

Algoritmo mixto de regresión para espectros de resonancia nuclear Mössbauer

Armando Alamino Bouza, Omar Hernández González y David Izada Rodríguez
Universidad Central de Las Villas
José Matutes Aquino, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se propone un modelo de regresión para espectros de resonancia Mössbauer que optimiza linealmente los parámetros, fondo e intensidades, mientras que para los semianchos y posiciones se emplea el método de Davidon-Fletcher-Powell. Se mejoran significativamente las características globales de convergencia y la velocidad de procesamiento respecto al método simple de optimización de Newton. Las proposiciones iniciales del modelo se reducen a semianchos y posiciones de las Lorentzianas.

ABSTRACT

A regression model for Mössbauer resonance spectra that uses a lineal optimization method for background and intensities, on the other hand, half-widths and positions are fitted by means of Davidon-Fletcher-Powell method, is developed.

Significant improvements are reached in global convergence properties and speed of execution in relation with Newton simple method. As lineal propositions this algorithm only need half-widths and Lorentzian positions.

En la espectrometría Mössbauer la línea elemental de absorción resonante en la aproximación de absorbente delgado tiene forma Lorentziana. Cuando la variedad de las configuraciones atómicas en las primeras esferas de coordinación de la red cristalina alrededor del isótopo Mössbauer y la complejidad de las interacciones hiperfinas conducen a un espectro Mössbauer cuyas líneas elementales de absorción resonante no están resueltas, se hace necesario crear un modelo matemático del espectro que responda a las características de la muestra y del experimento Mössbauer para obtener los parámetros físicos importantes. El modelo matemático es no lineal en muchos de los parámetros a optimizar y frecuentemente se usa un método no lineal de mínimos cuadrados.

En este trabajo se describe el algoritmo de un método optimizado que vincula las características globales de convergencia del método del descenso de mayor pendiente (en inglés steepest descent method) con la velocidad de convergencia del método de Newton. El algoritmo se llevó a un programa en lenguaje TURBO PASCAL en la microcomputadora NEC 9801 y se comprobó con el ajuste de varios espectros Mössbauer, obteniéndose una mejora notable en el tiempo de computación necesario para la optimización de los parámetros y en la convergencia del procedimiento con respecto al método de Newton implementado anteriormente en lenguajes FORTRAN /1/ y BASIC /2/.

DESARROLLO DEL ALGORITMO

Considerando que el espectro experimental puede tratarse como una suma de Lorentzianas de la forma [3,4,5]

$$Y(x) = F + \sum_{j=1}^{n_l} \frac{I_j}{(X-E_j)^2/\Gamma_j^2 + 1} \quad (1)$$

donde F representa el fondo, n_l el número de Lorentzianas propuestas, I_j las intensidades, E_j las posiciones de los centros de las Lorentzianas y Γ_j sus semianchos respectivos. Podemos proponer como función objetivo a minimizar la suma de los cuadrados de los errores por canal siguiente:

$$S = \sum_{i=1}^m \left[Y_i^{\text{exp}} - F + \sum_{j=1}^{n_l} \frac{I_j}{(X_i - E_j)^2/\Gamma_j^2 + 1} \right]^2 \quad (2)$$

donde m es el número de canales del analizador multicanal que se usa en el experimento. Si se modifica la expresión (2) con la inclusión de la notación

$$L_j(X_i) = \frac{1}{(X_i - E_j)^2 / \Gamma_j^2 + 1} \quad (3)$$

y la función objetivo se transforma en:

$$S = \sum_{i=1}^m \left[Y_i^{\text{exp}} - F + \sum_{j=1}^{n_\ell} L_j(X_i) I_j \right]^2 \quad (4)$$

La expresión (4) pone en evidencia que [6] para un conjunto de semianchos y posiciones dadas, la optimización del fondo y de las intensidades se puede plantear de forma lineal.

A partir de la condición de mínimo de una función de varias variables:

$$\frac{\partial S}{\partial F} = -2 \sum_{i=1}^m \left[Y_i^{\text{exp}} - F + \sum_{j=1}^{n_\ell} L_j(X_i) I_j \right] = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial I_k} = 2 \sum_{i=1}^m \left[Y_i^{\text{exp}} L_k(X_i) - F L_k(X_i) + \sum_{j=1}^{n_\ell} L_j(X_i) L_k(X_i) I_j \right] = 0$$

se genera el sistema de ecuaciones cuya solución conduce a los valores óptimos del fondo y de las intensidades, lo cual se expresa matricialmente de la forma:

$$\begin{bmatrix} m & m & m & & m \\ \Sigma L_j & \Sigma L_2 & \dots & \Sigma L_{n_\ell} \\ 1 & 1 & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F \\ I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_{n_\ell} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m \\ \Sigma Y_i^{\text{exp}} \\ 1 \\ m \\ \Sigma Y_i^{\text{exp}} L_1 \\ 1 \\ m \\ \Sigma Y_i^{\text{exp}} L_2 \\ \vdots \\ m \\ \Sigma Y_i^{\text{exp}} L_{n_\ell} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Por otra parte, el ajuste de los semianchos Γ_j y de las posiciones E_j nos conduce a la utilización de alguno de los métodos de optimización no lineal. El problema planteado obliga a la estimación y proposición inicial del conjunto de parámetros E_j, Γ_j .

El método que se utilice debe facilitar el trabajo del experimentador en la medida en que sus características globales de convergencia sean buenas. Por esto se decidió sustituir el método tradicional de Newton por uno de los métodos conocidos como de cuasi-Newton que vincula las características globales de convergencia propias del método del descenso de mayor pendiente con la velocidad de convergencia propia del método de Newton en las proximidades de los valores óptimos de los parámetros, sin necesidad de construir el inverso del Jacobiano de la función objetivo.

El método de Davidon - Powell que utilizamos se puede describir en líneas generales así [7]:

Sea la función objetivo $f(\mathbb{X})$, donde \mathbb{X} es el conjunto de n parámetros a ajustar. Se propone que la iteración $k+1$ de los parámetros se obtendrá de la forma:

$$\mathbb{X}_{k+1} = \mathbb{X}_k - \alpha_k \mathbb{S}_k \nabla f(\mathbb{X}_k)$$

donde α_k es un parámetro de investigación, \mathbb{S}_k es una matriz simétrica $n \times n$ que tenderá al inverso del Jacobiano de f en la medida que el proceso avance y $\nabla f(\mathbb{X}_k)$ es el gradiente de f evaluado en la iteración k .

Pasos del algoritmo:

Paso 1: Hagamos $\mathbb{S}_0 = \mathbb{I}$ para inicializar la matriz.

Paso 2: Hagamos $\mathbb{d}_k = \mathbb{S}_k$

donde el vector \mathbb{d}_k que se genera en este paso determina la dirección de búsqueda del óptimo, que en la primera iteración se determina sólo por el signo del gradiente, lo cual mejora las características globales de convergencia.

Paso 3: se minimiza la función $f(\mathbb{X}_k + \alpha \mathbb{d}_k)$ con respecto a $\alpha \geq 0$ para obtener \mathbb{X}_{k+1} y evaluar

$$\mathbb{p}_k = \alpha_k \mathbb{d}_k$$

$$\mathbb{q}_k = \nabla f(\mathbb{X}_{k+1}) - \nabla f(\mathbb{X}_k)$$

Paso 4: se mejora la matriz \mathbb{S}_{k+1} de manera que se aproxime al inverso del Jacobiano de la función:

$$\mathbb{S}_{k+1} = \mathbb{S}_k + \frac{\mathbb{p}_k \mathbb{p}_k'}{\mathbb{p}_k' \mathbb{q}_k} - \frac{\mathbb{S}_k \mathbb{q}_k \mathbb{q}_k' \mathbb{S}_k}{\mathbb{q}_k' \mathbb{S}_k \mathbb{q}_k}$$

donde P'_k, Q'_k, S'_k denotan sus correspondientes transpuestas.

Paso 5. se hace $k = k+1$ y se vuelve al paso 2.

CONCLUSIONES

El algoritmo para el ajuste de espectros de resonancia nuclear Mössbauer consiste de las etapas siguientes:

1. Lectura de las proposiciones iniciales del número de Lorentzianas, posiciones y semianchos.
2. Optimización lineal de los parámetros fondo e intensidades.
3. Prueba de la condición de parada.
4. Optimización de los semianchos y posiciones por el método de Davidon-Fletcher-Powell.
5. Vuelta al paso 2.

De esta manera se asegura:

- a. Disminución del número de parámetros a estimar inicialmente por el experimentador.
- b. Disminución de los tiempos de iteración durante la ejecución del programa debido a que se optimizan un número menor de parámetros por vía no lineal y a que no se evalúan las segundas derivadas para la construcción de la inversa del Jacobiano.
- c. Mejores características globales de convergencia del método, se garantiza la búsqueda de un mínimo de la función objetivo si esta resulta ser, al menos, unimodal.

BIBLIOGRAFÍA

1. Hernández, G.O. Y A.J. Matutes
Estudio de un silicato níquelífero cubano por espectrometría Mössbauer. Trabajo de Diploma. 1984.
2. Martínez, R.F. y A.J. Matutes
Sistema de programas para la espectrometría Mössbauer. Revista Cubana de Física. Vol. 7, No. 1, 1987.
3. Marshall, S.W y J.A. Nelson
Least-squares analysis of resonance spectra on small computers. Communications of the A.C.M., Vol. 8, No. 5, 1965.
4. Verbist, E.
A program to analysis series of Mössbauer spectra. Computer Physics Communications, Vol. 29, No. 2, 1983.

5. Martínez, R.F. y A.J. Matutes

Sistema de programas para la espectrometría Mössbauer. Trabajo de Diploma. 1985.

6. Drape, N.R. y H. Smith

Applied regression analysis. Ediciones Revolucionarias, Cuba.

7. Luenberger, D.G.

Introduction to linear and nonlinear programming. Addison-Wesley, 1973.

Recibido: 17 de febrero de 1986.