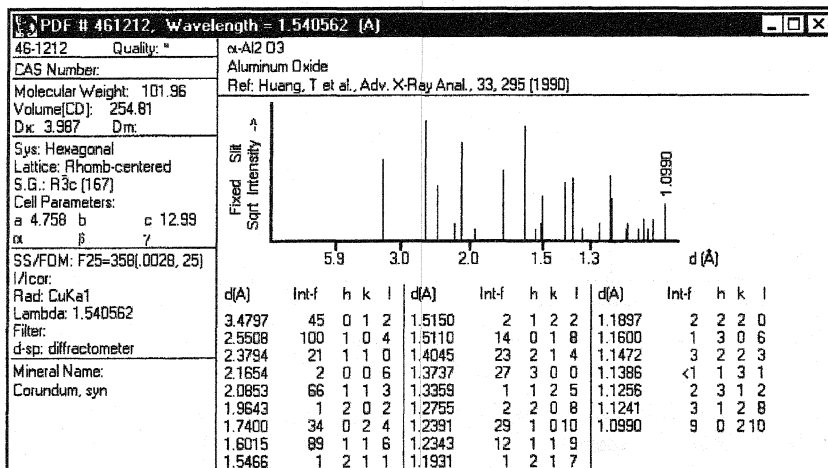


Рис.2. Карточка эталона Al₂O₃ из базы данных ICDD.

Данные о рентгеновских спектрах однофазных веществ собраны в специальных картотеках и справочниках. Наиболее крупная из них (более чем 300 тысяч фаз) – картотека Международного комитета дифракционных данных (ICDD). Эталонные данные содержат информацию о кристаллической фазе и ее штрих-диаграмму.

Рентгенограммы исследуемых объектов могут быть получены в рентгеновских установках с выводом информации непосредственно в компьютер. Фиксируется кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения. Компьютер реализует выделение из непрерывного спектра штрих-диаграммы. Метод КРФА основан на том, что порошковая рентгенограмма многофазной системы представляет собой результат наложения линий различных фаз. Определение фазового состава изучаемого вещества производят путем сравнения экспериментальной рентгенограммы с эталонными данными. Вещество может быть

принято в качестве вероятной фазы, если его наиболее сильные линии совпали с линиями образца (международным союзом кристаллографов было принято, что две линии совпадают, если отвечающие им значения d не отличаются друг от друга более, чем на 0.03 ангстрема). В результате компьютерной идентификации фаз программа выдает список, в котором присутствуют не только истинные фазы смеси, но и все фазы, спектры которых похожи на спектры фаз смеси, а также фазы, совпадающие с заданной точностью со спектром многофазного образца. Сходные спектры имеют вещества, близкие по химическому составу и имеющие, близкие параметры элементарных ячеек (например, Au и Ag).

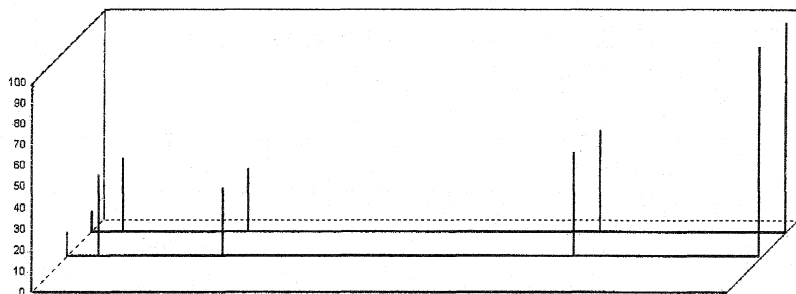


Рис.3. Штрих - диаграммы золота и серебра (из картотеки МИНКРИСТ) сходны с точностью $\Delta d = 0.005$ и $\Delta(100 \cdot I/I_{\max} = 4)$.

Таким образом, с точки зрения материаловеда в спектр многофазного образца следует включить все эталоны, линии которых с заданной точностью $\Delta\theta$ совпали по положению с линиями образца $|\theta - \theta_e| \leq \Delta\theta$ и не имеющие сильных по интенсивности линий, не совпадающих с ним (θ_e – линия эталона).

Проводя анализ различных наборов вероятных фаз, объясняющих линии спектра образца стремятся использовать априорную информацию о химическом составе, происхождении образца, результат априорных исследований и т.п. Процедура фазового анализа считается законченной, если не идентифицировано в образце не более 3-х линий (не относящимся к сильнейшим).

Следует подчеркнуть, что помимо наличия существенных погрешностей в исходных данных (положения и интенсивности линий) имеется ряд причин, затрудняющих интерпретацию спектра:

- погрешность определения отдельных линий спектров не фиксирована;

- библиотека эталонов включает спектры, полученные с разной точностью с чисто качественной оценкой (“хорошо”, “удовлетворительно”, “плохо” и т.д.);
- точность определения эталонов и исследуемого образца приводит к тому, что в списке отобранных фаз встречаются схожие спектры;
- число, отбираемых вероятных фаз превышает число линий образца;
- часть линий спектра образца исчезает по различным физическим причинам (в частности, из-за наложения);
- области измерения эталонных спектров могут различаться.

Математическая модель рентгеновского дифракционного спектра

Исходя из физической модели дифракционного спектра образца, он представляет собой линейную комбинацию спектров эталонов:

$$I(\theta) \approx \sum_{j=1}^m c_j I_j(\theta), \quad (1)$$

где m – число фаз в смеси, θ – угол дифракции, $I(\theta)$ – интегральные интенсивности линий спектра образца, $I_j(\theta)$ – интегральные интенсивности линий спектра j -го эталона, а c_j – концентрация соответствующей фазы в смеси. Однако, т.к. интенсивности образца и эталона взяты в своих шкалах (сильнейшая линия у каждого взята за 100), то c_j – условная концентрация

$$c_j = c_j^{abs} \frac{I_j^{\max}}{I^{\max}},$$

а поскольку $I_j^{\max} \leq I^{\max}$, то $0 \leq c_j \leq 1$ (здесь c_j^{abs} – истинная концентрация, I_j^{\max} – максимальная линия эталона, I^{\max} – образца).

Линии эталонов считаются соответствующими друг другу, если они совпали с одной и той же линией образца. Следовательно, линии эталонов могут различаться на $2\Delta\theta$. Если линия эталона соответствует нескольким линиям образца, ее следует соотносить с линией лучше соответствующей ей по интенсивности. После соотнесения с линиями образца линий отдельных фаз выясняется информация о возможном наличии необъясненных линий и линий, объясняемых несколькими фазами. Использование этой информации в ряде случаев улучшает соответствие линий спектров.

Модель спектра многофазного образца – вектор в n -мерном пространстве, координаты которого

$$I_k = \sum_{j=1}^m c_j I_{kj},$$

здесь отсутствие в спектре j -го эталона соответствия k -ой – ноль, I_{kj} образуют $n \times m$ матрицу I^{mod} , ($k = 1, \dots, n, j = 1, \dots, m$)

$$\bar{I}(\bar{c}) = I^{mod} \bar{c}.$$

В отдельных случаях для выделения особенностей спектра образца в \bar{I} могут включаться нулевые компоненты в те положения, которые по точности совпадают с линиями вероятных фаз.

В заключение этого раздела подчеркнем, что, как справедливо указано в работе [3], спектр следует строить не по θ или d , а по H , пропорциональным обратным величинам d , что связано с погрешностью измерений линий спектров.

Математическая модель фазового анализа

Исходя из модели спектров многофазного образца и эталонов, можно сформулировать фазовый анализ как решение системы линейных уравнений с прямоугольной матрицей I^{mod} размерностью $n \times m$ и столбцом \bar{I} размерностью n относительно вектора \bar{c} с неотрицательными компонентами не превосходящими единицы.

Обычно в этих случаях решение понимается в смысле наименьшей квадратичной нормы $\Phi_{MНК}$, т.е.

$$\Phi_{MНК} = \sum_{k=1}^n w_k \left(I_k - \sum_{j=1}^m c_j I_{kj} \right)^2 \text{ при } 0 \leq c_j \leq 1, (j = 1, \dots, m). \quad (2)$$

Здесь w_k – вес k -го соответствия вектора I спектра образца и модели суммарного спектра, построенного на основе эталонных.

В работе [4] показано, что в тех случаях, когда w_k оценивается грубо и не является приближенными оценками обратных значений дисперсий предпочтительнее решение понимать в смысле наименьших модулей

$$\Phi_{MММ} = \sum_{k=1}^n p_k \left| I_k - \sum_{j=1}^m c_j I_{kj} \right| \text{ при } 0 \leq c_j \leq 1, (j = 1, \dots, m). \quad (3)$$

Практика решения задач фазового анализа показывает, что наиболее разумно подгон математической модели многофазного образца на основе эталонных спектров проводить в смысле минимакса (Чебышевская норма)

$$\Phi_{MММ} = \max_k p_k \left| I_k - \sum_{j=1}^m c_j I_{kj} \right| \text{ при } 0 \leq c_j \leq 1, (j = 1, \dots, m), \quad (4)$$

т.к. эта норма лучше всего передает идею минимального расхождения линий спектров образца и суммы эталонов.

Если рассматривать статистическую основу первых двух норм, то предпочтение следует отдать $\Phi_{MММ}$, а не $\Phi_{MНК}$, т.к. принцип максимума правдоподобия выполняется для второй [4]. Нами получен аналогичный

результат и в теоретическом и в практическом плане [5].

К сожалению, получить соответствующий результат для третьей нормы не удалось но численные расчеты подтверждают, что третья норма предпочтительнее.

В рамках какой бы нормы не понимали решение задачи качественного фазового анализа, задача остается неустойчивой, решение многозначно и существенно зависит от того над какой базой эталонных спектров оно ищется (и это при условии, что истинные фазы входят в состав банка эталонов), что в первую очередь связано с тем, что $m \gg n$, т.е. число линий спектра образца значительно меньше набора возможных эталонов.

Поэтому для успешного анализа следует провести предварительный отбор вероятных фаз.

Предварительный отбор вероятных фаз

В настоящее время наиболее полная база данных содержит (как было сказано во введении) более чем 300 000 фаз. Анализ фазового состава конкретного образца обычно не требует привлечения полного банка однофазных веществ. Часто исследователям известен список тех веществ, которые могут встречаться в образцах. Объем такого списка обычно составляет от нескольких десятков до сотен веществ. Эта база может быть сформирована по химическому составу (задание элементов или их комбинаций, которые могут присутствовать и/или запрещены для образца) или по другим априорным данным (наиболее часто встречающиеся в практике работы лаборатории фазы, минералы, металлы и их сплавы; фазы, имеющие характерные линии в заданной области спектра и т.д.).

Практика показала, что вначале следует определять основные фазы смеси, а потом (если нужно) изучать возможные примеси в малых концентрациях (следы). Естественно, что изучение примесей возможно при наличии линий, которые не объяснены основными фазами смеси.

Предварительный отбор компонент смеси базируется на соответствии линий спектра однофазного вещества исследуемому спектру многофазного образца. При установлении возможности включения фазы в суммарный спектр важно как сходство линий фазы спектру в целом (что оценивается различными вероятностными функциями, называемыми критериями соответствия) так и соответствие характерных деталей спектра. Действительно, отсутствие в спектре образца характерных линий эталонного спектра, позволяет провести его отбраковку без проведения соответствия полных спектральных данных. Однако хорошее, в статистическом смысле, соответствие спектральных данных в целом возможно и при отсутствии одной или нескольких характерных линий. Поэтому до расчета критериев необходим этап отбраковки всех эталонов, характерные линии которых не соответствуют образцу. Множество таких линий всех этало-

нов называют ее указателем.

К характерным признакам относятся в первую очередь сильные линии спектров. Остановимся на количественной оценке понятия «сильная линия» для экспрессной (без оценки величины условной концентрации и расчета критериев соответствия) предварительной отбраковки эталонов, не соответствующих образцу. Точность определения интенсивности ~10% (в относительной шкале). Сильнейшие линии имеют $I = 100$. Фиксируемые в обычном анализе величины условных концентраций $c_j \geq 0.02$. Максимально фиксируемые в спектре интенсивности имеют порядок единицы. В качестве характерных линий разумно принять линии, у которых $I \geq 40$. Линии с $I < 40$ соизмеримы с уровнем фона ($c_j < 0.8$).

Характерные линии не исчезают в фоне дифрактограмм даже в том случае, если вещество входит в смесь в малой концентрации. В отличие от линий малой интенсивности, сильные линии не могут исчезнуть, перекрываясь с другими линиями. Однако, в процессе выделения из непрерывного спектра отдельных линий положения некоторых сильных линий могут быть не выявлены из-за некорректности задачи разделения пиков. Этот факт существенно влияет на задание численных параметров для отбраковки фаз.

Опыт показывает, что отбраковка эталонов по физическому (непрерывному) спектру является более эффективным, чем по штрих – диаграмме, т.к. при этом мы имеем информацию об области локализации пиков, возможной текстурированности образца и присутствии аморфной составляющей [2]. При работе с непрерывным спектром все сильные линии эталонов должны найти соответствие в областях локализаций пиков образца.

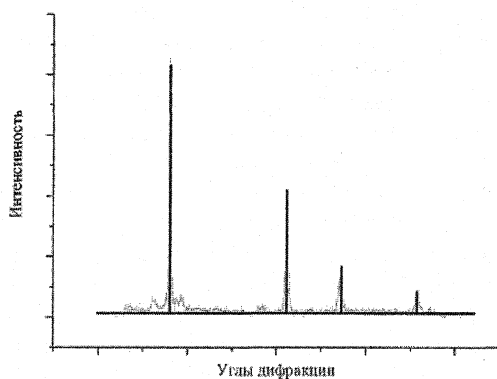


Рис.4. Непрерывный спектр и штрих-диаграмма минерала CaCO_3 .

Отсутствие более 50 % линий эталона с $I \geq 40$ тоже является недопустимым. Сопоставлять со спектром многофазного образца имеет смысл линии, превосходящие уровень фона ($c_j I \geq I_0$), для чего предварительно оценивается условная концентрация по вложению спектра эталона в спектр образца по не перекрытым линиям (n_p):

$$c_j = \frac{(\bar{I}, \bar{I}_j)}{(\bar{I}_j, \bar{I}_j)} \text{ для не перекрытых линий спектров.}$$

$c_{pj} = \frac{I_p}{I_{pj}}, p=1,2,\dots,n_p$ должны быть приблизительно равны друг другу.

Получаем оценку: $c_{pj} > \delta$ – соответствует перекрытым линиям, т.к.

$$c_{pj} \leq \frac{I_p + \Delta I_p}{I_{pj} + \Delta I_{pj}} \leq \frac{1 + \delta_1}{1 - \delta_2} = \delta, \text{ где } \delta_1 = \frac{\Delta I}{I} \text{ и } \delta_2 = \frac{\Delta I_{pj}}{I_{pj}}.$$

Уточнение математической модели качественного фазового анализа с использованием теории регуляризации

Погрешности получения образцов, эталонных спектров, обработки спектров образцов и другие причины, перечисленные во введении, приводят к необходимости использования теории регуляризации для получения решения [1, 5].

В итоге оптимальная модель спектра, имеющего m линий сводится для $\Phi_{\text{МНК}}$ к задаче квадратичного программирования

$$\Phi_{\text{МНК}}^{\alpha, \beta}(\vec{c}) = \sum_{k=1}^m w_k \left| I_k - \sum_{j=1}^n c_j - I_{kj} \right| + \alpha \sum_{j=1}^n c_j + \beta \sum_{j=1}^n c_j \sum_{p=1}^n I_{pj},$$

где α – параметр регуляризации, определяемый по невязке $D(\alpha) = \left\| \bar{I} - \bar{I}^{\text{mod}}(\vec{c}, \alpha) \right\|$ из уравнения $D(\alpha) = D_0$ [6], а β – штраф из-за несовпадения части линий j -го эталона (задается).

Мажорантную оценку D^{max} для задаваемого параметра D_0 , характеризующего допустимый разброс между экспериментальным и модельным спектром, можно получить следующим образом:

$$D(\alpha) = \left\| \bar{\tilde{I}} - \bar{I} + \bar{I} - \bar{I}^{\text{mod}}(\vec{c}, \alpha) \right\| \leq \left\| \bar{\tilde{I}} - \bar{I} \right\| \leq \delta \left\| \bar{I} \right\| = D^{\text{max}} [5].$$

При выводе полагалось, что спектры эталонов известны точно, а относительная ошибка δ измерения интенсивности образца постоянна.

В случае использования

$$\Phi_{МММ}^{\alpha, \beta}(\vec{c}) = \sum_{k=1}^m w_k \left| I_k - \sum_{j=1}^n c_j - I_{kj} \right| + \alpha \sum_{j=1}^n c_j + \beta \sum_{j=1}^n c_j \sum_{p=1}^n I_{pj},$$

где α и β имеют смысл аналогичный случаю $\Phi_{МНК}(\vec{c})$.

Обычно число дифракционных максимумов (n) не превышает нескольких десятков, общее же число возможных фаз (m) приходится выбирать из сотен и даже тысяч эталонов. Поэтому, если пытаться реализовать прямое решение задачи, она будет иметь бесчисленное множество, гиперплоскость решений. Предположим, что спектры образца и эталонов известны абсолютно точно. Моделирование спектра образца, имеющего n линий, проводится на основе списка $m1 > n$ фаз. Отберем из них n базисных – таких, что соответствующая им матрица I^{mod} не вырождена (предположим это возможно). Для удобства индексации расположим их первыми в списке фаз по j , ($j=1, 2, \dots, n, n+1, \dots, m1$). Тогда остальные $m1 - n$ векторов могут быть представлены как линейные комбинации базисных векторов:

$$\vec{I}_l = \sum_{j=1}^n \lambda_{lj} \vec{I}_j, l = n+1, n+2, \dots, m1, \text{ причем не все } \lambda_{lj} = 0.$$

Наличие линейной зависимости между векторами приводит к появлению соответствующих закономерностей в матрице A системы нормальных уравнений и столбце \vec{B} : $B_l = (\vec{I}_l^T, \vec{I}) = ((\Lambda \vec{I}_l)^T, \vec{I}) = (\Lambda^T, \vec{I}_l^T \vec{I}) = \Lambda^T \vec{B}$, $j=1, 2, \dots, n, l=n+1, n+2, \dots, m1$,

$$A_{jl} = (\vec{I}_j \vec{I}_l) = (\vec{I}_j^T, \Lambda^T \vec{I}_l) = (\Lambda^T, \vec{I}_j^T \vec{I}_l) = \Lambda^T A, \text{ аналогично } A_{jl} = \Lambda^T A$$

при $l = n+1, n+2, \dots, m1, ll = n+1, n+2, \dots, m1$, получаем:

$$A_{ll} = (\vec{I}_l \vec{I}_l) = ((\Lambda \vec{I}_l)^T, \Lambda^T \vec{I}_l) = (\Lambda^T \Lambda, (\vec{I}_l^T \vec{I}_l)) (\Lambda^T \Lambda, A)$$

Функционал $\Phi(c_1, c_2, \dots, c_n, c_{n+1}, \dots, c_{m1})$ можно представить в виде функции от n первых переменных. Вычислим скалярные произведения:

$$(\vec{B}_1, \vec{c}_1) = ((\vec{B} + \Lambda^T \vec{B}), \vec{c}) = ((E + \Lambda^T), \vec{B}^T \vec{c}),$$

$$(A \vec{c}_1, \vec{c}_1) = (A \vec{c}, \vec{c}) - 2(\Lambda^T A \vec{c}, \vec{c}) + (\Lambda^T \Lambda A \vec{c}, \vec{c}) = (E - 2\Lambda^T + \Lambda^T \Lambda)(A \vec{c}, \vec{c}).$$

E – единичная матрица.

$$\Phi(c_1, c_2, \dots, c_n) = \Phi_0 - 2(\vec{B}^*, \vec{c}) + (A^* \vec{c}, \vec{c}),$$

где

$$\vec{B}^* = (E + \Lambda^T) \vec{B}^T, A^* = (E - 2\Lambda^T + \Lambda^T \Lambda) A.$$

Функционал от n переменных имеет минимум $c_1^{\min}, c_2^{\min}, \dots, c_n^{\min}$ в области неотрицательных значений c . Следовательно, функционал от $m1$ переменных в случае $m1 > n$ имеет множество минимумов, образующих часть гиперплоскости. Первые n координат таких минимумов совпадают с

координатами n мерного функционала, а последние могут принимать любые значения от 0 до 1. Можно рассмотреть регуляризованное решение, выбрав в качестве него, ближайшую к началу координат точку области. Этому решению будет соответствовать оптимальное объяснение спектра образца на основе наиболее полного набора эталонных спектров из списка возможных.

Алгоритмы регуляризации некорректно поставленных задач позволяют находить нормальное решение и для вырожденных систем. Однако в рамках конкретной задачи прямое определение условных концентраций в случае $m > n$ не является рациональным. Действительно нормальное решение в данном случае даст ближайшую к нулю точку гиперплоскости $m - n$ измерений в m -мерном пространстве. В общем случае ($m \sim 1000$, $n \sim 100$) величины параметров c_j ($j = 1, 2, \dots, m - n$, $m > n$) не позволяют осуществить эффективную отбраковку эталонов. Это подтверждает необходимость этапа предварительного отбора – сокращения списка предполагаемых фаз смеси m до $m \leq n$. Следует отметить, что чем больше разность $m - n$, тем меньше величины среднеквадратичных погрешностей определения c_j , и тем надежнее можно провести этап уточнения состава.

Появление сходных вероятных фаз приводит к плохой обусловленности системы нормальных уравнений, то есть в конечном итоге к случайному выбору одной из фаз. Решение, полученное по функционалу Тихонова со стабилизатором по норме решения приводит к оставлению в списке всей группы сходных фаз, причем сумма значений величин их условных концентраций приблизительно соответствует условной концентрации истинной фазы смеси. Это легко проиллюстрировать на примере. Пусть спектры фаз i и j тождественны, это означает, что строки i и j матрицы системы нормальных уравнений одинаковы, стабилизатор увеличивает диагональные элементы $a_{ii} = \sum_{k=1}^{N_i} I_{ki}^2$ и $a_{jj} = \sum_{k=1}^{N_j} I_{kj}^2$ на величину α . Вычитая из i -ой строки j -ую получим, $c_i \alpha - c_j \alpha = 0$, то есть поскольку $\alpha \neq 0$ то $c_i = c_j$.

При сопоставлении эталонов с образцом часть линий эталонов не находит своего объяснения в спектре образца. Это может быть следствием ошибок в образце или свидетельствовать о ненужности данного эталона для объяснения состава смеси. Такие не совпавшие линии могут быть учтены при моделировании спектра образца с помощью наложения функций штрафа на соответствующие эталоны. Естественная форма введения штрафных функций, например для квадратичного функционала:

$$\beta \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n (c_j I_{kj})^2, \text{ где } \beta - \text{коэффициент штрафа, а } \sum_k (c_j I_{kj})^2 - \text{квадрат}$$

нормы вектора нормированных несовпадений по интенсивности данного j -го эталона.

Отметим, что учет несовпадающих линий приводит к изменению диагональных элементов матрицы системы нормальных уравнений и является своеобразным регуляризирующим фактором. Отсутствие количественных характеристик точности определения линий спектра (а количественные исследования указывают на сильный разброс по точности в пределах даже одного спектра) и качественная оценка точности эталонов приводит к тому, что весовые схемы приходится подбирать для каждой серии образцов с учетом результатов анализа фазового состава.

Выбор квадратичного функционала основан на предположении, что справедлива центральная предельная теорема, и распределение суммы независимых случайных величин x_i , относительный вклад каждой из которых стремится к нулю при неограниченном увеличении числа слагаемых, подчиняется нормальному закону:

$$f(x, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \cdot e^{-\frac{(x_i - \theta)^2}{2\sigma_i^2}}, \text{ где } \sigma - \text{дисперсия измерения, } \theta - \text{оцениваемый}$$

параметр.

Подставив в формулу для функции правдоподобия условие нормальности распределений, получим:

$$\ln L(x_{i1}^n, \theta) = \sum_{i=1}^n f(x_i, \theta), \quad \ln L(x_{i1}^n, \theta) = -|C_1| \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \theta)^2}{\sigma_i^2} + |C_2|.$$

Очевидно, что условие максимальности значения функции правдоподобия соответствует принципу минимума наименьших квадратов:

$$\min \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \theta)^2}{\sigma_i^2}.$$

Однако, как отмечено в работе [5], рассуждения верны, если σ_i — известные числа. На практике можно говорить лишь о качественном характере поведения функции распределения $f(\sigma), \sigma \geq 0, f(0) = 0, f(\sigma) \rightarrow 0$ при $\sigma \rightarrow \infty$ и $\max f(\sigma)$ лежит в окрестности $S = M(\sigma)$.

Там же [5], исходя из наименьшего числа параметров, предложена модель функции распределения $f(\sigma) = a^2 \sigma^k e^{-b^2 \sigma^n}$, параметры модели a и b определяются из условия нормировки $\int_0^{\infty} a^2 \sigma^k e^{-b^2 \sigma^n} d\sigma$, и

$$S = M(\sigma) = \int_0^{\infty} a^2 \sigma^{k+1} e^{-b^2 \sigma^n} d\sigma. \text{ При } k = 1 \text{ и } n = 2 \text{ получены значения } a^2 = \frac{\pi}{2S^2}$$

и, $b^2 = \frac{\pi}{4S^2}$ что позволило в данном случае получить аналитическое выражение для функции плотности распределения:

$$f^*(x_i, \theta) = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \cdot e^{-\frac{(x_i - \theta)^2}{2\sigma_i^2}} a^2 \sigma^k e^{-b^2 \sigma^n} d\sigma,$$

$$f^*(x_i, \theta) = \frac{1}{2S_i} \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{|x_i - \theta|}{S_i}}.$$

Подставим это выражение в функцию правдоподобия:

$$\ln L(x_{ii}^n, \theta) = -|C_3| \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - \theta|}{S_i} + |C_4|.$$

В данном случае (когда вместо значений дисперсий известны только их грубые оценки, удовлетворяющие распределению типа Максвелла) условию максимальности значения функции правдоподобия соответствует условие минимальности суммы модулей. В работе [4] аналогичный результат получен с использованием условия максимума энтропии.

Итак, если измерения имеют нормальную плотность распределения, а их среднеквадратичные отклонения являются случайными величинами, распределенными по закону типа Максвелла, принципу максимума правдоподобия соответствует функционал $\Phi_{МНМ}$. В той же работе [4] показано, что схема отыскания минимума $\Phi_{МНМ}$ реализуется симплекс методом. Отыскания минимума $\Phi_{МММ}$ – задача дискретного минимакса [5].

Заключение

Математическая модель качественного фазового анализа реализована в девяти пакетах программ, прошедших испытания в течение многих лет в различных физических, геологических, химических, материаловедческих и криминалистических лабораториях стран СНГ. Конечно, первые разработки были далеки от совершенства и при их построении не использовались функционалы суммы модулей и минимакса, не вводилась регуляризация. Поэтому далее имеет смысл говорить о результативности лишь двух последних пакетов, где реализована описанная в статье математическая модель.

В 90% случаев обработка спектров образцов, предложенных научными и промышленными лабораториями, дала полное решение даже при выявлении не только основного состава смесей, но и последующем выявлении примесей. В 10% случаев была установлена основная часть компонент смесей. При обработке одного из подобных образцов, число линий

которого 10-ть, было отобрано по библиотеке эталонов (28000 фаз) 25-ть вероятных фаз. Одна из истинных фаз (как потом оказалось) стояла 11-ой по упорядоченному списку вероятных фаз (упорядочение велось по величинам критериев, характеризующим включение фазы в смесь для объяснения линий образца одной фазой). Поскольку при 10-и линиях для анализа основного состава смеси имеет смысл брать не более 6-и эталонов, то анализ состава был выполнен по первым в списке фазам, и дал плохой результат. Поэтому было принято решение провести анализ состава по всем выборкам по пять фаз из 25-ти вероятных. На персональном компьютере с частой 66 МГц меньше чем за 20 минут были проанализированы все 5-ти параметрические модели и найден истинный состав из двух фаз (остальные фазы получили практически нулевую вероятность). В итоге, под названием "комбинаторный алгоритм" соответствующий способ был включен в пакет программ.

Хотелось бы отметить, что практика показала следующее:

- если решение по $\Phi_{МК}$ и $\Phi_{ММ}$ различно, то состав образца найден с ошибкой,
- если же решение по $\Phi_{МК}$ и $\Phi_{ММ}$ совпадает, то состав найден верно.

Литература

1. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.:Наука, 1979.
2. Васильев Е.К., Нахмансон М.С. Качественный фазовый анализ. Новосибирск.: Наука, 1986.
3. Johnson G.G., Vand V. A computerized powder diffraction identification system // Ind. and Engn. Chem.1967. V.59. P.18-31.
4. Мудров В.И., Кушко В.Л. Методы обработки измерений. М.: Радио и связь, 1983.
5. Щедрин Б.М. Математические модели для изучения строения вещества дифракционными методами. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико - математических наук. М.: 1991.
6. Морозов В.А. Решение функциональных уравнений методом регуляризации// ДАН СССР. 1966. Т. 167, N 3. С. 510-512.