

**ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ФУНКЦІЙ ГАУСА
ІНДИВІДУАЛЬНИХ СМУГ СПЕКТРА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ
МЕТОДОМ РОЗКЛАДЕННЯ ЗА ВЛАСНИМИ ФОРМАМИ**

Анотація. Розглянуто розкладання на власні форми спектру фотолюмінесценції на 5 смуг, що описуються функціями Гауса. Спрощення нелінійних рівнянь 5 порядку визначає 2 найбільші смуги. Параметри 3 інших смуг визначаються з чисельного розв'язку рівнянь 3 порядку.

Ключові слова: індивідуальні смуги спектру, кристалічні люмінофори, функція Гауса, розкладення за власними формами.

Постановка проблеми та мета дослідження. Завдання розкладення спектру фотолюмінесценції (ФЛ) кристалічних люмінофорів на індивідуальні смуги з відомими довжинами хвиль максимумів є нетривіальним, якщо складові – функції Гауса, на краях інтервалу довжин хвиль спектру ФЛ смуги накладаються, їх кількість велика.

Для спрощення викладок зазвичай припускають дисперсію всіх смуг однаковою. Обрав притаманний математичний апарат для цього завдання – розкладення за власними формами, врахуємо, що вони відрізняються між собою не лише амплітудами, довжинами хвиль максимумів, а й дисперсіями.

Викладення основного матеріалу дослідження. Нехай інтегральний спектр інтенсивності ФЛ, експериментально знятий по точках та згладжений, апроксимується неперервною функцією $f(x)$, де x – довжина хвилі спектру ФЛ. Для кристалічного люмінофора ZnS:Mn з літературних джерел відомі довжини хвиль максимумів x_i , де $i = 1, 2..5$ для п'яти індивідуальних смуг [1]. Будемо їх нумерувати у порядку зменшення значень максимумів – амплітуд функцій Гауса $A_i \exp[-(x-x_i)^2 / \sigma_i]$, де A_i – амплітуда, σ_i – дисперсія.

$$\sum_{i=1}^5 A_i \exp[-(x-x_i)^2 / \sigma_i] = f(x) \quad (1)$$

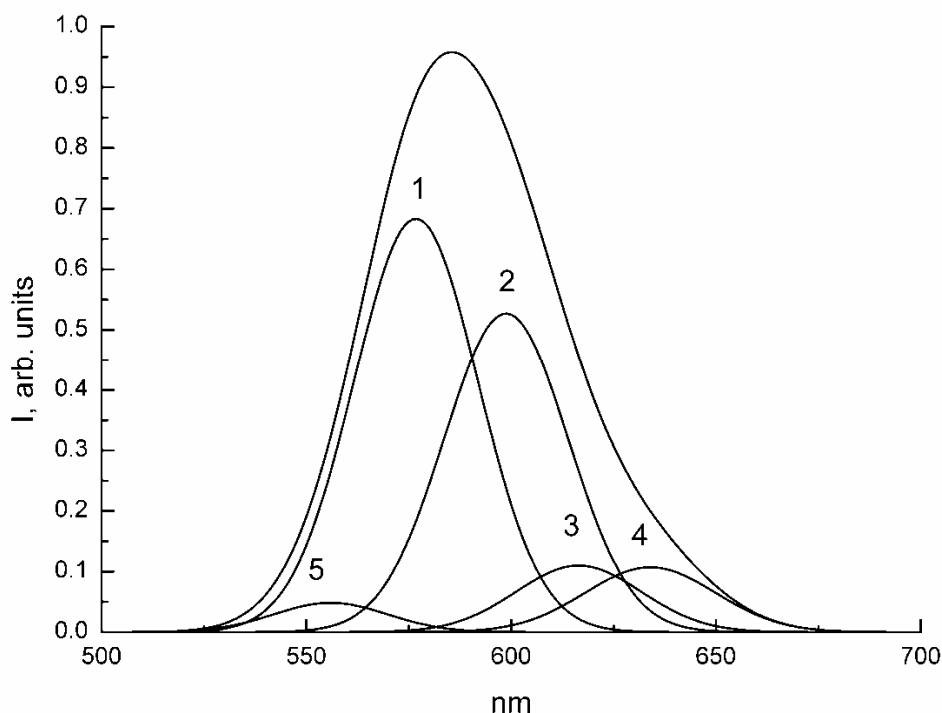


Рисунок 1 - Спектр ФЛ об'ємного кристалу ZnS:Mn

Під методом розкладення за власними формами будемо розуміти прийом множення рівняння (1) по черзі на кожну індивідуальну форму ліворуч і праворуч від знаку рівності та подальшого інтегрування рівняння в нескінченних межах. Цим використовуємо властивості симетрії індивідуальних смуг, тобто парність функції $\exp[-(x-x_i)^2 / \sigma_i]$. У необмежених границях інтегрування перенесення довжини хвилі максимуму функції, що описує смугу, від початку координат до точки x_i не впливає на результат інтегрування, що можна перевірити заміною змінної під знаком інтеграла

$$y = x - x_i, \text{ де } i = 1, 2..5 \quad (2)$$

Після множення на функцію Гауса, що представляє форму смуги, та інтегрування рівняння (1) отримуємо систему рівнянь, кількість яких визначається кількістю смуг.

$$\sum_{i=1}^5 A_i \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(x-x_i)^2 / \sigma_i] \exp[-(x-x_j)^2 / \sigma_j] dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp[-(x-x_j)^2 / \sigma_j] dx \quad (3)$$

де $j = 1, 2..5$.

Здійснення інтегрування в лівій частині формули (3) приведе систему до наступного виду:

$$B_j / \sqrt{2} + \sum_{i=1, i \neq j}^5 B_i \exp[-(x_i - x_j)^2 / (\sigma_i + \sigma_j)] / \sqrt{\sigma_j / (\sigma_i + \sigma_j)} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp[-(x - x_j)^2 / \sigma_j] dx / \sqrt{\pi}, \quad (4)$$

$$\text{де } B_k = A_k \sqrt{\sigma_k}, k = 1, 2..5 \quad (5)$$

При виведенні формули (4) і далі при інтегруванні, що слід провести у правій частині, використані формули (6), (7) та (9), отримані П. Л. Чебишевим і опубліковані академіком О. М. Криловим в [2] на сторінках 12 і 13.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-2/(x - x_j)^2 / \sigma_j] dx = \sqrt{\pi \sigma_j / 2} \quad (6)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(x - x_i)^2 / \sigma_i - (x - x_j)^2 / \sigma_j] dx = \sqrt{\pi \sigma_i \sigma_j} \exp[-(x_i - x_j)^2 / (\sigma_i + \sigma_j)] / \sqrt{\sigma_i + \sigma_j} \quad (7)$$

Для знаходження інтеграла в правій частині (4) апроксимуємо згладжену функцію $f(x)$, побудовану за експериментальними даними, відрізком степеневого ряду, наприклад, до восьмого доданку включно.

$$f(x) = \sum_{m=0}^8 C_m x^m, \quad (8)$$

де C_m – коефіцієнти m - го доданку.

Зауважимо, що поза інтервалом визначення функції $f(x)$ значення виразу (8) не обов'язково має бути зникаюче малим, тому що обчислюється його проєкція на функцію Гауса, яка поза цим інтервалом швидше збігається з нулем, ніж може збільшитися абсолютне значення степеневі функції.

Тут ми обмежилися, наприклад, восьмим степенем, але це може бути і більший степінь, тому що диференціюючи інтеграл (6) за параметром $1 / \sigma_j$ можна отримати значення інтегралів у формулах (9) для будь-якого степеня.

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x - x_j)^2 \exp[-(x - x_j)^2 / \sigma_j] dx = \sqrt{\pi \sigma_j^3 / 2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x - x_j)^4 \exp[-(x - x_j)^2 / \sigma_j] dx = 3 \sqrt{\pi \sigma_j^5 / 4}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x - x_j)^6 \exp[-(x - x_j)^2 / \sigma_j] dx = 15 \sqrt{\pi \sigma_j^7 / 8} \quad (9)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x - x_j)^8 \exp[-(x - x_j)^2 / \sigma_j] dx = 105 \sqrt{\pi \sigma_j^9 / 16}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x - x_j)^{2k-1} \exp[-(x - x_j)^2 / \sigma_j] dx = 0, \text{ для } k = 1, 2..4$$

Для того, щоб провести інтегрування правої частини формули (4), використаємо формулу (2) для заміни змінної у формулі (8) і позбираємо отримані члени з однаковим степенем:

$$f(y) = \sum_{m=0}^8 D_m y^m, \quad (10)$$

$$\text{де } D_0 = C_0 + C_1 x_j + C_2 x_j^2 + C_3 x_j^3 + C_4 x_j^4 + C_5 x_j^5 + C_6 x_j^6 + C_7 x_j^7 + C_8 x_j^8,$$

$$D_1 = C_1 + 2C_2 x_j + 3C_3 x_j^2 + 4C_4 x_j^3 + 5C_5 x_j^4 + 6C_6 x_j^5 + 7C_7 x_j^6 + 8C_8 x_j^7,$$

$$D_2 = C_2 + 3C_3 x_j + 6C_4 x_j^2 + 10C_5 x_j^3 + 15C_6 x_j^4 + 21C_7 x_j^5 + 28C_8 x_j^6,$$

$$D_3 = C_3 + 4C_4 x_j + 10C_5 x_j^2 + 20C_6 x_j^3 + 35C_7 x_j^4 + 56C_8 x_j^5, \quad D_8 = C_8,$$

$$D_4 = C_4 + 5C_5 x_j + 15C_6 x_j^2 + 35C_7 x_j^3 + 70C_8 x_j^4, \quad D_7 = C_7 + 8C_8 x_j,$$

$$D_5 = C_5 + 6C_6 x_j + 21C_7 x_j^2 + 56C_8 x_j^3, \quad D_6 = C_6 + 7C_7 x_j + 28C_8 x_j^2.$$

Використовуючи нові коефіцієнти розкладення (10) та інтеграли (9), обчислюються праві частини рівнянь (4). Для рішення системи (4) зробимо спрощення, що дозволяють розв'язати систему лінійних алгебраїчних рівнянь (СЛАР). Спочатку розглянемо перші два рівняння, отримані проектуванням рівняння (1) на форми з максимальними амплітудами A_1 та A_2 . У лівих частинах цих рівнянь залишаємо лише члени з невідомими B_1 та B_2 . Вирішуючи СЛАР другого порядку, отримуємо вирази B_1 і B_2 через σ_1 і σ_2 , якщо $i = 1$, то $j = 2$ та навпаки.

$$B_i = n_{ij} / d_{ij}, \quad (11)$$

$$\text{де } n_{ij} = \varphi(x_i, \sigma_i) / \sqrt{2} - \sqrt{\sigma_i} \varphi(x_j, \sigma_j) \exp[-(x_i - x_j)^2 / (\sigma_i + \sigma_j)] / \sqrt{\sigma_i + \sigma_j},$$

$$d_{ij} = 1 / 2 - \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \exp[-2(x_i - x_j)^2 / (\sigma_i + \sigma_j)] / (\sigma_i + \sigma_j), \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \varphi(x_k, \sigma_k) = & C_0 - C_1 x_k + C_2 x_k^2 - C_3 x_k^3 + C_4 x_k^4 - C_5 x_k^5 + C_6 x_k^6 - C_7 x_k^7 + C_8 x_k^8 + \\ & + \sigma_k (C_2 - 3C_3 x_k + 6C_4 x_k^2 - 10C_5 x_k^3 + 15C_6 x_k^4 - 21C_7 x_k^5 + 28C_8 x_k^6) / 2 + \\ & + 3\sigma_k^2 (C_4 - 5C_5 x_k + 15C_6 x_k^2 - 35C_7 x_k^3 + 70C_8 x_k^4) / 4 + \\ & + 15\sigma_k^3 (C_6 - 7C_7 x_k + 28C_8 x_k^2) / 8 + 10\sigma_k^4 C_8 / 16 \end{aligned} \quad (13)$$

Потім підставимо ці вирази в третє і четверте рівняння (4), сенс яких полягає в проектуванні (1) на форми із середніми значеннями амплітуд A_3 і A_4 , де доданок з невідомим B_5 був відкинутий через незначність амплітуди A_5 . Рішення СЛАР для B_3 і B_4 містить невідомі поки що σ_i , де $i = 1, 2, 4$. Викорис-

товуючи лінійність задачі для невідомих B_i , шукатимемо рішення у вигляді суми двох доданків

$$B_3 = B_{31} + B_{32}, \quad B_4 = B_{41} + B_{42}, \quad (14)$$

де формули (11) і (13) вірні для перших доданків B_{31} і B_{41} із заміною індексів i та j іншими значеннями: $i = 3, j = 4$ або $i = 4, j = 3$. B_{31} і B_{41} залежатимуть від σ_3 та σ_4 . Для других доданків рішення (14) третього та четвертого рівнянь системи (4) у правих частинах рівнянь залишаються члени, які переносяться з лівого боку. Вони містять B_1 і B_2 , вже виражені через σ_1 і σ_2 .

$$B_{i2} = \sqrt{\sigma_i} \sum_{k=1}^2 B_k \Psi_{ijk} / d_{ij}, \quad (15)$$

де $\Psi_{ijk} = \sqrt{\sigma_i} \exp[-(x_i - x_j)^2 / (\sigma_i + \sigma_j)] (x_j - x_k)^2 / (\sigma_j + \sigma_k) / \sqrt{(\sigma_i + \sigma_j)(\sigma_j + \sigma_k)} - \exp[-(x_i - x_k)^2 / (\sigma_i + \sigma_k)] / \sqrt{2(\sigma_i + \sigma_k)}$,

d_{ij} обчислюється за формулою (12), а індекси набувають значень: $i = 3, j = 4$ або $i = 4, j = 3$.

Отримане проектуванням формули (1) на п'яту форму останнє рівняння системи (4) залишиться без спрощень. Воно містить усі B_i , де $i = 1, 2, 4$, виражені раніше через дисперсії $\sigma_1 \dots \sigma_4$. Невідоме B_5 шукатимемо як суму трьох доданків.

$$B_5 = B_{51} + B_{52} + B_{53} \quad (16)$$

Усі доданки з вже визначеними виразами B_i , де $i = 1, 2, 4$, переносяться у праву частину останнього рівняння системи (4), зліва залишиться тільки доданок, що містить B_5 . Рішення B_{51} містить лише дисперсію σ_5 .

$$B_{51} = \sqrt{2} \varphi(x_5, \sigma_5), \quad (17)$$

де для $\varphi(x_5, \sigma_5)$ справедлива формула (13) при $k = 5$. Рішення B_{52} містить ще σ_1 і σ_2 , так як воно виражається через B_1 і B_2 .

$$B_{52} = -\sqrt{2\sigma_5} \sum_{k=1}^2 B_k \exp[-(x_5 - x_k)^2 / (\sigma_5 + \sigma_k)] / \sqrt{(\sigma_5 + \sigma_k)} \quad (18)$$

Рішення B_{53} містить усі дисперсії σ_i , де $i = 1, 2, 5$, оскільки права частина для третього доданку в (16) складається з членів, що містять B_3 і B_4 . Формула (18) для B_{52} залишається справедливою і для B_{53} , якщо індекс k змінюється від 3 до 4.

Для отримання дисперсій σ_i , де $i = 1, 2, \dots, 5$ розглянемо іншу систему рівнянь, отриманих на основі рівняння (1). Для цього проінтегруємо його в нескінченних межах із вагами x , x^2 , x^3 , x^4 .

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^5 B_i &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx / \sqrt{\pi} \\ \sum_{i=1}^5 x_i B_i &= \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx / \sqrt{\pi} \\ \sum_{i=1}^5 (\sigma_i / 2 + x_i^2) B_i &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x) dx / \sqrt{\pi} \\ \sum_{i=1}^5 (3x_i \sigma_i / 2 + x_i^3) B_i &= \int_{-\infty}^{\infty} x^3 f(x) dx / \sqrt{\pi} \\ \sum_{i=1}^5 (3\sigma_i^2 / 4 + 3x_i^2 \sigma_i / 2 + x_i^4) B_i &= \int_{-\infty}^{\infty} x^4 f(x) dx / \sqrt{\pi}\end{aligned}\quad (19)$$

Оскільки ми проектуємо не на функцію Гауса, що зникає на нескінченності, а на зростаючі степеневі функції, то апроксимуємо побудовану за експериментальними даними функцію $f(x)$ на ділянці $x < x_{\max}$, де $x_{\max}$ – довжина хвилі максимуму інтегрального спектра з $f'(x) = 0|_{x=x_{\max}}$ функцією Гауса з амплітудою A , та дисперсією σ_{left} , а на ділянці $x > x_{\max}$ функцією Гауса з другим параметром σ_{right} . Розділимо межі інтегрування інтегралів у правих частинах рівнянь системи (19) на $(-\infty; x_{\max}]$ та $[x_{\max}; +\infty)$. Під інтегралом у правій частині робимо заміну змінної $y = x - x_{\max}$.

У системі (19) спростимо перше рівняння, залишавши лише члени з максимальними амплітудами. У другому рівнянні (19) спрощення пов'язане зі зручним вибором початку відліку за віссю абсцис. Виберемо початок координат x посередині між довжинами хвиль смуг 3 та 4 для кристалічного люмінофора ZnS:Mn так, щоб $|x_5| > |x_1| > |x_2| > |x_3|$. Вибравши таким чином початок координат у другому рівнянні, ми не будемо враховувати доданки, що містять B_3 , B_4 та B_5 .

Тоді перші два рівняння (19) розв'язуються відносно B_1 та B_2 .

$$\begin{aligned}B_1 &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx - x_2 \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx \right] / [\pi(x_1 - x_2)] \\ B_2 &= \left[x_1 \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx - \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx \right] / [\pi(x_1 - x_2)]\end{aligned}\quad (20)$$

Як видно з формули (5), амплітуди найбільших смуг A_1 і A_2 обернено пропорційні квадратним кореням з відповідних їм дисперсій. Підставляючи вирази (20) у (11), отримуємо нелінійну систему двох трансцендентних рівнянь для дисперсій σ_1 і σ_2 . Її розв'язок чисельний. Зазначимо, що формула (12) містить, поряд з членами низького степеню, також і члени з високими степенями щодо невідомих σ_1 та σ_2 і тому має багато коренів. Членами з високими степенями можна знехтувати, тому що тільки нижній корінь забезпечить достатнє загасання форми в області визначення функції $f(x)$. Для апроксимації нижнього кореня має сенс залишити в степеневому рівнянні лише малі степені.

Після визначення σ_1 і σ_2 повернемося до інших трьох рівнянь системи (19), до яких перенесемо праворуч члени з вже відомими B_1 і B_2 . Маємо СЛАР третього порядку відносно B_i , де $i = 3..5$, в якій коефіцієнти є степеневими функціями не вище за другий порядок від невідомих σ_i . Визначимо вираз для B_i за формулами Крамера і прирівняємо їх відповідним значенням (15), (17) та (18), використовуючи (14) та (16).

Висновки. Таким чином, завдання зводиться до вирішення системи нелінійних рівнянь другого та третього порядку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Получение нанокристаллов ZnS методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / М. Ф. Буланый, А. В. Коваленко, А. С. Морозов, [та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. - 2017. - Т. 9, №2, С. 02007-1 – 02007-4.
2. Чебышев П. Л. Теория вероятностей / Пафнутий Львович Чебышев - М., Л.: Изд-во АН СССР, 1936. — 252 с.

REFERENCES

1. Poluchenie nanokristallov ZnS metodom samorasprostranyayuschegosya vyisokotemperaturnogo sinteza / M. F. Bulanyi, A. V. Kovalenko, A. S. Morozov, [ta in.] // Zhurnal nano- ta elektronnoyi fiziki. - 2017. - T. 9, #2, S. 02007-1 – 02007-4.
2. Chebyshev P. L. Teoriya veroyatnostey / Pafnutiy Lvovich Chebyshev - M., L.: Izd-vo AN SSSR, 1936. — 252 s.

Received 02.04.2022.
Accepted 04.04.2022.

Method of own forms for determination of separate bands

The problem of determining the separate bands of the phosphor photoluminescence spectrum described by the Gaussian function is solved by the method of decomposition into its own forms. This allows you to calculate two parameters of each band: amplitude and variance. An example is the photoluminescence spectrum of a ZnS:Mn single crystal. It consists of five separate bands. Two systems of fifth-order equations linear for one parameter of each band are obtained. This parameter is generalized and is equal to the product of the amplitude and the root of the variance. The coefficients of these systems depend on the second parameter. This nonlinear parameter is related to variance. In order to simplify the two systems, the problem is solved in several stages. Based on the analysis of literary sources, the two largest bands are selected. In addition, the origin of coordinates is well chosen. This allows us to simplify both systems and completely determine the parameters of each of the largest bands from the systems of second-order equations. As a result of these simplifications, the order of the two systems and the parameters of the other three bands are reduced.

Thus, the problem is reduced to solving a system of the second and third order nonlinear equations.

Морозов Олександр Сергійович - асистент кафедри електронних обчислювальних машин Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара.

Morozov Alexander Sergeyevich - Assistant Professor of Computer Systems Engineering Department of the Oles Honchar Dnipro National University.