

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОЖНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО КОНТУРА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ n СИММЕТРИЧНЫХ ПОЛОС

В. И. Мизайленко и Б. И. Кучеренко

Предложена новая методика разделения сложного спектрального контура на n симметричных полос. Показано, что мультиплет $0-992 \text{ см}^{-1}$ в спектре флуоресценции коронена в *n*-гептане при 4.2° К состоит из восьми квазилиний, а при 77° К — из четырех.

При исследовании формы полос, входящих в состав сложного спектрального контура, возникают определенные трудности, связанные с перекрытием полос, не отделяющихся прибором даже с высокой разрешающей способностью. Например, линия 22548 см^{-1} в спектре флуоресценции коронена в *n*-гептане при 4.2° К как указывается в [1], является сложной, так как на ее длинноволновом крыле при достаточно большой развертке спектра виден характерный изгиб. Поэтому при исследовании температурной зависимости параметров квазилиний для уменьшения влияния соседних полос приходится выбирать линии, достаточно удаленные от соседних [2-4], что, вообще говоря, не всегда возможно. Подобные трудности возникают не только при исследовании формы линий в спектрах Шварцшильда, но и при люминесцентном анализе сложных смесей, изучении спектров различных центров в суммарную полосу излучения кристаллов-объектов, определении параметров линий в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения и в ряде других задач современной спектроскопии. В связи с этим возникает задача о разделении сложного спектрального контура на ряд простых индивидуальных полос, каждая из которых, в частности, может быть обусловлена излучением или поглощением света различными независимыми центрами.

Обычно применяемый для этой цели метод наименьших квадратов [5] не всегда является приемлемым, так как для его применения нужно а priori знать форму составляющих полос, что далеко не всегда известно (особенно при исследовании температурной зависимости формы полос). Более того, как показано в [6], в случае сильного перекрытия трех и более контуров метод наименьших квадратов может привести к неопределенности и поэтому для однозначного разделения сложного контура нужно привлечь дополнительные данные.

Метод, предложенный Аленцевым и развитый Фоком [7, 8], дает хорошие результаты в случае слабого перекрытия полос, когда в некотором диапазоне частот вклад в результирующую интенсивность сложного контура дает лишь одна из перекрывающихся полос. В случае сильного перекрытия полос в методе Аленцева возникают специфические трудности, отмеченные в [8].

Таким образом, задача о разделении сложного спектрального контура на ряд простых, индивидуальных полос требует дальнейшего развития. Ниже рассмотрена методика для случая, когда спектральный контур состоит из n симметричных полос.

«Эстафетный» метод разделения сложного контура на ряд симметричных полос

Рассмотрим вначале случай, когда сложный контур состоит из двух перекрывающихся полос $\varphi_1(\nu)$ и $\varphi_2(\nu)$

$$f(\nu) = \varphi_1(\nu) + \varphi_2(\nu). \quad (1)$$

Из соотношения (1) следует

$$\varphi_1(\nu) = f(\nu) - \varphi_2(\nu). \quad (2)$$

Воспользовавшись далее условием симметричности контура $\varphi_2(\nu)$, можно записать

$$\varphi_2(\nu) = \varphi_2(\nu_2) = f(\nu_2) - \varphi_1(\nu_2), \quad (3)$$

где ν и $\nu_2 = 2\nu^{(2)} - \nu$ — точки, расположенные симметрично относительно точки $\nu^{(2)}$, определяющей положение максимума контура $\varphi_2(\nu)$. Подставляя (3) в (2), можно получить

$$\varphi_1(\nu) = f(\nu) - f(\nu_2) + \varphi_1(\nu_2). \quad (4)$$

Так как функция $\varphi_1(\nu)$ симметрична, то

$$\varphi_1(\nu_2) = \varphi_1(\nu_{21}) = f(\nu_{21}) - \varphi_2(\nu_{21}),$$

поэтому выражение (4) можно переписать в виде

$$\varphi_1(\nu) = f(\nu) - f(\nu_2) + f(\nu_{21}) - \varphi_2(\nu_{21}), \quad (5)$$

где

$$\nu_{21} = 2\nu^{(1)} - \nu_2 = 2(\nu^{(1)} - \nu^{(2)}) + \nu.$$

Продолжая процесс исключения функций $\varphi_1(\nu)$ и $\varphi_2(\nu)$, поочередно возникающих в правой части выражения (5), и замечая, что по мере удаления точек от положений максимумов $\nu^{(1)}$ и $\nu^{(2)}$ значения функций $\varphi_1(\nu)$ и $\varphi_2(\nu)$ стремятся к нулю, можно получить

$$\varphi_1(\nu) = f(\nu) - f(\nu_2) + f(\nu_{21}) - f(\nu_{212}) + f(\nu_{2121}) - f(\nu_{21212}) + \dots \quad (6)$$

Значения точек на оси частот, в которых определяются значения функций $f(\nu)$, подчиняются простым рекуррентным соотношениям, например,

$$\nu_{21212} = 2\nu^{(2)} - \nu_{2121}, \quad \nu_{2121} = 2\nu^{(1)} - \nu_{212}, \quad \dots \quad (7)$$

Воспользовавшись рекуррентными соотношениями (7), выражению (6) можно придать более компактный вид

$$\varphi_1(\nu) = f(\nu) + \sum_{k=1}^n f[\nu - 2k(\nu^{(2)} - \nu^{(1)})] - \sum_{k=1}^n f[2k\nu^{(2)} - 2(1-k)\nu^{(1)} - \nu]. \quad (8)$$

Совершенно аналогично можно получить

$$\varphi_2(\nu) = f(\nu) + \sum_{k=1}^n f[2k(\nu^{(2)} - \nu^{(1)}) + \nu] - \sum_{k=1}^n f[2(1-k)\nu^{(2)} + 2k\nu^{(1)} - \nu], \quad (9)$$

причем мы считаем, что $\nu^{(2)} > \nu^{(1)}$. Суммирование в выражениях (8) и (9) проводится до тех пор, пока значения частот не выйдут за пределы интервала, где $f(\nu) \neq 0$.

Положения максимумов $\nu^{(1)}$ и $\nu^{(2)}$ можно определить по методике, предложенной в [9]. Более точное положение максимумов полос $\nu^{(1)}$ и $\nu^{(2)}$ можно найти следующим образом. Введем в рассмотрение функцию

$$\psi(x, y) = \sum_{j=1}^n \left\{ f(\nu_j) + \sum_{k=1}^n f[\nu_j - 2k(y-x)] + \sum_{k=1}^n f[2k - (y-x) + \nu_j] - \sum_{k=1}^n f[2ky - 2(1-k)x - \nu_j] - \sum_{k=1}^n f[2(1-k)y + 2kx - \nu_j] \right\}, \quad (10)$$

где $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m$ — совокупность произвольных точек, взятых в интервале частот, где $f(\nu) \neq 0$. Функция $\psi(x, y)$ многозначна, так как ее значения зависят от выбора той или иной совокупности точек ν_j . Однако независимо от выбора тех или иных точек ν_j функция $\psi(x, y) = 0$, как только $x = \nu^{(1)}$, $y = \nu^{(2)}$. Пусть далее $[a, b]$ и $[c, d]$ — интервалы частот, в которые попадают значения $\nu^{(1)}$ и $\nu^{(2)}$. Поскольку функция $f(\nu)$ задается в виде значений ординат в точках $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$, то для определения положения максимумов $\nu^{(1)}$ и $\nu^{(2)}$ перекрывающихся полос нужно произвести pq вычислений значений функции $\psi(x, y)$, где p и q — число точек, попадающих в интервалы $[a, b]$ и $[c, d]$ соответственно. Для уменьшения объема вычислительной работы можно вначале положить $m=1$, т. е. провести вычисление значения функции $\psi(x, y)$, взяв одну произвольную точку ν_j . Поскольку спектральный контур $f(\nu)$ задан с некоторой погрешностью, может оказаться, что функция $\psi(x, y)$ при $m=1$ близка к нулю для нескольких пар значений x и y . Для однозначного выбора следует затем положить $m > 1$ и провести испытание ранее найденных пар x и y , которые приводили к значению $\psi(x, y)$ близкому к нулю при $m=1$.

Определив положения максимумов перекрывающихся полос, восстанавливаем по формулам (8) и (9) контуры $\varphi_1(\nu)$ и $\varphi_2(\nu)$. Для уменьшения погрешности следует затем провести усреднение ординат, симметрично отстоящих от максимумов полос $\varphi_1(\nu)$ и $\varphi_2(\nu)$.

Для случая, если сложный контур состоит из трех перекрывающихся полос, можно написать формулы, аналогичные (6). Например,

$$\varphi_1(\nu) = f(\nu) - f(\nu_2) - f(\nu_3) + f(\nu_{21}) + f(\nu_{22}) + f(\nu_{31}) + f(\nu_{32}) - f(\nu_{212}) - f(\nu_{213}) - f(\nu_{231}) - f(\nu_{232}) - f(\nu_{321}) - f(\nu_{323}) + \dots, \quad (11)$$

где, например,

$$\nu_{213} = 2\nu^{(3)} - \nu_{21} = 2\nu^{(3)} - 2\nu^{(2)} + \nu_2 = 2\nu^{(3)} - 2\nu^{(1)} + 2\nu^{(2)} - \nu,$$

$\nu^{(1)}, \nu^{(2)}, \nu^{(3)}$ — положения максимумов перекрывающихся симметричных полос. При вычислении суммы (11) следует учесть одно обстоятельство. Может оказаться, что некоторая частота, например ν_{21} , выходит за пределы интервала частот $[a, b]$, в котором $f(\nu) \neq 0$, однако частоты ν_{212} или ν_{213} вновь попадают в интервал $[a, b]$. В этом случае частоту ν_{21} следует отбросить и, кроме того, не принимать во внимание частоты $\nu_{212}, \nu_{213}, \nu_{111}$ и т. д. — т. е. в ряде (11) отбросить все слагаемые, содержащие указанные значения частот.

Как показывают конкретные расчеты на модельных кривых, ряд (6) является тогда сходящимся независимо от степени перекрытия полос $\varphi_1(\nu)$ и $\varphi_2(\nu)$. К сожалению, ряд (11) сходится не всегда. Найти строгие условия сходимости ряда (11) представляется затруднительным. Было, однако, замечено, что ряд (11) сходится лишь в случае слабого перекрытия контуров $\varphi_1(\nu), \varphi_2(\nu)$ и $\varphi_3(\nu)$. Следовательно, в общем случае формула (11) имеет узкие границы применимости и поэтому нужно искать другую методику разделения сложного контура, состоящего из трех и более симметричных полос.

Пусть сложный контур $f(\nu)$ состоит из n перекрывающихся полос $\varphi_1(\nu), \varphi_2(\nu), \dots, \varphi_n(\nu)$.

$$f(\nu) = \varphi_1(\nu) + \varphi_2(\nu) + \dots + \varphi_n(\nu). \quad (12)$$

По методике, рассмотренной в [9], проводим графическое разделение контура $f(\nu)$ на n простых симметричных полос $\varphi_1^{(0)}(\nu), \varphi_2^{(0)}(\nu), \dots, \varphi_n^{(0)}(\nu)$. Введем далее функцию

$$R_{12} = f(\nu) - \varphi_3^{(0)}(\nu) - \dots - \varphi_n^{(0)}(\nu), \quad (13)$$

представляющую собой сумму двух контуров $\varphi_1(\nu)$ и $\varphi_2(\nu)$. По методике, рассмотренной выше, находим первое приближение контуров $\varphi_1^{(1)}(\nu)$ и $\varphi_2^{(1)}(\nu)$. Вводим далее в рассмотрение контур

$$R_{23} = f(\nu) - \varphi_1^{(1)}(\nu) - \varphi_4^{(0)}(\nu) - \dots - \varphi_n^{(0)}(\nu), \quad (14)$$

состоящий из суммы двух полос $\varphi_2(\nu)$ и $\varphi_3(\nu)$, и совершенно аналогично находим первое приближение контура $\varphi_3^{(1)}(\nu)$. Проводим подобную «эстафетную передачу» уточненных контуров до тех пор, пока не достигнем крайнего контура $\varphi_n(\nu)$. Затем указанную процедуру проводим в обратном направлении и т. д. до полного согласования.

Следует заметить, что число простых симметричных полос, входящих в сложный контур, обычно заранее не известно, особенно в случае их сильного перекрытия. Поэтому для применения предлагаемой методики следует ограничиться минимальным числом полос. Если в результате вычислений проявится асимметрия тех или иных полос, то следует постулировать наличие еще одной полосы и, изменив исходное (графическое) приближение, заново провести вычисления по указанному выше методу.

П а р а м е т р ы полос, составляющих мультиплет 0—992 см⁻¹ в спектре флуоресценции коронена в н.-гептане при 4.2 и 77° К

Характерной особенностью квазилинейчатых спектров люминесценции (КСЛ) является то, что в них узкие бесфононные линии (БФЛ), как правило, сопровождаются с длинноволновой стороны сравнительно широкими фононными крыльями (ФК) [10, 11]. Интенсивность ФК существенным образом зависит от силы электрон-фононной связи и температуры [10, 11]. В случае слабой электрон-фононной связи интенсивность ФК пренебрежимо мала по сравнению с интенсивностью БФЛ не только при низких, но и при сравнительно высоких температурах [3]. Если электрон-фононная связь велика, то интенсивность ФК уже нельзя пренебречь, причем с ростом температуры идет быстрое перераспределение интенсивностей в пользу ФК.

Предлагаемый в данной работе метод разделения полос не применим к КСЛ систем с большой силой электрон-фононной связи, так как форма ФК, как правило, является асимметричной. Однако рассматриваемый метод можно применить к системам с малой электрон-фононной связью, так как БФЛ являются симметричными в широком диапазоне температур, несмотря на то что с ростом температуры их форма может измениться [1, 2].

Предлагаемый метод разделения полос был применен нами к мультиплету 0—992 см⁻¹ в спектре флуоресценции н.-гептанового раствора коронена при 4.2° К (см. рисунок, а) и при 77° К (см. рисунок, б) в предположении, что для данной системы выполняются условия применимо-

П а р а м е т р ы компонентов мультиплета 0—992 см⁻¹ в спектре флуоресценции коронена в н.-гептане при 4.2 (I) и 77° К (II)

	Положение максимума полосы, см ⁻¹		Полуширина, * см ⁻¹		I_{oi}^{**}		I_{co}^{***}		p/q ****	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1	22548	22451	3.8	21.0	37	23	0.150	0.19	0	—
2	22455	—	1.2	—	3	—	0.004	—	0	—
3	22477	22473	4.1	13.0	54	84	0.235	0.42	0	—
4	22492	—	5.9	—	13	—	0.081	—	0	—
5	22526	—	5.0	—	5	—	0.026	—	0	—
6	22538	—	4.4	—	6	—	0.037	—	0	—
7	22545	22540	1.7	6.7	60	82.5	0.126	0.21	0.21	—
8	22548	22550	1.8	5.5	129.5	85.5	0.339	0.18	1.33	—

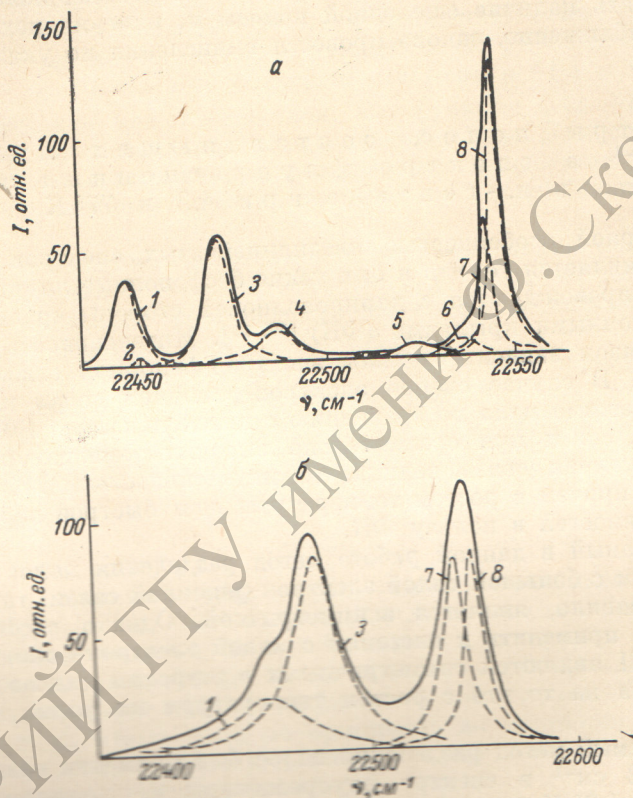
* Поправка на аппаратную функцию прибора не вводилась. В наших опытах полуширина аппаратной функции составляла 0.8—0.9 см⁻¹.

** I_{oi} — интенсивность полосы в максимуме (отн. ед.).

*** Интегральная интенсивность мультиплетной полосы принималась равной единице.

**** p характеризует лорентцовую, а q гауссовую часть контура [1].

сти данного метода, отмеченные выше.¹ На сложную структуру рассматриваемого мультиплетта при 4.2° К указывает наличие отчетливо выраженных пяти максимумов, а также изгиба на длинноволновом крыле полосы 22 548 см⁻¹. Применение предлагаемой методики к указанному мультиплетту показало, что в его состав входит восемь симметричных полос, показанных на рисунке, а пунктиром. Параметры полос приведены в таблице, из которой видно, что при 4.2° К форма полос близка к гауссовой, за исключением наиболее коротковолновой полосы 22 548 см⁻¹, которую можно описать функцией Фойгта с большим вкладом лорент-



Мультиплетт 0—992 см⁻¹ в спектре флуоресценции н.-гентапового раствора при 4.2 (а) и 77° К (б).
1—8—индивидуальные полосы.

цова контура. Гауссова форма линий при низких температурах, как известно [1, 2], обусловлена статистическими неоднородностями матрицы н.-парафина. Примесные центры, ответственные за наиболее коротковолновую полосу излучения 22 548 см⁻¹, по-видимому, меньше других подвержены влиянию статистических неоднородностей кристалла, т. е. находятся в более или менее одинаковых условиях. Вследствие этого форма полосы 22 548 см⁻¹ в соответствии с теоретическими предсказаниями [12, 13] близка к лорентцовой.

Вследствие температурного уширения полос мультиплетт 0—992 см⁻¹ при 77° К вырождается в дублет с максимумами компонентов 22 473 и 22 545 см⁻¹. Обращает на себя внимание тот факт, что в области 22 540 см⁻¹ контур дублета имеет характерный изгиб, свидетельствующий о наличии сложной структуры контура. Коротковолновый компонент дублета также не является простым, так как его коротковолновое крыло не аппроксимируется ни одним из известных простых симметричных кон-

¹ Выражаем благодарность Л. А. Быковской за помощь в проведении эксперимента.

туров: лорентцовым, гауссовым или кривой Фойгта. Анализ структуры контура, представленного на рисунке 16, показывает, что в его состав входят четыре лорентцовых полосы, параметры которых указаны в таблице. Сопоставляя структуру мультиплета и параметры составляющих его полос при 4.2 и 77° К , можно отметить следующее.

1. При повышении температуры от 4.2 до 77° К форма полос изменяется от гауссовой к лорентцовой. Этот результат находится в хорошем соответствии с выводами работы [4], в которой показано, что с ростом температуры гауссова составляющая контура остается неизменной, в то время как лорентцова часть возрастает.

2. Слабые полосы, входящие в состав мультиплета при 4.2° К , при температуре 77° К не проявляются. Это обусловлено, по-видимому тем, что при 77° К ширина слабых полос становится настолько большой, что при данной точности эксперимента эти полосы можно рассматривать как постоянные слагающие, т. е. $f(\nu) = \text{const.}$ ² В связи с этим данный метод не позволяет обнаружить указанные полосы.

В заключение авторы выражают благодарность Р. И. Персонову за ценные советы и обсуждения.

Литература

- [1] Р. И. Персонов, Э. Д. Годяев, О. Н. Коротаев. ФТТ, *13*, 111, 1974.
- [2] Р. И. Персонов, В. В. Солодунов. Опт. и спектр., *24*, 142, 1968; *23*, 590, 1974; ФТТ, *10*, 1848, 1968.
- [3] Р. И. Персонов, В. В. Солодунов. ФТТ, *11*, 2890, 1969.
- [4] Е. И. Альшиц, Э. Д. Годяев, Р. И. Персонов, ФТТ, *14*, 1605, 1972.
- [5] И. И. Антипова-Каратаева, Н. Н. Казанова. Ж. прикл. спектр., *14*, 1605, 1972.
- [6] И. И. Антипова-Каратаева, С. Ф. Архипова, Б. Н. Гречушников. Ж. прикл. спектр., *10*, 480, 1969.
- [7] М. В. Фок. Ж. прикл. спектр., *11*, 926, 1969.
- [8] М. В. Фок. Тр. ФИАН СССР, *59*, 1969.
- [9] И. Д. Молоденкова, И. Ф. Ковалев. Изв. вузов, физика, *4*, 157, 1971.
- [10] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры примесных центров кристаллов. Изд. «Мир», М., 1968.
- [11] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Изд. «Мир», М., 1968.
- [12] М. А. Кривоглаз. ФТТ, *6*, 1707, 1964.
- [13] И. С. Осадько. ФТТ, *13*, 1178, 1971; *14*, 2927, 1972.
- [14] Н. А. Бажулин, М. М. Сущинский. Усп. физ. наук, *68*, 135, 1959.

Поступило в Редакцию 9 ноября 1972 г.