

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРУПП ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2001 г. К. В. Шайтан, М. Г. Михайлюк

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 28.06.1999

Разработан алгоритм фурье-обращения мессбауэровских спектров для получения временных корреляционных функций молекулярных групп. Проведен анализ областей применимости данного метода на основании результатов обработки модельных спектров, при генерации которых использовались корреляционные функции двух типов: корреляционная функция для броуновского осциллятора с затуханием и корреляционная функция для движения в прямоугольной потенциальной "яме".

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется изучению динамических свойств сложных макромолекулярных систем как синтетических, так и природных [1, 2]. Особый интерес в этом плане представляет метод мессбауэровской абсорбционной спектроскопии, который позволяет определить пространственно-временные динамические характеристики движения мессбауэровской метки [3–6]. В данной статье изучаются области допустимых значений параметров, при которых может быть использовано фурье-обращение мессбауэровских спектров для получения временных корреляционных функций.

Как известно, форма одиночной спектральной линии для случая тонкого поглотителя определяется интегралом [7]

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\Gamma}{2}|t| - i(\omega - \omega_e)t\right) \Phi(t) dt, \quad (1)$$

где

$$\Phi(t) = \langle \exp(ix(0)/\lambda) \exp(-ix(t)/\lambda) \rangle$$

– автокорреляционная функция Ван-Хова, которая в гауссовском приближении имеет вид

$$\Phi(t) = \exp\left[-\frac{\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle}{2\lambda^2}\right];$$

здесь $\lambda = \lambda/2\pi$, λ – длина волны гамма-излучения (в случае Fe(57) $\lambda = 0.014$ нм), $x(t)$ – положение мессбауэровского ядра в момент t , угловые скобки означают усреднение по ансамблю.

Из формулы (1) следует, что информация о динамике метки может быть, в принципе, получена путем фурье-обращения спектральной функции. Решение интегрального уравнения (1), когда в ле-

вой части стоит экспериментально определяемая функция, не является однозначным, и здесь требуется привлечение методов, разработанных для решения некорректно поставленных задач с использованием регуляризации, определяемой физическим смыслом задачи [8]. В рамках такого подхода из экспериментального спектра, без априорного привлечения динамических моделей для движения метки, удастся определить динамические корреляционные функции $\Phi(t)$. В дальнейшем возможно сравнение этих экспериментальных функций с конкретными модельными зависимостями $\Phi(t)$ и определение численных значений параметров той или иной динамической модели. Идея такого подхода предложена в [9]. Впервые такой подход был реализован в [10]. В данной работе этот метод развивается в направлении тщательного анализа области его применимости.

ПРОЦЕДУРА ФУРЬЕ-ОБРАЩЕНИЯ МЕССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРА И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ

Итак, мы имеем набор экспериментальных точек (G_{exp}), который при обработке можно условно разбить на две составляющие: гладкий фон (G_f) и спектральную линию $g(w)$, т.е.

$$G_{exp} = G_f - A g(w), \quad (2)$$

где A – нормировочный множитель. Экспериментально определяемая функция (2) задана на конечном множестве каналов (или значений частот w). Эта функция определяется набором числа импульсов $N(k)$ в каждом канале " k ". Ввиду ограниченности области определения $N(k)$ и в отсутствие модельных предположений мы принципиально не в состоянии определить поведение функции за границами окна наблюдения эксперименталь-

ного спектра. Это же не позволяет определить точное значение фоновой составляющей. Вследствие дискретности процедуры определения спектра появляется неопределенность и при описании спектра в интервале частот между центральными каналами. В силу свойств фурье-преобразований [11] наблюдаемая в эксперименте зависимость определяется поведением $\Phi(t)$ в интервале времен

$$T = \left[\left(\frac{1}{2} N_k \Delta \omega_k \right)^{-1}, (2 \Delta \omega_k)^{-1} \right],$$

где $\Delta \omega_k$ – цена канала, N_k – общее число каналов.

Первым шагом при определении $\Phi(t)$ является нахождение оператора регуляризации (или физически оправданной процедуры), с помощью которого генерируются пробные функции $\Phi(t)$. В данном случае $Ag(w)$ будем искать в виде ряда из N_0 неотрицательных лоренцианов с фиксированными ширинами ($p_j \Gamma$):

$$L'_j(k) = A_j \left(\frac{p_j \Gamma}{2\pi} \right) \left[\omega_k^2 + \left(\frac{p_j \Gamma}{2} \right)^2 \right]^{-1},$$

т.е.

$$Ag(w) = \sum_j L'_j. \quad (3)$$

(Процедура определения этих ширин будет обсуждена ниже отдельно.) Далее набор $\{A_j\}$ и параметр фона G'_f находятся путем минимизации суммы:

$$G_{exp} - G'_f + \sum_j L'_j = 0. \quad (4)$$

В отличие от [10] ниже мы будем также использовать процедуру нормировки вкладов лоренцианов. Площадь S под экспериментальным спектром, определенным над уровнем фона G'_f , равна $S = A = \sum_j A_j$, тогда

$$\sigma_j = \frac{A_j}{A} = \frac{A_j}{\sum_j A_j}$$

– нормированный вклад j -го лоренциана ($\sum_j \sigma_j = 1$). Используя (1) и (3), а также известную формулу для фурье-образа лоренциана, немедленно получаем корреляционную функцию Ван-Хова:

$$\Phi(t, \{p_j\}) = \sum_{j=1}^{N_0} \sigma_j \exp \left[-p_j \frac{\Gamma t}{2} \right].$$

Этой процедурой, фактически, определен регуляризирующий оператор, с помощью которого генерируются пробные функции. Среди различных рядов (p_j) оптимальный выбирался из требований максимальной гладкости $R(t) = \Phi(t, \{p_j\})$, что

практически осуществляется путем минимизации стабилизирующего функционала следующего вида:

$$\Omega(R) = \int_0^\infty \left[\left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + R^2 \right] dt.$$

Ниже используется соотношение [12]

$$\Omega(R) = \sum_i \sum_j \frac{\sigma_i \sigma_j (1 + p_i p_j)}{p_i + p_j}.$$

Проведенные исследования показали, что наиболее подходящим является показательный ряд с основанием 2 (см. также [13]):

$$\{\Gamma p_j\} = \{\Gamma(1 + 2^{j-m})\}, \quad (5)$$

где Γ – естественная ширина мессбауэровской линии; j – номер лоренциана ($1 \leq j \leq M_0$); m – параметр, позволяющий увеличить число членов ряда при сохранении условия

$$\Gamma 2^{M_0-m} < N_k \Delta \omega_k.$$

Отметим, что в разработанной численной процедуре в процессе минимизации суммы (4) для мессбауэровских спектров, измеренных в узком окне наблюдения, автоматически определяются положения отдельных компонент максимумов.

ОБРАБОТКА МОДЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Отработка данного метода и определение соответствующих параметров M_0 и m были проведены на модельных спектрах. Все величины, описывающие мессбауэровский спектр, ниже представлены в безразмерном виде:

$$\tau = \frac{\Gamma t}{2}, \quad h = \frac{\Gamma \tau_c}{2}, \quad \zeta_0^2 = \frac{x_a^2}{\lambda^2}, \quad \tilde{\omega} = \frac{2\omega}{\Gamma}.$$

Величина $\Gamma/2$ измерялась в каналах, а время, соответственно, – в обратных каналах. Использовалась автокорреляционная функция Ван-Хова для броуновского осциллятора с сильным затуханием в гауссовом приближении [14], которая разлагалась в ряд по экспонентам:

$$\Phi(t) = \exp(-\zeta_0^2) \left[1 + \sum_{n=1}^n \frac{(\zeta_0^2)^n}{n!} \exp \left\{ -\frac{n\tau}{h} \right\} \right]. \quad (6)$$

Суммирование ряда прекращалось на члене, который давал вклад в площадь под спектром, меньший или равный 0.01%. К модельному спектру добавлялся фон, после чего на него накладывался гауссовский шум. Далее спектр обрабатывался по описанной выше методике, и определялось положение фоновой линии и параметры ряда неотрицательных лоренцианов, аппроксимирующих форму

спектра. В процессе модельного эксперимента было подобрано значение параметра обработки $m = 14$, т.е. ряд лоренцианов содержит четырнадцать членов с относительно малыми ширинами для улучшения обработки низкотемпературных спектров. На рис. 1 приведен пример обработки модельного спектра, на который был наложен гауссовский шум с относительной средней амплитудой 1%, а также показана разность между модельным и восстановленным спектрами. Далее проводилось сравнение исходной зависимости среднеквадратичного смещения метки от времени и зависимости, восстановленной в результате описанной выше обработки спектра. Соответствующие зависимости приведены на рис. 2.

Следует отметить, что форма модельных спектров при всех значениях исходных параметров хорошо аппроксимируется суммой лоренцианов. Однако восстановление зависимости среднеквадратичного смещения метки от времени происходит с высокой точностью лишь в определенной области исследованных безразмерных параметров. В табл. 1–4 приводятся результаты сравнения зависимостей, полученных путем фурье-обращения спектров, и исходных зависимостей среднеквадратичного смещения метки от времени при изменении амплитуды шума и расстояния между каналами. Исходные корреляционные функции во всех случаях заданы формулой (6).

С уменьшением амплитуды шума расширяется область, в которой с хорошим согласием восстанавливаются исходная корреляционная функция и зависимость среднеквадратичного смещения метки от времени. Это связано с тем, что увеличение шума ухудшает определение площади под мессбауэровским спектром, особенно в его центральной части. Эта погрешность оказывается существенной при малых величинах амплитуд смещений и больших временах корреляций. С другой стороны, существуют границы удовлетворительного восстановления корреляционной функции и в отсутствие шума. Это связано с особенностями фурье-преобразования, т.е. с одной стороны – с ограниченностью области, в пределах которой мы наблюдаем спектр, а с другой – с дискретностью области наблюдения спектра. Из табл. 1–4 видно, что область хорошего согласия между модельной корреляционной функцией и восстановленной зависит от величины расстояния между каналами, задаваемого здесь в единицах $\Gamma/2$. С уменьшением этой величины заметнее становится влияние шума на качество восстановления корреляционной функции.

В работе исследовалось также фурье-обращение модельных спектров для случая диффузии в прямоугольной потенциальной “яме”. В этом слу-

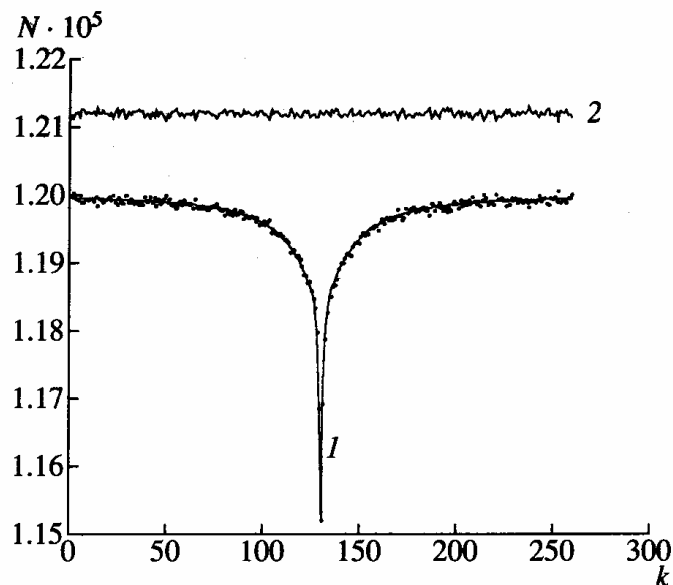


Рис. 1. Пример обработки модельного спектра: точки – модельный спектр ($h = 0.1$, $\zeta_0 = 1.5$, $\Gamma/2 = 1$), 1 – восстановленный спектр, 2 – разность между модельным и восстановленным спектрами. По оси ординат – число импульсов в канале, по оси абсцисс – каналы (величина дисперсии $d \approx 0.01$).

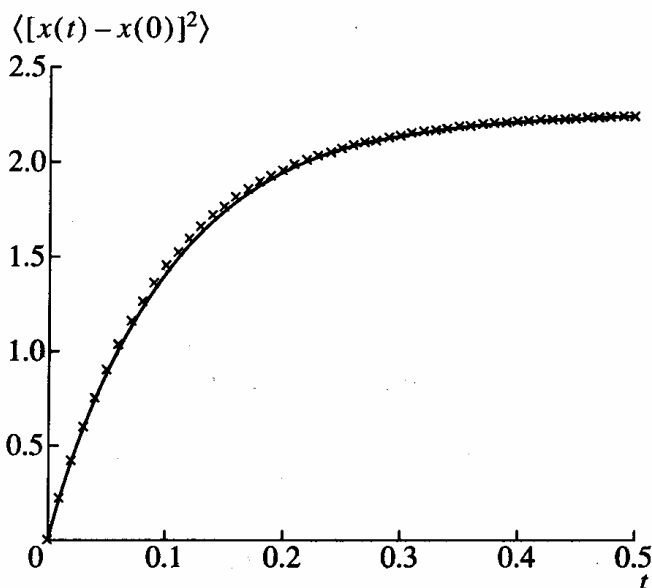


Рис. 2. Модельная зависимость среднеквадратичного смещения метки от времени ($h = 0.01$, $\zeta_0 = 1.5$) – сплошная кривая, точки – восстановленная зависимость (время указано в обратных каналах, величина дисперсии $d \approx 0.01$).

чае корреляционная функция задается следующим образом [15]:

$$\Phi(t) = \frac{\sin^2(\pi L/\lambda)}{(\pi L/\lambda)^2} + \frac{2L^2}{\pi^2 \lambda^2} \times \sum_n \frac{\sin^2 \pi(L/\lambda - n/2)}{(L/\lambda + n/2)^2 (L/\lambda - n/2)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{L^2}\right), \quad (7)$$

Таблица 1. Области надежного восстановления временной зависимости корреляционной функции для броуновского осциллятора (шум отсутствует, $\Gamma/2 = 1$). Здесь и ниже плюсом помечены области хорошего согласия между двумя зависимостями (величина дисперсии $d < 0.02$)

h	ζ_0												
	0.03	0.05	0.08	0.1	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	7	10
0.01													
0.03						+							
0.05					+	+	+						
0.08				+	+	+	+	+	+				
0.1			+	+	+	+	+	+	+				
0.3		+	+	+	+	+	+	+	+	+			
0.5		+	+	+	+	+	+	+	+	+			
0.8			+	+	+	+	+	+	+	+	+		
3			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
6				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
80				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
300					+	+	+	+	+	+	+	+	+
1000						+	+	+	+	+	+	+	+
5000							+	+	+	+	+	+	+
6000								+	+	+	+	+	+
$2 \cdot 10^4$										+	+	+	+
$1.1 \cdot 10^5$											+	+	+
$1.3 \cdot 10^5$											+	+	
$1.4 \cdot 10^5$													

где L – ширина “ямы”, D – коэффициент диффузии, λ – длина волны гамма-излучения,

$$\tau_c = \frac{L^2}{\pi^2 D}, \quad L' = \frac{L}{\lambda}, \quad D' = \frac{D}{\lambda^2 \Gamma/2}.$$

В табл. 5 и 6 представлены результаты сравнения фурье-обращения модельных спектров и модельных зависимостей среднеквадратичного смещения метки от времени в случае, когда корреляционные функции заданы формулой (7). Можно отметить сходное строение областей надежного восстановления корреляционных функций в табл. 1 и 5, а также 2 и 6. Границы удовлетворительного восстановления корреляционных функций для этих случаев близки.

При работе с модельными спектрами была отмечена еще одна особенность, связанная с фурье-обращением экспериментальной функции. Если в формуле (5) вместо значения Γ , определяемого естественной шириной линии, использовать значение эффективной ширины спектральной линии Γ_{ef} , которое варьируется при минимизации суммы (4), то появляется довольно обширная область

Таблица 2. Области надежного восстановления временной зависимости корреляционной функции для броуновского осциллятора (амплитуда шума 0.5%, $\Gamma/2 = 1$, величина дисперсии $d < 0.02$)

h	ζ_0											
	0.5	0.6	0.8	1	1.3	1.5	2	2.5	3	4	7	10
0.03												
0.05				+	+	+						
0.08		+	+	+	+	+	+	+				
0.1		+	+	+	+	+	+	+				
0.5		+	+	+	+	+	+	+	+			
1			+	+	+	+	+	+	+	+		
2				+	+	+	+	+	+	+	+	
3.5					+	+	+	+	+	+	+	
6						+	+	+	+	+	+	+
6.5								+	+	+	+	+
8									+	+	+	+
9									+	+	+	+
12										+	+	+
13										+	+	+
40											+	+
80											+	+
110											+	+
120												

значений параметра Γ_{ef} , в пределах которой любое из значений этого параметра будет приводить к хорошему восстановлению формы модельного спектра. Однако соответствие между исходной и восстановленной зависимостями среднеквадратичного смещения метки от времени будет хорошим только лишь в достаточно узкой области значений величин Γ_{ef} , которые лежат вблизи исходного значения Γ . При этом, если в качестве критерия при определении параметров использовать минимум дисперсии между модельным и восстановленным спектрами, то определяемое значение параметра Γ_{ef} будет находиться, как правило, вне этой области. Важно, что при определяемых в результате такой процедуры значениях Γ_{ef} точность определения корреляционной функции резко уменьшается, несмотря на увеличение размерности области варьируемых параметров. Это указывает на весьма значительную чувствительность задачи определения корреляционной функции к выбору критерия точности аппроксимации спектра. Использование в качестве такого критерия минимума дисперсии между исходным и восстановленным спектрами не всегда является луч-

Таблица 3. Области надежного восстановления временной зависимости корреляционной функции для броуновского осциллятора (шум отсутствует, $\Gamma/2 = 0.1$, величина дисперсии $d < 0.02$)

h	ζ_0									
	0.008	0.01	0.03	0.05	0.1	0.5	1	2	5	9
0.03										
0.05						+	+			
0.07					+	+	+			
0.08				+	+	+	+	+		
0.6			+	+	+	+	+	+		
0.9		+	+	+	+	+	+	+		
1.1		+	+	+	+	+	+	+		
1.5			+	+	+	+	+	+	+	
10			+	+	+	+	+	+	+	+
50			+	+	+	+	+	+	+	+
60				+	+	+	+	+	+	+
70					+	+	+	+	+	+
100						+	+	+	+	+
700							+	+	+	+
$3 \cdot 10^3$								+	+	+
$2 \cdot 10^4$									+	+
$7 \cdot 10^4$										+
$8 \cdot 10^4$										+

Таблица 4. Области надежного восстановления временной зависимости корреляционной функции для броуновского осциллятора (амплитуда шума 0.5%, $\Gamma/2 = 0.1$, величина дисперсии $d < 0.02$)

h	ζ_0					
	1.3	1.5	1.8	2.5	5	9
0.05						
0.08			+			
0.2		+	+	+		
0.5			+	+		
1			+	+		
1.5				+	+	
3				+	+	
5				+	+	
11					+	+
15					+	+
18					+	+
30						+
40						+
50						+

Таблица 5. Области надежного восстановления временной зависимости корреляционной функции для диффузии в прямоугольной потенциальной "яме" (шум отсутствует, $\Gamma/2 = 1$, величина дисперсии $d < 0.02$)

D'	L'											
	0.03	0.05	0.1	0.3	0.5	1	3	7	10	30	50	500
$5 \cdot 10^{-6}$												
$8 \cdot 10^{-6}$								+	+	+	+	
$1 \cdot 10^{-5}$							+	+	+	+	+	+
$3 \cdot 10^{-5}$					+	+	+	+	+	+	+	+
$5 \cdot 10^{-5}$				+	+	+	+	+	+	+	+	+
$8 \cdot 10^{-5}$			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$3 \cdot 10^{-4}$		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.003		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.01			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.08				+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.1				+	+	+	+	+	+	+		
0.5				+	+	+	+	+	+			
0.8					+	+	+	+	+			
1.3					+	+	+	+				
1.5						+	+					
1.7												

Таблица 6. Области надежного восстановления временной зависимости корреляционной функции для диффузии в прямоугольной потенциальной "яме" (амплитуда шума 0.5%, $\Gamma/2 = 1$, величина дисперсии $d < 0.02$)

D'	L'									
	0.3	0.5	1	2	3	7	10	30	50	500
0.001										
0.005									+	+
0.008									+	+
0.01								+	+	+
0.03				+	+	+	+	+	+	+
0.05			+	+	+	+	+	+	+	+
0.08		+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.1		+	+	+	+	+	+	+		
0.5		+	+	+	+	+	+			
1.3		+	+	+	+	+				
1.5			+	+	+					
1.7										

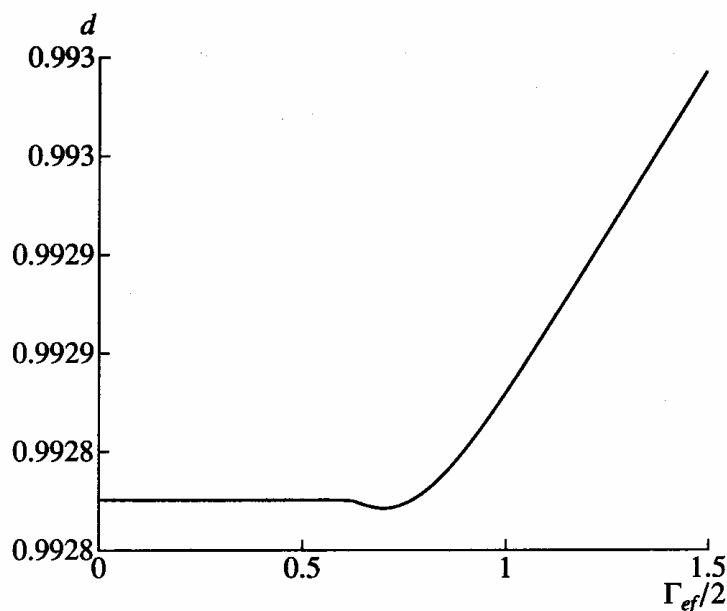


Рис. 3. Зависимость дисперсии между модельным ($h = 3$, $\zeta_0 = 0.8$, $\Gamma/2 = 0.5$) и восстановленным спектрами от эффективной полуширины спектра (в каналах).

шим выбором с точки зрения определения корреляционной функции. На рис. 3 показано, что при значении параметра модельного спектра $\Gamma/2 = 0.5$ наблюдается глобальный минимум при $\Gamma_{\text{eff}}/2 \approx 0.7$, при котором не совпадают модельная и восстановленная зависимости среднеквадратичного смещения метки от времени. В такой ситуации можно сделать вывод, что нежелательно расширять пространство варьируемых параметров за счет естественной ширины линии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, процедура фурье-обращения мессбауэровских спектров может дать достаточно хорошие результаты для временной зависимости корреляционной функции при соблюдении следующих условий. При относительной амплитуде шума порядка 0.5% наиболее важна с экспериментальной точки зрения нижняя граница приемлемых значений характерных амплитуд и времен корреляции составляет соответственно $\zeta_0 \approx 0.5\text{--}0.6$ и $h \approx 0.05\text{--}0.06$. Уменьшение амплитуды шума практически до нуля приводит к расширению величин этих параметров до предельных значений: $\zeta_0 \approx 0.05\text{--}0.07$ и $h \approx 0.03\text{--}0.05$. Существование этих предельных значений связано с дискретностью определения экспериментальной спектральной функ-

ции. Использование в качестве критерия для определения значений параметров минимума дисперсии для отклонения исходного спектра от генерируемого в ходе процедуры минимизации не всегда является оптимальным с точки зрения определения временной корреляционной функции. В частности, при использовании этого критерия нежелательно расширять пространство варьируемых параметров за счет естественной ширины линии.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 98-04-48479) и Министерство образования (грант № 220-7) за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plachinda A.S., Sedov V.E., Khromov V.I. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 14. P. 7716.
2. Chang I., Hartmann H., Krupnyanskii Yu., Zharicov A., Parak F. // Chem. Phys. 1996. V. 212. P. 221.
3. Крупнянский Ю.Ф., Шайтан К.В., Гольданский В.И. и др. // Биофизика. 1987. Т. 32. № 5. С. 761.
4. Mossbauer R.L. // Hyperfine Interactions. 1987. V. 33. № 1–4. P. 199.
5. Шайтан К.В., Рубин А.Б. // Биофизика. 1984. Т. 29. № 5. С. 735.
6. Шайтан К.В., Упоров И.В. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 1. С. 8.
7. Singwi K.S., Sjolander A. // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 1093.
8. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. // Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. С. 3.
9. Хромов В.И., Макаров Е.Ф., Плачинда А.С. // Матер. Междунар. конф. по мессбауэровской спектроскопии. Т. 1. Бухарест, Румыния, 1977. С. 25.
10. Басовец С.К., Упоров И.В., Шайтан К.В. и др. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 5. С. 694.
11. Романовский П.И. Ряды Фурье. Теория поля. Аналитические и специальные функции. Преобразование Лапласа. М.: Наука, 1980. С. 3.
12. Basovets S.K., Uporov I.V., Shaitan K.V. et al. // Hyperfine Interactions. 1988. V. 39. P. 369.
13. Басовец С.К., Упоров И.В., Шайтан К.В. Метод определения среднеквадратичных смещений атомов биомакромолекул на основе анализа мессбауэровских спектров. М.: 1987. 12 с. – Деп. в ВИНТИ 17.10.87, № 7345-в87.
14. Шайтан К.В., Рубин А.Б. // Молекулярная биология. 1981. Т. 15. № 5. С. 1109.
15. Шайтан К.В. // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. 1982. Т. 23. № 1. С. 5.