

## ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ

М. В. Белоусов и Д. Е. Погарев

Изучение спектров отражения позволяет получить количественную информацию об оптических свойствах сильно поглощающих сред и о параметрах колебаний, обладающих большим дипольным моментом. Извлечение этой информации требует, как правило, применения численных методов обработки спектров отражения на ЭВМ. Основными методами такой обработки являются анализ Крамерса—Кронига и дисперсионный анализ (ДА).

При ДА спектр отражения  $R(\omega)$  вычисляется из спектра комплексной диэлектрической проницаемости  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ , причем  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  обычно задается в модели независимых затухающих осцилляторов [1]

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{n=1}^N \frac{S_{t,n}}{\omega_{t,n}^2 - \omega^2 - ig_{t,n}\omega}, \quad (1)$$

где  $S_{t,n}$  — ИК интенсивность, а  $\omega_{t,n}$  и  $g_{t,n}$  — частота и затухание  $n$ -го поперечного (ТО) колебания,  $\epsilon_{\infty}$  — вклад высокочастотных (электронных) колебаний.

Процесс ДА заключается в подборе параметров, входящих в  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ , таким образом, чтобы вычисленный из (1) спектр отражения был наиболее близок к экспериментальному. Для ускорения и облегчения ДА естественно попытаться использовать методы автоматической оптимизации параметров. Первоначально нами была разработана программа, осуществляющая автоматический ДА (ДАА) путем последовательного варьирования параметров, входящих в (1), и минимизации среднего модуля отклонения вычисленной кривой  $R(\omega)$  от экспериментальной  $\Delta = k^{-1} \sum_{i=1}^k |R_{(\omega_i)}^{\text{выч.}} - R_{(\omega_i)}^{\text{эксп.}}|$ . Эта

программа ДАА успешно применялась для обработки спектров отражения различных кристаллов [2]. Аналогичный алгоритм подробно описан в [3]. Однако анализ сложных спектров отражения, состоящих из большого числа близких полос, показал, что в этих случаях данный метод ДАА неудовлетворителен, так как требует довольно точной оценки исходных параметров. Причины этого можно понять, проанализировав влияние изменения параметров  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  на спектр отражения.

Вид спектров отражения сложным образом связан с интенсивностями колебаний. В то же время имеется простая корреляция спектра отражения с частотами полюсов и нулей  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ , т. е. с частотами поперечных и продольных (ЛО) колебаний. Точка перегиба низкочастотного склона  $n$ -й полосы отражения близка к частоте  $\omega_{t,n}$ , а высокочастотного склона к  $\omega_{l,n}$  (частота  $n$ -го ЛО колебания). Очевидно, что положение любого нуля  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  зависит от значений интенсивностей и частот всех ТО колебаний, а также от  $\epsilon_{\infty}$ . Поэтому влияние всех этих параметров на спектр отражения взаимосвязано, что сильно усложняет их оптимизацию.

Оставаясь в рамках модели независимых осцилляторов, можно преобразовать параметры  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  к виду, уменьшающему их взаимное влияние. Для этого выразим интенсивности  $S_{t,n}$ , входящие в (1), через ТО и ЛО частоты [4]

$$S_{t,n} = \epsilon_{\infty} (\omega_{l,n}^2 - \omega_{t,n}^2) \prod_{m \neq n} \frac{(\omega_{l,m}^2 - \omega_{t,n}^2)}{(\omega_{l,m}^2 - \omega_{l,n}^2)}, \quad (2)$$

т. е. перейдем от набора параметров  $\epsilon_{\infty}, S_{t,n}, \omega_{t,n}, g_{t,n}$  к набору  $\epsilon_{\infty}, \omega_{l,n}, \omega_{t,n}, g_{t,n}$ . В этом случае варьирование  $\epsilon_{\infty}$ , не влияя на положение склонов полос отражения, меняет в основном величину отражения на крыльях полос. Изменение одной ТО или ЛО частоты сдвигает соответствующий склон полосы отражения и мало меняет спектр вдали от данной частоты. Рис. 1 иллюстрирует влияние параметров  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  на спектр отражения двух близких колебаний при использовании различных наборов параметров. Можно сделать вывод, что задание  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  через ТО и ЛО частоты локализует влияние параметров на спектр отражения и тем самым существенно уменьшает их взаимную связь. Кроме того, точность оценки ТО и ЛО частот из вида спектра отражения намного выше, чем непосредственно интенсивностей, что значительно уменьшает погрешность при задании исходных для ДАА параметров.

На основе проведенного рассмотрения разработана следующая программа ДАА спектров отражения. В качестве начальных и в дальнейшем варьируемых параметров задаются  $\omega_{t,n}, g_{t,n}, \omega_{l,n}$  и  $\epsilon_{\infty}$ . По формуле (2) рассчитываются значения  $S_{t,n}$ . Затем

<sup>1</sup> В работе [5] рассмотрена более общая форма записи  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  через значения частот и затуханий как ТО, так и ЛО колебаний. Однако практическое использование предложенной формулы затруднительно, так как  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  имеет физический смысл не при всех значениях параметров, а простой критерий корректности параметров отсутствует (см. подробнее [5]).

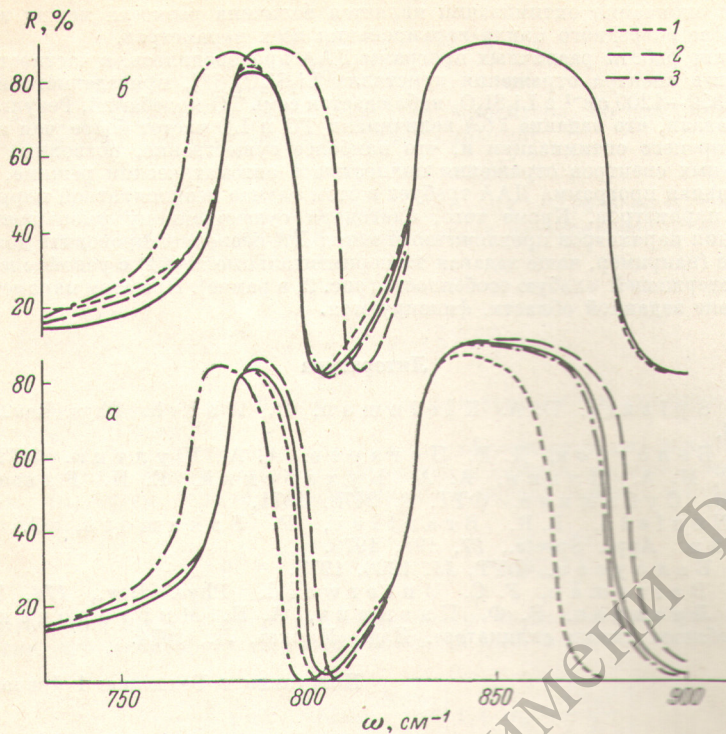


Рис. 1. Влияние изменения параметров  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  на спектр отражения двух близких по частоте колебаний.

Сплошной кривой изображены спектры с параметрами (размерность  $\omega$  и  $g$  —  $\text{см}^{-1}$ ,  $S$  —  $\text{см}^{-2}$ ):  $\epsilon_{\infty}=2.25$ ,  $\omega_{t,1}=780$ ,  $S_{t,1}=0.15 \cdot 10^6$ ,  $g_{t,1}=3$ ,  $\omega_{l,1}=800$ ,  $\omega_{t,2}=830$ ,  $S_{t,2}=0.12 \cdot 10^6$ ,  $g_{t,2}=3$ ,  $\omega_{l,2}=80$ . Другие кривые отличаются величиной одного из параметров. а —  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  задано частотами и интенсивностями ТО колебаний: 1 —  $\epsilon_{\infty}=3.0$ , 2 —  $S_{t,1}=0.17 \cdot 10^6$ , 3 —  $\omega_{l,1}=770$ . б —  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  задано частотами ТО и ЛО колебаний: 1 —  $\epsilon_{\infty}=3.0$ , 2 —  $\omega_{l,1}=840$ , 3 —  $\omega_{l,1}=770$ .

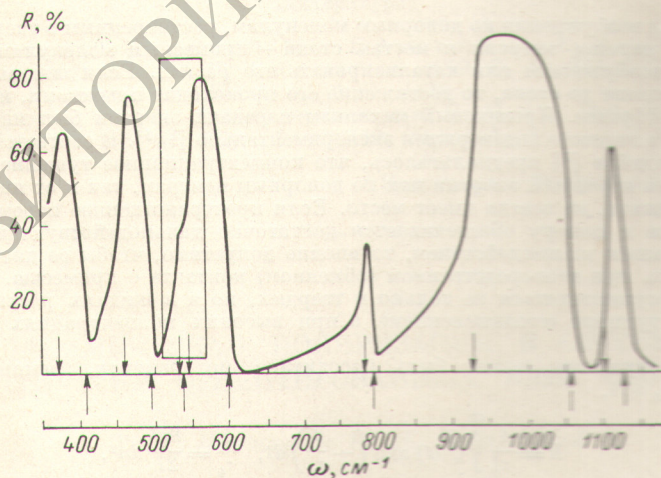


Рис. 2. Спектр отражения  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

Различие между экспериментальной и расчетной кривыми в данном масштабе не превышает толщины линии ( $\Delta=1\%$ ). Стрелками отмечены ТО и ЛО частоты. В рамке область, для которой проводился дополнительный ДАА.

вычисляются спектры  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ ,  $R(\omega)$  и определяется величина  $\Delta$ . Блок оптимизации производит последовательное изменение параметров  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  в направлении, уменьшающем  $\Delta$ . Критерием окончания оптимизации является величина разности между значениями  $\Delta$  до и после очередного цикла варьирования всех параметров.

Сравнение работы различных программ ДАА производилось, в частности, на примере анализа спектра отражения кристалла  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [6], приведенного на рис. 2.<sup>2</sup> В области  $350\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  в  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  наблюдается семь ТО колебаний. Результаты сравнения показали, что задание  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  величинами ТО и ЛО частот более чем на порядок ускорило процесс оптимизации и, что наиболее существенно, позволило проводить ДАА сложных спектров отражения полностью в автоматическом режиме, тогда как первоначальная программа ДАА требует в этом случае неоднократной корректировки исходных параметров. Кроме того, благодаря существенно уменьшению взаимного влияния параметров предложенный метод ДА позволяет проводить дополнительный анализ (например, чаще задавая экспериментальные точки) в узкой спектральной области, содержащей слабую особенность (рис. 2, в рамке). При этом параметры полос, лежащих вне заданной области, фиксируются.

#### Литература

- [1] W. G. Spitzer, D. A. Kleinman, D. Walsh. Phys. Rev., *113*, 127, 1959.
- [2] М. В. Белоусов, Д. Е. Погарев, А. А. Шульгин. ФТТ, *12*, 991, 1970; М. А. Ильин, А. А. Кухарский, Е. П. Рашевская, В. В. Субашнев. ФТТ, *8*, 2478, 1971.
- [3] J. D. Neufeld, L. R. Brantley, P. Sakamoto, G. Anderson. Appl. Spectr., *27*, 198, 1973.
- [4] М. В. Белоусов. ФТТ, *15*, 1206, 1973.
- [5] D. W. Berreman, F. C. Unterwald. Phys. Rev., *174*, 791, 1968.
- [6] А. Н. Лазарев, В. Ф. Павинич, А. П. Миргородский. Сб. «Проблемы химии силикатов». Изд. «Наука», Л., 1974.

Поступило в Редакцию 1 февраля 1974 г.

УДК 535.473.2

### КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ТУШЕНИЕ ПРИ ОБМЕННОМ СТОКЕ ЭНЕРГИИ

А. И. Бурштейн и Л. Д. Зусман

Миграция возбуждения по донорным молекулам, растворенным в твердой матрице, обеспечивает перенос энергии к местам стока — примесным молекулам, способным захватывать возбуждение или катализировать его распад. Если шаг миграции превышает расстояние до стока, то достижение его происходит прыжками, не складывающимися в диффузию. Прыжковый механизм передачи энергии был изучен недавно теоретически и надежно подтвержден экспериментально [1, 2]. В соответствии с фактической ситуацией в [1] предполагалось, что концентрационное тушение обусловлено мультипольной передачей энергии как по донорным центрам, так и от них к примеси. Последнее, однако, не всегда имеет место. Если пространственное перемещение энергии от донора к донору обеспечивается достаточно дальнедействующим, например диполь-дипольным взаимодействием, то вполне допустимо, чтобы ее диссипация происходила лишь при непосредственном (обменном) контакте с примесью. Такой механизм может осуществляться не только в твердых, но и в жидких растворах, всегда сопровождаая тушение «столкновением», а при высоких концентрациях донора даже опережая его.

Скорость тушения может быть рассчитана по рецепту, рекомендованному в [1, 2] при  $k\tau_0 \ll 1$ ,

$$k = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} Q(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) dt, \quad \frac{1}{\tau_0} = \frac{8\pi^3}{27} dn^2, \quad (1)$$

где  $\tau_0$  — среднее время пребывания возбуждения на доноре, если вероятность передачи энергии между ними есть  $d/R^6$ , а  $n$  — их концентрация. Эффективность стоков энергии характеризуется скоростью  $Q(t)$ , с которой распадается возбуждение, возникшее в случайном акцепторном окружении при отсутствии миграции. Ей

<sup>2</sup> Авторы благодарны В. Ф. Павиничу за предоставление количественных данных по спектру отражения  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .