

ОБ АППРОКСИМАЦИОННЫХ ФОРМУЛАХ  
В ТЕОРИИ ГИРОТРОПИИ. I

В. И. Бурков, В. В. Иванов, В. А. Кизель и Г. С. Семин

Проведено исследование аппроксимационных формул в теории гиротропии. Показано, что аппроксимации по многочленным формулам без дополнительного спектрального критерия неоднозначны и не позволяют сделать выбор той или иной теоретической зависимости.

Важнейшей экспериментальной характеристикой гиротропии является дисперсия оптического вращения (ДОВ). Существующие теории позволяют связать ее с энергетическими уровнями и вероятностями переходов, ответственных за гиротропию [4-6].

Связи эти, вообще говоря, зависят при данном положении резонансов ( $\omega_p$ ,  $\lambda_p$ ) от механизма возникновения гиротропии, и, таким образом, исследование ДОВ дает определенную информацию об этом механизме.

Однако особенно при исследовании гиротропии кристаллов из-за экспериментальных трудностей прямые измерения  $\omega_p$ ,  $\lambda_p$  часто затруднительны ( $\omega_p$  лежат в труднодоступной области или поглощение слишком велико, или кривая поглощения не имеет четкого максимума и т. п.); приходится ограничиваться только измерением крыла (обычно длинноволнового) кривой ДОВ.

В связи с этим в литературе распространены попытки эмпирической аппроксимации измеренного крыла кривой ДОВ теоретическими формулами без привлечения спектроскопических данных, причем на основании выбора наилучшей аппроксимации делаются выводы о механизме гиротропии и определяются соответствующие параметры.<sup>1</sup>

Ниже показывается, что пределы применимости подобных методов весьма ограничены.

Для этого нами в качестве примера проведены аппроксимации, по различным предлагавшимся для молекулярных, валентных и ионных кристаллов теоретическим формулам экспериментальных данных по ДОВ кварца, измеренных в наиболее широком спектральном интервале и наиболее надежно рядом исследователей, именно сводные данные Лоури [6] в области 0.23 ÷ 3.2 мкм и данные [7] для области 0.15 ÷ 0.23 мкм, где точность измерений значительно меньше [8].

В первом варианте расчеты проводились только с использованием наиболее надежных данных [6] (область спектра 0.23 ÷ 3.2 мкм; 45 наиболее надежных точек) и во втором — выбирались 45 точек из полного набора экспериментальных результатов в спектральной области 0.15 ÷ 3.2 мкм. Выбранные точки равномерно распределены по соответствующей спектральной области.

<sup>1</sup> Для определения  $\lambda_p$  иногда используют аналогичные эмпирические аппроксимации линейной дисперсии  $n(\lambda)$ , измеренной в той же области. Однако основные вклады в ДОВ и  $n(\lambda)$  могут давать разные переходы; кроме того, используются выражения для  $n(\lambda)$ , полученные без учета пространственной дисперсии.

За критерий аппроксимации принималась сумма среднеквадратичных отклонений по всем экспериментальным точкам, что предполагает одинаковую случайную абсолютную ошибку по всей спектральной области. В экспериментальных установках ситуация обычно именно такая. Выбирались те значения параметров  $A_j, \lambda_p$ , которые доставляют минимум сумме

$$G = \sum_{p=1}^n \left[ \varphi_p - \sum_{j=1}^k A_j \varphi(\lambda_p, \lambda_{0j}) \right]^2,$$

где  $\varphi_p, p=1, \dots, n$  — экспериментальные значения удельного вращения в точках  $\lambda_p$ , а  $\sum_{j=1}^k A_j(\lambda_p, \lambda_{0j})$  — соответствующие значения по формулам.

Важным дополнительным условием является учет числа положительных и отрицательных абсолютных отклонений экспериментальной кривой от рассчитанной [8]. При поиске неизвестных параметров мы ограничивали область  $D$  возможных значений  $\{\lambda_{0j}\}: 0 < \lambda_{0j} < \lambda_{\min}, i=1, \dots, k, \lambda_{\min} = \min \lambda_p, p=1, \dots, n$  — минимальное значение длины волны, при котором проводилось измерение ДОВ. Это ограничение оправдывается тем, что все формулы выведены в предположении удаленности  $\lambda_{0j}$  от области, в которой проводится измерение ДОВ.

Для нахождения  $\{\lambda_{0j}\}$ , доставляющей минимум  $G$  в области  $D$ , последняя разбивалась сеткой с некоторым шагом в узлах вычислялись значения  $G$  оптимально по линейным коэффициентам  $A_j$ , т. е. для каждого узла сетки решалась задача минимизации  $G$  по  $A_j$  при заданных значениях параметров  $\{\lambda_{0j}\}$ . Детали вычислительной процедуры описаны в [9].

Для реализации ее была составлена программа для ЭВМ типа М-20. Рассматривались формулы

$$\varphi(\lambda) = \sum_i \frac{A_i}{\lambda^2 - \lambda_{pi}^2}, \quad (1) [1, 3, 6]$$

$$\varphi(\lambda) = \sum_i \frac{A_i \lambda_{i2}}{(\lambda^2 - \lambda_{pi}^2)^2}, \quad (2) [2]$$

$$\varphi(\lambda) = \sum_i \frac{A_i (3\lambda^2 - \lambda_{pi}^2)}{(\lambda^2 - \lambda_{pi}^2)^2}, \quad (3) [4]$$

Результаты аппроксимации ДОВ кварца  
Формулы

Константы	Формулы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		10	11
$A_1$	7.27	7.20*	2.41	7.15	-2.12	11.83	17.07	3.26	9.564	427.025	4.96	-2.65
$A_2$	—	—	—	—	9.30	-4.65	-9.88	-0.87	-2.311	-119.771	2.29	5.07
$A_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.491	-0.488	-0.481	-0.488
$\lambda_{01}, \text{ мкм}$	0.1240	0.0923	0.0993	0.0784	0.0874	0.1053	0.0830	0.0904	0.4129	0.0979	0.0976	0.1101
$\lambda_{02}, \text{ мкм}$	—	—	—	—	—	0.0317	0.0744	0.0392	0.0033	0.0958	0.0748	0.1051
$\sqrt{G/N}$	1.012	0.157	0.314	0.246	0.122	0.118	0.123	0.121	0.011	0.024	0.011	0.011

\* Расчет [2] для  $A = 7.19, \lambda_{01} = 0.09263 \text{ мкм}, a [^\circ] - A = 7.23, \lambda_{02} = 0.0919 \text{ мкм}.$

\*\* В [9] не применялась ЭВМ.

$$\varphi(\lambda) = \frac{A_1(\lambda^2 + \lambda_{p1}^2)}{(\lambda^2 + \lambda_{p1}^2)^2}, \quad (4) [5]$$

$$\varphi(\lambda) = \frac{A_i}{\lambda^2 - \lambda_{p1}^2} + \frac{A_2\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_{p1}^2)^2}, \quad (5) [1, 3]$$

где суммирование подразумевает предположение о нескольких переходах, дающих вклад в гиротропию.

В таблице приведены результаты расчетов. В графах 1—5 даны результаты при  $i=1$ , в графах 6—8 при  $i=2$  для формул соответственно (1), (2), (3), а в графах 9—11 для тех же трех формул с добавлением третьего члена постоянной слагающей  $A_3$ , изображающей вклад далеких длинноволновых резонансов вне области Д.

Результаты расчетов по одночленным формулам достаточно однозначны по  $\lambda_p$  (рис. 1) и  $A$ ; при этом формула (2) лучше описывает экспериментальные данные. Значения  $\lambda_p$  и  $A$  практически совпадают с результатами [2, 8], учитывая меньшее число точек у нас.<sup>2</sup> Однако различие  $\sqrt{G/N}$  для (2)—(5) близко к точности экспериментальных измерений и вряд ли позволяет обоснованный выбор одной из этих формул. Значительно меньше ошибка при расчете по первому варианту, что естественно. Использование двучленных формул намного улучшает точность аппроксимаций, но одновременно приводит к существенно неоднозначному результату, так как линии уровней  $G$  имеют форму ряда «оврагов», в которых минимальные значения  $G$  отличаются на величину, много меньшую ошибки эксперимента;<sup>3</sup> это показывают номограммы  $G(\lambda_{01}, \lambda_{02})$  (рис. 2). Отдать

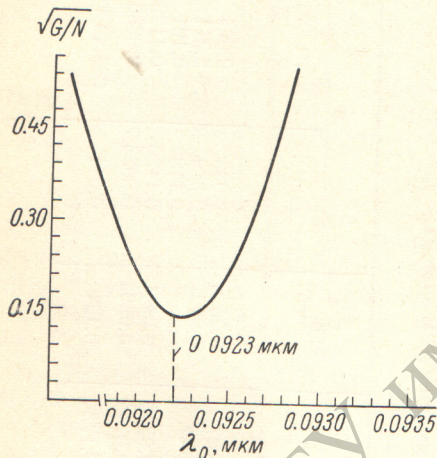


Рис. 1. Номограмма  $\sqrt{G/N}$  для формулы (2) при аппроксимации ДОВ кварца.

предпочтение той или иной формуле трудно.

При использовании для расчетов трехчленных формул точность аппроксимации улучшается на порядок по сравнению с предыдущим расчетом по двучленным формулам, однако характер номограмм  $G(\lambda_{01}, \lambda_{02})$  не меняется, т. е. на них также имеется несколько экстремумов. Как и в предыдущем расчете, значения  $G$  практически равны для всех формул. Анализ распределения положительных и отрицательных отклонений, которое становится более равномерным по спектральной области, не дает преимуществ ни одной из трехчленных формул.

Расхождение между нашими результатами и результатами [6, 8] обусловлено тем, что эти авторы задавали  $\lambda_p$ , исходя из некоторых сторонних предположений о их вероятном значении, здесь же в соответствии с постановкой задачи проводился формальный поиск минимального  $G$ . При показанной нами неоднозначности произвольные изменения  $\lambda_{0j}$  возможны в весьма широких пределах без заметного увеличения  $G$ .

Таким образом, видно, что аппроксимации по многочленным формулам без дополнительного спектрального критерия неоднозначны и не позволяют сделать выбор той или иной теоретической зависимости. Из таблицы видно, что значения  $\lambda_{01}, \lambda_{02}$  во всех случаях лежат в интервале 0.070—0.1400 мкм, если  $\lambda_i$  не стремится к нулю, как в графах 6, 8 и 9. Вопрос о соответствии  $\lambda_{01}$  и  $\lambda_{02}$  реальным резонансам является дискуссионным,

<sup>2</sup> Поскольку задачей нашей работы было выяснение возможностей методики расчетов и сравнение разных формул, а не абсолютных значений параметров, ограничение числа точек в наборе несущественно, если это число значительно больше числа определяемых параметров.

<sup>3</sup> В таблице даны значения для наименьшего  $\sqrt{G/N}$ .

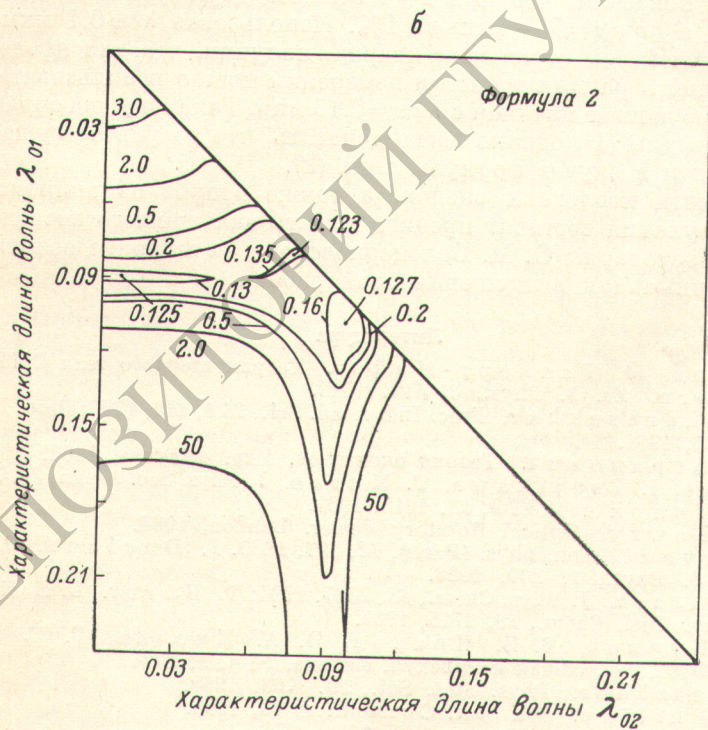
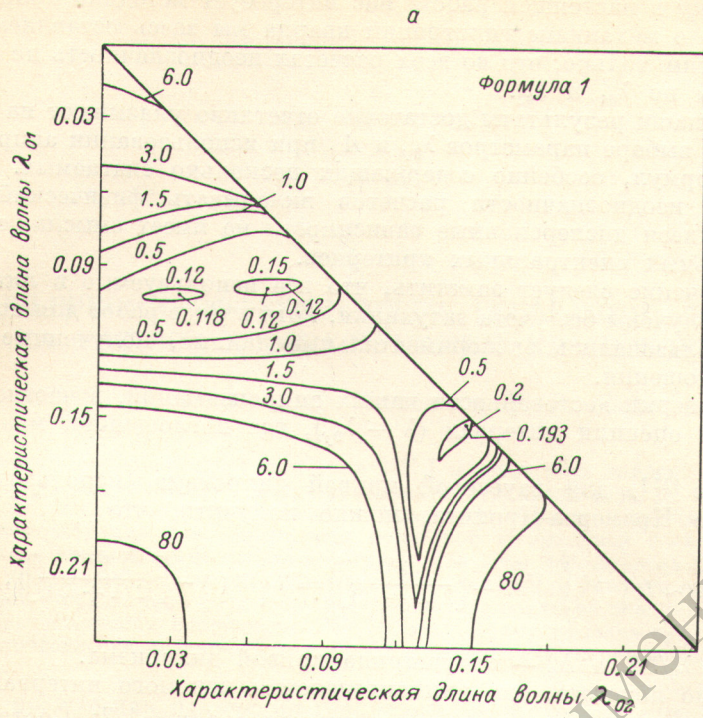


Рис. 2. Номограммы  $\sqrt{G/N}$  для двучленных формул (1) и (2) при аппроксимации ДОВ кварца.

если учесть данные работ [10-14], где отчетливо наблюдаются по крайней мере четыре полосы в области 0.08—0.12 мкм.

Поскольку в настоящей работе нас интересует методика аппроксимации, вопрос о механизме гиротропии кварца мы здесь оставляем в стороне. Отметим только, что во всех расчетах неоднозначность по  $A_1$  и  $A_2$  больше, чем по  $\lambda_{01}$  и  $\lambda_{02}$ .

В итоге наши результаты достаточно отчетливо указывают на неоднозначность в выборе параметров  $\lambda_{0j}$  и  $A_j$  при использовании аппроксимационных формул, особенно содержащих несколько слагаемых. В силу показанной неоднозначности расчетов вкладывать физический смысл в получившиеся дисперсионные зависимости не имеет смысла, если нет дополнительных спектральных критериев.

В заключение следует заметить, что все используемые в литературе формулы получены без учета затухания, хотя в ряде работ для аппроксимаций использовались экспериментальные данные, полученные вблизи полос поглощения.

Для проверки достоверности наших аппроксимаций, в частности для кварца, мы оценили интервал  $(\lambda - \lambda_{0j})$ , где поглощением можно пренебречь.

Согласно [15], для гауссовой кривой дихроизма, используя преобразование Крамерса-Кронига, можно получить, что

$$\varphi(\lambda) \sim R \left\{ e^{-z^2} \int_0^z e^{x^2} dx - \left[ \frac{\Delta_0^0}{2(\lambda + \lambda_0^0)} \right] \right\} = R \left\{ W(z) - \left[ \frac{\Delta_0^0}{2(\lambda + \lambda_0^0)} \right] \right\}, \quad (3)$$

где  $z = \lambda - \lambda_0 / \Delta_0^0$ , а  $\Delta_0^0$  — полуширина кривой дихроизма.

Нетрудно показать, что для определения искомого интервала, надо сравнить значение функции  $W(z)$  со значением  $f(z) = 1/2z$ . Соответствующие оценки показали, что при  $z=4$  отличие двух функций становится меньше 4%, а при  $z=5$  — меньше 1%. Используя  $\lambda \approx 0.1$  мкм и данные [11] по спектрам отражения кварца, получим, что для проведенных аппроксимаций в рамках точности измерений можно использовать экспериментальные данные начиная с  $\lambda \approx 0.15$  мкм. Такая оценка справедлива в случае формулы (1), однако легко доказать, что результат существенно не изменится и в случае формулы типа (2).

Подробности последних оценок, а также вопрос об аппроксимации с учетом затухания составят предмет нашего дальнейшего исследования.

Авторы благодарны О. М. Белоцерковскому за широкие возможности, предоставленные для выполнения этой работы.

#### Литература

- [1] М. Борн, М. Гепперт-Майер. Теория твердого тела ОНТИ, 1938; M. Born. Zs. J. Phys., 8, 414, 1922.
- [2] S. Chandrasekhar. Proc. Ind. Acad. Sci., 36A, 118, 1952; Proc. Roy. Soc., 259, 531, 1961.
- [3] В. М. Агранович. Теория экситонов. Изд. «Наука», 1968.
- [4] Т. Като, И. Тсуjiкава, Т. Мурао. J. Phys. Soc. Japan, 34, 763, 1973.
- [5] Ю. А. Цвирко. ЖЭТФ, 38, 1615, 1960.
- [6] Т. М. Лоури. Optical Rotatory Power. London, 1964.
- [7] R. Servant. Ann. phys. (Paris), 12, 397, 1939. J. Duclaux, P. Jean-tet. J. Phys., 7, 200, 1926.
- [8] L. I. Katzin. J. Phys. Chem., 68, 2367, 1964; T. Buerger. L. I. Katzin. J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2715, 1967.
- [9] В. И. Бурков, В. В. Иванов, В. А. Кизель, Г. С. Семиин. Тр. МФТИ, сер. общая и молекул. физика, № 4, 1, 1974.
- [10] K. Platzöder. Phys. Stat. Sol., 29, K63, 1968.
- [11] H. R. Philipp. Sol. Stat. Commun., 4, 73, 1966.
- [12] E. Loh. Sol. Stat. Commun., 2, 269, 1964.
- [13] G. Klein, H. U. Chum. Phys. Stat. Sol. (B) 49, 167, 1972.
- [14] А. Н. Трухин, Ю. В. Закис, В. П. Хомов. Уч. зап. Латв. Гос. универ., 182, 36, 1973.
- [15] A. Moscowitz. Rev. Modern Phys., 32, 440, 1960.