

# 粉末衍射谱图分解的模拟退火法\*

郭立平<sup>1)†</sup> 成之绪<sup>1)</sup> 韩甫田<sup>2)</sup> 柳 义<sup>1)</sup> 赵志祥<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 中国原子能科学研究院核物理研究所, 北京 102413)

<sup>2)</sup> 广东省测试分析研究所, 广州 510070)

(2002 年 11 月 27 日收到, 2003 年 2 月 17 日收到修改稿)

将模拟退火法应用于中子和 x 射线粉末衍射谱图分解研究中. 该方法有两个主要优点: 一是解谱结果不依赖于峰参数初始值的选取, 可以任意给定峰参数初始值而不影响收敛性, 因而能克服传统最小二乘拟合法在拟合多峰严重重叠的复杂谱图时遇到的初始解的选取困难; 二是具有寻找全局最优解的能力, 可有效解决谱图分解在数学上的多解性问题. 这对于因多峰重叠而可能存在多个局部最优解的谱图分解很有益处. 详细描述了方法的计算步骤, 讨论了有关参数设置, 并通过模拟谱和实际谱例子对模拟退火法与传统最小二乘拟合法进行了比较, 阐明了前者在处理复杂谱图时的独特优越性. 原则上该方法也可应用到与粉末衍射谱类似能用峰形函数描述的其他实验谱的拟合研究中.

关键词: 谱图分解, 模拟退火法, 粉末衍射, 分峰

PACC: 6110F

## 1. 引 言

在中子和 x 射线粉末衍射研究中, 由于衍射仪的有限分辨能力和研究材料的内在原因, 普遍存在峰的重叠现象, 即两个或多个衍射峰不同程度地重叠在一起构成一个峰包. 在材料的结构、织构、相变和无公度相等研究工作中, 谱图分解(或称分峰)即用数学方法将这些重叠峰分离开, 以获得各组成峰的位置、宽度和积分强度值. 这是一种常用的数据处理方法, 其基本算法是非线性最小二乘曲线拟合<sup>[1,2]</sup>. 在重叠峰数目较多, 特别是重叠程度严重, 即峰中心位置(简称峰位)间的距离小于峰的一个半高宽(FWHM, 简称峰宽)情况下, 拟合迭代所必需的峰参数初始值常常很难给出, 如果初始值不适当, 拟合迭代往往难以收敛. 不仅如此, 由于此时拟合一般是多极值问题, 不适当的初始值可使拟合收敛到某个局部极小值点, 即局部最优解, 而得不到正确的谱图分解结果. 这种初始值选取困难及其对谱图分解过程和结果的影响, 在早期和最近的文献中已有多次报道<sup>[3,4]</sup>. 因此有必要研制不依赖峰参数初始值, 且能获得最小极值点即全局最优解的谱图分解方法.

模拟退火法是解全局优化问题的一种随机算法<sup>[5,6]</sup>, 具有允许任意选取初始解、原理简单、通用、灵活等优点. 1983 年 Kirkpatrick 等人从固体退火过程的物理图像和统计性质中得到启示, 在研究组合最小化问题时用目标函数代替物理系统的能量, 用优化问题的解代替系统的状态, 用一个控制参数取代退火温度, 并采用 Metropolis 接受准则, 通过模拟系统从高温状态缓慢降温, 直到冻结在能量最小值的稳定状态的过程, 获得组合优化问题的全局最优解<sup>[7]</sup>. 1991 年 Dekkers 等人将模拟退火法应用到连续优化问题中<sup>[5]</sup>, 证明该算法可以渐近收敛到全局最优解, 并指出为使算法在有限时执行过程中收敛, 需要合理选取一组控制算法收敛进程的参数值, 即冷却进度表. 1994 年康立山等人系统地研究了算法的多个改进变异形式<sup>[6]</sup>, 如增加记忆功能、返回搜索功能、回火功能等, 以及各种形式的组合使用方案.

本文以文献 6 给出的算法形式为基础, 将模拟退火法应用于谱图分解研究中.

## 2. 方 法

为将模拟退火法应用于谱图分解, 首先需要定义一个欲极小化的目标函数. 文献 6 指出, 原则上

\* 核工业科学基金(批准号: Y7197B0118)和广东省自然科学基金(批准号: 970586)资助的课题.

† E-mail: guolp99@hotmail.com

目标函数不一定就是问题的优化目标值,但其对应关系应是明显的,而且目标函数值应当易于计算,以利于简化目标函数差的计算,提高算法的效率.据此原则,我们直接取衡量谱图分解结果优劣的加权可信度因子  $R_{PF}^{[2]}$  作为目标函数,即

$$R_{PF} = 100 \times \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i^c - y_i^o)^2}{\sum_i w_i y_i^o} \right]^{1/2} \quad (1)$$

其中  $y_i^o$  是第  $i$  个角度位置处计数强度的测量值,  $y_i^c$  是相应的计算值,  $w_i = 1/y_i^o$  是权重因子. 计数强度的计算值可从各个重叠峰在该处的计算值之和求得

$$y_i^c = \sum_j PSF_j. \quad (2)$$

峰形函数 PSF (profile shape function) 如高斯 (Gaussian)、洛伦兹 (Lorentzian)、贗-沃依格特 (Pseudo-Voigt)、皮尔森 VII (Pearson VII) 函数等<sup>[8]</sup> 是峰高  $H$ 、峰位  $2\theta$ 、峰宽、Pseudo-Voigt 函数中洛伦兹成分所占比例或 Pearson VII 函数中的指数项  $\eta$ 、峰形不对称参数  $s$  等峰参数的某种函数. 令  $(H_j, 2\theta_j, FWHM_j, \eta_j, s_j, j = 1-n)$  是谱图分解问题的一个可能解,  $n$  是峰包中所含重叠峰的数目. 给定各峰参数的取值范围、随机搜索的步长和控制算法进程的冷却进度表 (包括控制参数  $t$  的初值  $t_0$ 、衰减函数  $\alpha$  和终值  $t_f$ , 以及马尔科夫链的长度  $L$ ) 应用 Metropolis 准则, 执行如下系列产生新解 → 判断 → 接受或舍弃新解的迭代过程, 即可有效地搜索使目标函数  $R_{PF}$  达到最小的解, 从而实现重叠峰的分解:

1) 随机产生一组峰参数值  $(H_j, 2\theta_j, FWHM_j, \eta_j, s_j, j = 1-n)$  作为当前解, 根据 (2) 式计算各角度处的计数强度值  $y_i^c$ , 再根据 (1) 式计算相应的目标函数  $R_{PF}$  值.

2) 令  $t$  取初值  $t_0$ .

3) 重复执行下述步骤 (a) — (e), 共  $L$  次, 即

(a) 在当前解附近随机产生一个新解, 新解中各峰参数相对于当前解中对应参数的变化不大于该参数预先给定的随机搜索步长;

(b) 根据新解计算各角度处的计数强度值  $y_i^c$ ;

(c) 计算新解相应的目标函数值  $R_{PF}$ , 记作  $R$ ;

(d) 依据 Metropolis 准则判断新解是否被接受, 若  $R < R_{PF}$ , 新解被接受, 否则新解以  $\exp[-(R_{PF} - R)/t]$  的概率被接受, 当判断新解被接受时, 就以新解代替当前解, 并将目标函数  $R_{PF}$  值更新为  $R$ ;

(e) 记录已得到的最好解.

4) 计算第 3) 步中的新解接受概率  $A$ , 即新解的

接受次数与总的抽样次数  $L$  之比, 并根据  $A$  调整搜索步长.

5) 减小控制参数  $t$  值, 即将  $t$  值乘以衰减函数  $\alpha$ , 再执行步骤 3) — 4). 如此反复, 直到  $t$  降至小于或等于终值  $t_f$  时停止计算, 本次退火过程结束.

6) 将已得到的最好解赋予当前解.

7) 在当前解附近实施局部搜索, 以获得更优解, 即只接受  $R$  值比当前解  $R$  值小的新解.

8) 多次重新增大控制参数  $t$  值, 即令  $t$  取一系列逐渐减小的初值  $t_0$ , 重复步骤 3) — 7), 直到算法结束, 将所得的最好解作为最终的解谱结果.

其中 (e) 为记忆功能, (6) 和 (7) 为返回搜索过程  $A$  和 (8) 为回火过程, 若去掉步骤 (e), (6), (7), (8), 即为标准的模拟退火法.

上述算法过程有如下几个优点: 首先, 初始解是随机产生的, 因此算法并不依赖于初始值的选取, 只要给定了峰参数的取值范围、随机搜索步长和控制算法进程的冷却进度表, 算法就可以自动执行. 利用这一特点, 通过适当的参数设置, 容易实现谱图分解的自动化, 有效解决那些难以给出峰参数初始值的高度重叠谱图的分解问题. 其次, 由于使用了 Metropolis 准则, 即允许接受一定程度的恶化解, 使得该方法具有跳出局部最优解陷阱, 最终收敛到全局最优解附近的能力, 这一优点对于因多峰重叠而可能存在多个局部最优解情况下的谱图分解是至为有益的. 另外, 该方法易于加任意形式的约束条件, 这只要在抽样时将不符合约束条件的解舍去即可实现, 这一点对于获得具有物理意义的分峰结果非常有用. 该方法的不足之处是在每个控制参数  $t$  值处都要作大量的搜索, 而  $t$  值又下降得很缓慢, 因此比较耗时.

可以看到 (1) 式所定义的极小化目标函数实质上就是最小二乘拟合法所优化的目标函数, 因此只要将 (2) 式根据具体情况加以定义, 该方法不难应用到与粉末衍射谱类似的能用峰形函数描述的其他实验谱, 如穆斯堡尔谱、正电子湮没谱等的拟合分析中. 但应指出, 直接采用最小二乘拟合法所使用的残差平方和作为目标函数是不合适的, 因为如此一来目标函数值的大小不易掌握, 导致控制参数  $t$  的初值  $t_0$  将难以给定. 而按 (1) 式将加权可信度因子定义为目标函数, 就容易将其值控制在一个可以预期的范围, 如 0—1000 之内, 便于冷却进度表的设置.

上述谱图分解的算法过程是随机生成新解以最小化目标函数的随机过程,与最小二乘拟合法的算法过程完全不同,随机生成的各衍射峰的峰参数之间不存在直接关联,在拟合严重重叠峰时,也不存在像最小二乘拟合法那样因强度参数之间的强烈关联而产生的最小二乘矩阵的病态问题<sup>[9]</sup>. 如果将这一特点与 Jansen 等人给出的最小二乘拟合法(这类方法使用了晶胞参数对峰位进行约束)进行类比,后者在 Pawley 迭代法基础上通过改进算法过程也避免了矩阵病态问题,并使得强度之间的关联保持最小<sup>[10]</sup>,其可分离的重叠峰峰位间最小距离为 0.5 倍峰宽,那么可以期望,在利用样品的晶胞参数对峰位进行约束时,本文方法可分离的重叠峰峰位间最小距离应能达到 0.5 倍峰宽. 我们在使用中发现(例见 4.2),在重叠峰峰间距小至 0.2 倍峰宽时,本文方法仍获得了正确的分峰结果.

### 3. 参数选取

如前所述,应用该方法时需要给定峰参数的取值范围、随机搜索步长和一个控制算法进程的合适的冷却进度表. 峰参数的取值范围不难给定,例如可将峰包所在角度区间的上下限作为峰位的取值范围,峰包内计数强度的最大测量值为各峰高的取值上限,  $D$  为下限,峰宽的取值范围可以根据峰包的宽窄或参考仪器的分辨率水平很容易给定,等等. 下面重点说明冷却进度表和随机搜索步长的选取原则,并给出我们数值实验的结果和在实际应用中摸索得到的经验值.

#### 3.1. 冷却进度表

冷却进度表是模拟退火法应用的关键,它直接影响到最终解的质量和计算时间. 文献 [6] 给出冷却进度表选取的一般原则:控制参数  $t$  的初值  $t_0$  足够大,使得新解的初始接受率接近于 1;终值  $t_f$  充分小,使该  $t$  值处当前解的质量很难持续得到明显提高,衰减量以小为宜,即衰减函数  $\alpha$  接近于 1,使算法能搜索更大范围的解空间,并避免过长的马尔科夫链;马尔科夫链的长度  $L$  应适当大,使得在控制参数  $t$  的每一个取值上算法都能恢复准平衡. 文献 [6] 还特别指出,冷却进度表的合理选取对不同问题类型差别很大,在实际问题中十分依赖于经验. 对于本文描述的在谱图分解问题中的实际应用,我们

的实验结果表明,  $t_0$  取为峰参数个数的 3—10 倍,  $t_f$  取为 0.001—0.00001,  $\alpha$  取为 0.8—0.95,  $L$  取为峰参数个数的 100—300 倍时效果较好. 对于回火过程,  $t_0$  分别取峰参数个数的 0.1—3 倍并逐渐减小,如 2, 1, 0.5, 0.33 和 0.1 倍等,一般可以获得满意的结果.

#### 3.2. 峰参数的随机搜索步长

搜索步长的大小应适中,太大搜索时容易跨过最优解,太小则在有限的马尔科夫链长下不能搜索更大范围的解空间. 应根据峰参数的取值范围大小选取步长,即取为取值范围的若干等分之一. 根据我们的经验,峰高、峰位和峰宽参数的随机搜索步长设为其取值区间长度的 1/100, 1/500 和 1/100, Pseudo-Voigt 函数中洛伦兹成分比例参数  $\eta$  和 Pearson VII 函数中的指数项参数  $m$  的步长分别取为 0.05 和 0.5, 效果较好.

#### 3.3. 步长的动态调节

对于回火过程,在改变控制参数  $t$  值后,峰参数的随机搜索步长  $q$  应根据前一个马尔科夫链中新解的接受概率  $A$  作动态调节,  $q_{j+1} = g(A) \cdot q_j$ , 其中  $g(x)$  是单调递增函数,满足  $0 < g(0) < 1$  及  $g(1) > 1$ , 例如  $g(A) = 0.01 + 1.99 \times A$ , 即若新解的接受概率小于 50%, 则减小步长,使得接受率较小(相应于解已较优)时就缩小搜索范围,以便找到更优的新解;反之则将步长放大,以便在更大范围中搜索新解.

## 4. 算 例

本文根据上述方法开发了一个谱图自动分解程序 MCPROF<sup>[11]</sup>, 并已应用于颗粒度、微应变、非晶峰拟合及晶体结构测定等工作中<sup>[12—14]</sup>. 下面分别给出一个模拟谱例子和实际谱例子,说明模拟退火谱图分解方法的无初值依赖性和全局优化能力.

#### 4.1. 模拟谱

参照文献 [15], 用表 1 中的期望值构造一个模拟谱,并将模拟数据加上了统计涨落(表 1 中  $R_{\text{STAT}}$  表示考虑数据个数、强度和统计涨落后,谱图分解的可信度因子  $R_{\text{PF}}$  所期望达到的值<sup>[2]</sup>). 这个模拟谱

表 1 模拟退火法与最小二乘拟合法分解模拟谱比较

期望值			模拟退火法			最小二乘拟合法					
2θ/(°)	FMHM/(°)	H	2θ/(°)	FMHM/(°)	H	全局最优解			局部最优解		
						2θ/(°)	FMHM/(°)	H	2θ/(°)	FMHM/(°)	H
12.100	0.400	200	12.098	0.398	196	12.098(6)	0.398(6)	197(5)	12.126(7)	0.506(9)	175(5)
12.700	0.400	500	12.695	0.398	497	12.696(8)	0.398(6)	500(26)	12.882(9)	0.506(9)	1030(25)
13.000	0.400	1000	12.995	0.398	1006	12.996(7)	0.398(6)	1004(23)	13.342(39)	0.506(9)	725(62)
13.400	0.400	800	13.397	0.398	798	13.398(6)	0.398(6)	799(16)	13.742(6.992)	0.506(9)	49(270)
13.800	0.400	400	13.801	0.398	409	13.802(9)	0.398(6)	408(12)	13.755(3.170)	0.506(9)	279(269)
14.200	0.400	200	14.200	0.398	192	14.200(9)	0.398(6)	192(8)	14.145(39)	0.506(9)	178(49)
$R_{STAT} = 4.179$			$R_{PF} = 4.818$			$R_{PF} = 4.814$			$R_{PF} = 6.620$		

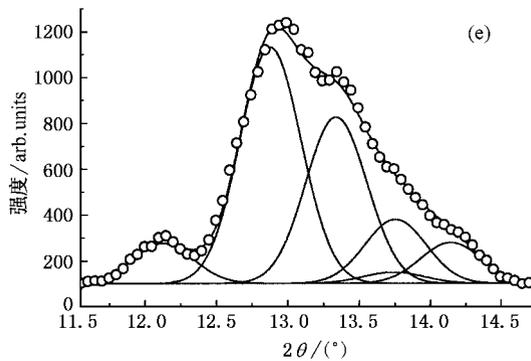
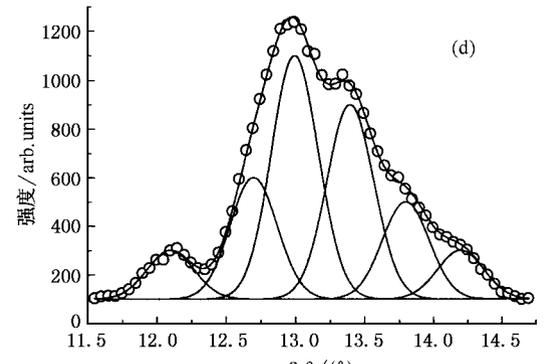
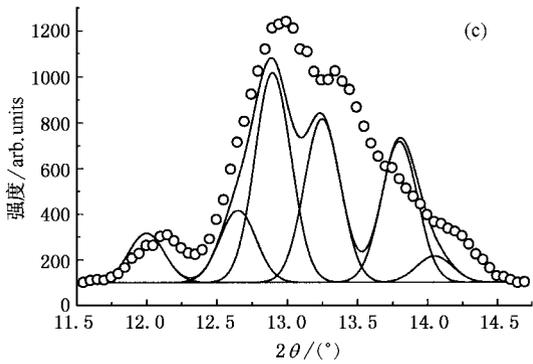
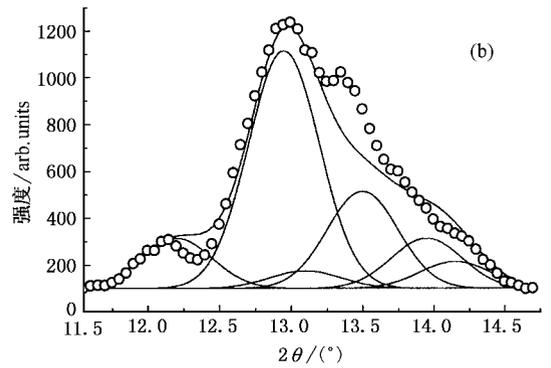
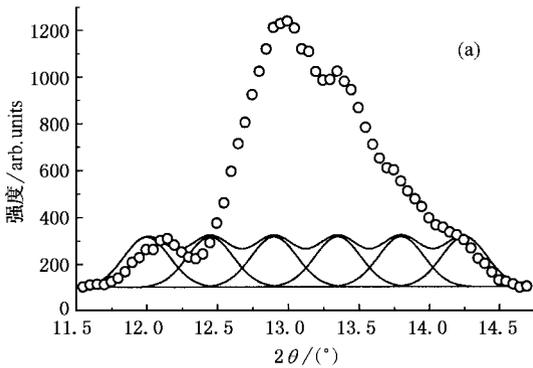


图 1 模拟退火法和最小二乘拟合法分解模拟谱算例 (a)(b)(c)为初始解 (d)为全局最优解 (e)为局部最优解



中 6 个 Gaussian 峰重叠在一起构成一个峰包,其中 5 个严重重叠,峰位间距离小于或等于峰宽.先分别取图 1(a)(b)(c)所示的峰参数作为初始解,用最小二乘拟合法(所用程序为 CPROFIT<sup>[11]</sup>)进行拟合迭代,结果分别收敛到全局最优解,即期望解(图 1(d))、局部最优解(图 1(e))和不收敛,显示出最小二乘拟合法对峰参数初值的依赖性.若用模拟退火法程序 MCPROF 求解,同样分别从图 1(a)(b)(c)所示的初始解开始搜索,结果都没有落入局部最优

解“陷阱”,而是分别在  $t$  降至  $9.8437 \times 10^{-4}$ ,  $5.9025 \times 10^{-3}$  和  $5.9025 \times 10^{-3}$  处在第 30137, 8185 和 32816 次搜索时找到了全局最优解.

### 4.2. PbSO<sub>4</sub> 中子粉末衍射谱

表 2 和图 2 是用不同方法处理 PbSO<sub>4</sub> 样品(晶胞参数  $a = 0.8479\text{nm}$ ,  $b = 0.5397\text{nm}$ ,  $c = 0.6958\text{nm}$ , 空间群为  $Pnma$ )的一段中子粉末衍射谱的例子(中子波长为  $0.1912\text{nm}$ ),谱数据取自国际晶体联合会

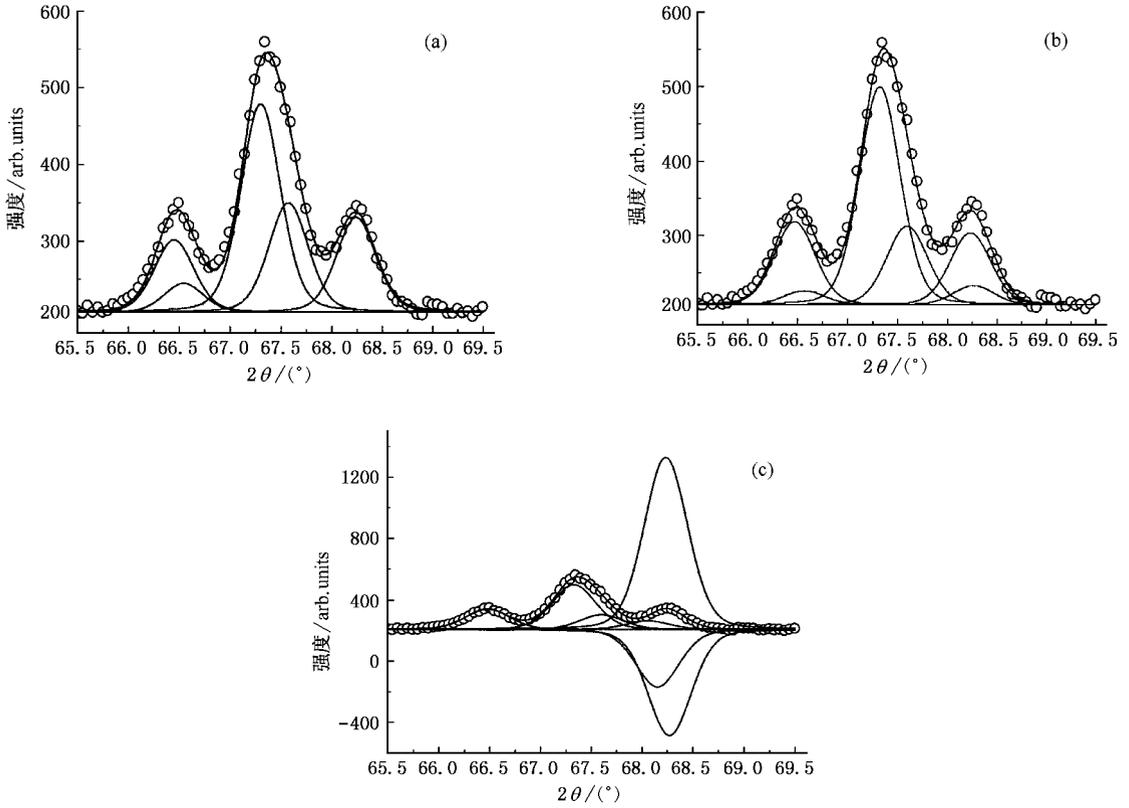


图 2 模拟退火法和最小二乘拟合法分解 PbSO<sub>4</sub> 中子衍射谱算例 (a)为全局最优解 (b)为局部最优解(限定峰高  $H > 0$ ) (c)为局部最优解(对峰高不加约束)

表 2 模拟退火法与最小二乘拟合法分解 PbSO<sub>4</sub> 中子衍射谱比较

		Rietveld 结构精修法				模拟退火法				最小二乘拟合法																
		$2\theta$		$I$	$2\theta$		$I$	全局最优解				局部最优解														
$h$	$k$	$(^\circ)$	$(^\circ)$		$(^\circ)$	$(^\circ)$		$(^\circ)$	$(^\circ)$	$(^\circ)$	$(^\circ)$	$(^\circ)$	$(^\circ)$	$(^\circ)$	$(^\circ)$	$(^\circ)$	$I$									
0	3	1	66.482	0.48	0.33	52.3	66.452	0.46	0.24	51.3	66.452	(30)	0.46	(4)	0.24	(15)	51.6	(28.3)	66.473	(32)	0.48	(4)	0.17	(15)	62.3	(31.1)
0	0	4	66.575	0.48	0.33	16.9	66.546	0.46	0.24	20.9	66.546	(30)	0.46	(4)	0.24	(15)	20.9	(28.6)	66.567	(32)	0.48	(4)	0.17	(15)	10.3	(29.6)
1	2	3	67.333	0.47	0.33	144.3	67.304	0.46	0.24	148.2	67.304	(30)	0.46	(4)	0.24	(15)	148.2	(27.5)	67.325	(32)	0.48	(4)	0.17	(15)	162.4	(29.9)
4	1	2	67.604	0.47	0.33	76.5	67.575	0.46	0.24	77.5	67.575	(30)	0.46	(4)	0.24	(15)	77.5	(31.1)	67.596	(32)	0.48	(4)	0.17	(15)	58.8	(33.4)
1	3	1	68.060	0.47	0.33	0	68.031	0.46	0.24	0	68.031	(30)	0.46	(4)	0.24	(15)	0	(818.0)	68.052	(32)	0.48	(4)	0.17	(15)	0	(131.2)
1	0	4	68.153	0.47	0.33	0.1	68.123	0.46	0.24	0	68.123	(30)	0.46	(4)	0.24	(15)	0	(77.6)	68.144	(32)	0.48	(4)	0.17	(15)	0	(226.2)
3	2	2	68.239	0.47	0.33	0.5	68.210	0.46	0.24	0.1	68.210	(30)	0.46	(4)	0.24	(15)	0.1	(273.1)	68.231	(32)	0.48	(4)	0.17	(15)	53.9	(431.6)
3	1	3	68.270	0.47	0.33	65.6	68.241	0.46	0.24	67.5	68.241	(30)	0.46	(4)	0.24	(15)	67.5	(216.9)	68.262	(32)	0.48	(4)	0.17	(15)	14.2	(284.5)
		$R_{\text{STAT}} = 5.418$				$R_{\text{PF}} = 1.970$				$R_{\text{PF}} = 2.275$				$R_{\text{PF}} = 2.448$												

粉末衍射专业委员会的分析报告<sup>[16]</sup>。这段谱中共有 8 个衍射峰,其中有 3 处衍射峰严重重叠而构成三个峰包,且前两个峰位间距离和后 4 个峰位间距离都不到峰宽的 1/5,并存在弱峰。取 Pseudo-Voigt 函数作峰形函数,分别用模拟退火法程序 MCPROF 和最小二乘拟合法程序 CPROFITX<sup>[11]</sup>解谱,并与用 Rietveld 结构精修法程序 FULLPROF<sup>[17]</sup>得到的结果作比较,后者可以参考作为真解,结果见表 2。表 2 中  $I$  表示衍射峰的积分强度值,它是从峰形参数或晶体结构计算得到。MCPROF 在  $t$  降至  $9.017 \times 10^{-3}$  处找到一个局部最优解, $t$  降至  $9.568 \times 10^{-4}$  处找到全局最优解,而使用 CPROFITX 拟合时,使用不同的峰参数初始值可分别得到全局最优解和局部最优解,且局部最优解与是否加峰高约束有关。由表 2 可见,模拟退火法结果与结构精修法结果和最小二乘拟合法全局最优解结果符合得很好,三个弱峰也被准确地定出。

## 5. 结 语

本文给出中子和 x 射线粉末衍射谱图分解的一种模拟退火法。该方法一方面不依赖于峰参数初始值的选取,可以克服传统最小二乘拟合法中的初始解选取困难,并通过适当的参数设置,容易实现谱图分解的自动化,另一方面又具有寻找全局最优解的能力,能有效解决谱图分解在数学上的多解性问题,因而在处理多峰严重重叠的复杂谱图时具有独特的优越性。原则上该方法也可应用到与粉末衍射谱类

似能用峰形函数描述的其他实验谱的拟合研究中。最后需要指出的是,虽然本文给出的方法能解决谱图分解在数学上的多解性问题,但由于实验数据存在误差,导致不同程度的信号失真,数学上的全局最优解不一定就对应物理上的真实解,后者与实验数据误差、重叠峰数目和重叠程度、所用的谱图分解方法以及峰参数间的约束关系等诸多因素有关,因而它往往对应峰参数无约束条件下的一个局部最优解或约束条件下的全局最优解。此外,导致分峰结果误差的原因涉及到样品的组成状态、制备情况,以及实验条件的设置等诸多因素,首先必须对实验衍射谱图数据进行各种必要的校正,力求排除上述各种因素引起的实验误差。由于模拟退火法具备上述两个内在性能,只要经过预处理的数据可靠,原则上并不会影响分峰结果的优劣。另一方面,理论上对严重重叠的峰应能得到合理的分峰结果,作者之一曾设计出 8 种典型的严重重叠峰的理论值,然后用阻尼最小二乘拟合法进行分解,计算表明,当其拟合残差达到  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  量级时,均可回到真解<sup>[18]</sup>。可见,只要获得高质量的实验数据,使用全局优化的谱图分解方法,并采取适当的似合策略,即充分利用已知的样品晶体学知识(如晶胞参数和空间群)和实验仪器条件(如分辨率曲线和波长)对峰参数之间的关系加以约束,获得具有物理意义的解谱结果当不困难。

感谢王仲奇研究员、勾成研究员、杜红林博士和孙凯博士有益的讨论,以及樊德军同志和郑玉来同志在编程方面的帮助。

- [ 1 ] Young R A and Prince E 1982 *J. Appl. Cryst.* **15** 358
- [ 2 ] Jansen E, Schafer W and Will G 1988 *J. Appl. Cryst.* **21** 228
- [ 3 ] Hayakawa M and Oka M J 1981 *J. Appl. Cryst.* **14** 145
- [ 4 ] Clark S M J 1995 *J. Appl. Cryst.* **28** 646
- [ 5 ] Dekkers A and Arts E 1991 *Math. Prog.* **50** 367
- [ 6 ] Kang L S, Xie Y, You S Y and Luo Z H 1994 *Non-Numerical Parallel Algorithm* ( part 1 ): *Simulated Annealing Algorithm* ( Beijing Science Press ) p169 ( in Chinese ) 康立山、谢云、尤矢勇、罗祖华 1994 非数值并行算法( 第一册 ): 模拟退火算法( 北京 科学出版社 第 169 页 )
- [ 7 ] Kirkpatrick S, Gelatt C D and Vecchi M P 1983 *Science* **220** 671
- [ 8 ] Liang J K 1993 *Phase Diagram and Phase Structure* ( part 2 ): *X-ray Diffraction of Polycrystal and Structural Determination* ( Beijing Science Press ) p76 ( in Chinese ) 梁敬魁 1993 相图与相结构( 下 ): 多晶 X 射线衍射和结构测定( 北京 科学出版社 第 769 页 )
- [ 9 ] Pawley G S 1981 *J. Appl. Cryst.* **14** 357
- [ 10 ] Jansen J, Peschar R and Schenk H 1992 *J. Appl. Cryst.* **25** 231
- [ 11 ] Guo L P and Cheng Z X 2000 *J. Instr. Anal.* **19** 5 ( in Chinese ) [ 郭立平、成之绪 2000 分析测试学报 **19** 5 ]
- [ 12 ] Guo L P and Cheng Z X 2000 *Atom. Energy Sci. Technol.* **34** 120 ( in Chinese ) 郭立平、成之绪 2000 原子能科学技术 **34** 120 ]
- [ 13 ] Wang W H 1999 *Thesis for Master Degree*: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science ( in Chinese ) 王文洪 1999 硕士学位论文( 中国科学院金属研究所 )
- [ 14 ] Han F T et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1132 ( in Chinese ) 韩甫田等 2001 物理学报 **50** 1132 ]
- [ 15 ] Merz P et al 1990 *J. Appl. Cryst.* **23** 444
- [ 16 ] Hill J 1992 *J. Appl. Cryst.* **25** 589
- [ 17 ] Carvajal J R 1993 *Physica B* **192** 55
- [ 18 ] Han F T et al 1992 *Polym. Mater. Sci. Eng.* **8** ( 5 ) 71 ( in Chinese ) 韩甫田等 1992 高分子材料科学与工程 **8** ( 5 ) 71 ]

# Simulated annealing method for powder diffraction pattern decomposition \*

Guo Li-Ping<sup>1)</sup> Cheng Zhi-Xu<sup>1)</sup> Han Fu-Tian<sup>2)</sup> Liu Yi<sup>1)</sup> Zhao Zhi-Xiang<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( *Nuclear Physics Division , China Institute of Atomic Energy , Beijing 102413 , China* )

<sup>2)</sup>( *Guangdong Institute of Analysis , Guangzhou 510070 , China* )

( Received 27 November 2002 ; revised manuscript received 17 February 2003 )

## Abstract

Simulated annealing algorithm was applied in the decomposition of neutron and x-ray powder diffraction pattern. The method described in this paper has two main advantages : first , the pattern decomposition results do not depend on the starting peak parameters , thus the difficulty in the choice of initial solutions , which occurs in fitting a complex pattern composed of severely overlapped peaks by a conventional least-squares profile fitting method , is overcome ; secondly , it has the ability of searching for global other than local optimal solutions , thus can effectively resolve the multi-solution problem mathematically , and this advantage is the most useful when decomposing complex patterns with several local optimal solutions . The computing step is described in detail , the setting of relative parameters is discussed , and the simulated annealing method is compared with a conventional least-squares profile fitting method through both simulated pattern and actual pattern to demonstrate its unique advantage in the decomposition of complex pattern . In principle , the method can also be applied in other kinds of spectra which can be described by profile shape function .

**Keywords** : pattern decomposition , simulated annealing algorithm , powder diffraction , peak separation

**PACC** : 6110F

\* Project supported by the Science Foundation of Nuclear Industry( Grant No. Y7197B0118 ), and the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China( Grant No. 970586 ).