

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАБОТЫ ДВУХКАНАЛЬНОГО ПОЛЯРИМЕТРА

The effect of multiplicative PEM noise on the error in determination of the luminescence polarization extent upon pulse excitation has been studied. It has been shown that energy fluctuations of an exciting light pulse exert no influence on the error in determination of the luminescence polarization extent. An algorithm has been proposed for processing of the results obtained in a set of experiments.

Измерение степени поляризации импульсного излучения, как правило, проводится по двухлучевой методике [1]. Рассмотрим традиционную схему двухканального измерения степени поляризации люминесценции при импульсном возбуждении (рисунок).

Исследуемый образец 1 облучается световым импульсом с интенсивностью I_0 . Вторичное излучение образца разделяется на два потока, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях. Будем полагать, что интенсивности этих потоков I_1 , I_2 пропорциональны интенсивности возбуждающего импульса:

$$\begin{aligned} I_1 &= \alpha_1 I_0, \\ I_2 &= \alpha_2 I_0, \end{aligned} \quad (1)$$

где α_1 , α_2 — безразмерные коэффициенты, зависящие от свойств исследуемого образца. (Случай нелинейной зависимости I_1 , I_2 от I_0 будет рассмотрен позднее.)

Интенсивности обоих потоков измеряются с помощью двух независимых трактов 2, 3, эффективности которых обозначим κ_1 и κ_2 . Отметим, что эти параметры определяются чувствительностью фотоприемников, оптическим пропусканием каналов, устройством поляризационного делителя и т. д., но не зависят от свойств исследуемого образца. Таким образом, величины регистрируемых сигналов в обоих каналах z_1 , z_2 могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned} z_1 &= \kappa_1 I_1 = \kappa_1 \alpha_1 I_0, \\ z_2 &= \kappa_2 I_2 = \kappa_2 \alpha_2 I_0. \end{aligned} \quad (2)$$

В качестве источников флуктуаций сигналов z_1 , z_2 могут выступать флуктуации интенсивности возбуждающего импульса I_0 и флуктуации эффективности каналов κ_1 , κ_2 . Установки, работающие по данной схеме, предназначены для измерения степени поляризации, которая может быть выражена через поляризационное соотношение

$$\gamma = I_1/I_2 = \alpha_1/\alpha_2. \quad (3)$$

В линейном режиме возбуждения люминесценции поляризационное отношение не зависит от интенсивности возбуждения I_0 , поэтому можно ожидать, что функция распределения отношения сигналов

$$\eta = z_1/z_2 \quad (4)$$

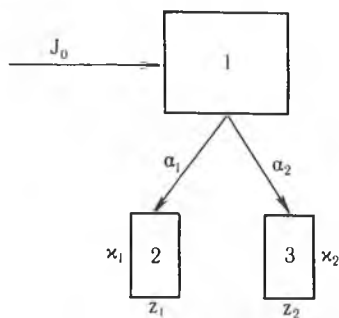
не будет зависеть от величины I_0 и, следовательно, от ее флуктуаций.

Для последующих расчетов необходимо конкретизировать статистические свойства случайных параметров κ_1 и κ_2 . Будем считать, что шумы измерительных каналов являются мультипликативными [2], и положим, что

$$\kappa_{1,2} = \bar{\kappa}_{1,2}(1 + \varepsilon_{1,2}), \quad (5)$$

где $\bar{\kappa}_{1,2}$ — среднее значение эффективности каналов; $\varepsilon_{1,2}$ — их относительные флуктуации.

Так как чувствительности каналов зависят от множества случайных факторов, то можно предположить, что случайные величины ε_1 , ε_2 подчиняются нормальному распределению со средним 0 и неизвестной дис-



персией ε^2 . Тогда, согласно (5) и (2), величины сигналов z_1, z_2 при постоянном значении I_0 также являются нормальными случайными величинами с математическими ожиданиями $I_0\alpha_1\bar{\kappa}_1, I_0\alpha_2\bar{\kappa}_2$ и их дисперсиями $I_0\alpha_1^2\bar{\kappa}_1^2\varepsilon^2, I_0\alpha_2^2\bar{\kappa}_2^2\varepsilon^2$ соответственно. Таким образом, при постоянном значении I_0 , z_1 и z_2 являются независимыми, поэтому легко можно найти функцию распределения отношения этих сигналов (методика таких преобразований хорошо известна [3]).

Расчет этой функции приводит к результату:

$$\varphi(\eta) = 1/\sqrt{2\pi} \cdot 1/\beta (\eta/\beta + 1)((\eta/\beta)^2 + 1)^{-3/2} \times \\ \times \exp(-(\eta/\beta - 1)^2/2\varepsilon^2((\eta/\beta)^2 + 1)), \quad (6)$$

где $\beta = \alpha_1\bar{\kappa}_1/\alpha_2\bar{\kappa}_2$.

Отметим, что при $\bar{\kappa}_1 = \bar{\kappa}_2$ введенный параметр β совпадает с поляризационным отношением γ .

Как и следовало ожидать, функция (6) не зависит от I_0 . Непосредственное использование полученной формулы затруднительно вследствие ее громоздкости. Однако из (6) следует, что величина

$$U = \eta/\beta - 1/\varepsilon \sqrt{(\eta/\beta)^2 + 1} \quad (7)$$

подчиняется стандартизованному нормальному распределению. Это обстоятельство позволяет построить доверительный интервал для отношения β , исходя из условия: с доверительной вероятностью P величина U удовлетворяет неравенству

$$|U| \leq |U_p|, \quad (8)$$

где U_p — процентные точки нормального распределения.

Методом последовательных приближений, пренебрегая членами более высокого порядка малости, чем первый, получим:

$$\eta - U_p\varepsilon\sqrt{2} \leq \beta \leq \eta + U_p\varepsilon\sqrt{2}$$

или в стандартной записи

$$\hat{\beta} = \eta \pm U_p\varepsilon\sqrt{2}. \quad (9)$$

Заметим, что точечная оценка $\beta = \eta; \left(\frac{\alpha_1\bar{\kappa}_1}{\alpha_2\bar{\kappa}_2} = \frac{z_1}{z_2}\right)$ очевидна.

Как следует из (9), непосредственному измерению поддается только отношение $\beta = \frac{\alpha_1\bar{\kappa}_1}{\alpha_2\bar{\kappa}_2}$, которое зависит как от свойств образца ($\gamma = \alpha_1/\alpha_2$),

так и от измерительных каналов (отношение $\frac{\bar{\kappa}_1}{\bar{\kappa}_2}$). Непосредственный

расчет чувствительностей измерительных каналов κ_1 и κ_2 затруднителен. Поэтому отношение κ_1/κ_2 необходимо измерять экспериментально. Это можно осуществить, направляя в измерительные каналы заведомо неполяризационное излучение. Отношение сигналов (деполяризационное) в этом случае $\eta^{(0)} = z_1^{(0)}/z_2^{(0)}$ приблизительно будет равно $\bar{\kappa}_1/\bar{\kappa}_2$ с погрешностью, определяемой той же зависимостью (9). Тогда степень поляризации рассчитывается по формуле

$$P = \frac{\hat{\beta} - \hat{\beta}^{(0)}}{\hat{\beta} + \hat{\beta}^{(0)}} \quad (10)$$

с погрешностью

$$\Delta P = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \beta} \cdot \Delta \beta\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial \beta^{(0)}} \cdot \Delta \beta^{(0)}\right)^2} = \\ = \frac{2}{\beta + \beta^{(0)}} \cdot \sqrt{(\beta^{(0)} \Delta \beta)^2 + (\beta \cdot \Delta \beta^{(0)})^2}. \quad (11)$$

Проводится ряд повторных измерений отношения η , необходимость которых обусловлена тем обстоятельством, что дисперсия эффективности каналов ε^2 , как правило, априори неизвестна.

Рассмотрим, как можно оценить погрешность определения степени поляризации при повторных измерениях.

Мы показали, что величина $\bar{U}$, определяемая соотношением (7), подчиняется стандартному распределению. Если проведено n измерений отношения $\eta_i = z_{1(i)}/z_{2(i)}$, то все U_i независимы, и, следовательно, величина

$$\Theta = \frac{\bar{U}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(U_i - \bar{U})^2}{n(n-1)}}}, \quad (12)$$

где $\bar{U} = \sum_{i=1}^n U_i / n$ подчиняется распределению Стьюдента с $(n-1)$ степенью свободы [3]. Тогда с доверительной вероятностью P выполняется неравенство

$$|\Theta| \leq t_{p, n-1}, \quad (13)$$

где $t_{p, n-1}$ — процентные точки распределения Стьюдента.

Неравенство (13) позволяет построить оценку для параметра $\beta = \frac{\alpha_1 \bar{\kappa}_1}{\alpha_2 \bar{\kappa}_2}$. Распределение Стьюдента имеет максимум при $\Theta = 0$. Следовательно, точечная оценка параметра β должна находиться из $\Theta = 0$ или в явной форме:

$$\sum_{i=1}^n U_i = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i / \beta_i - 1}{\sqrt{\left(\frac{\eta_i}{\beta_i}\right)^2 + 1}}. \quad (14)$$

Это уравнение будем решать методом последовательных приближений. Так, в нулевом приближении

$$\hat{\beta} = \sum_{i=1}^n \eta_i / n. \quad (15)$$

Последующие приближения можно находить, используя метод Ньютона [3].

Погрешность оценки параметра β (т. е. доверительный интервал) определяется решением неравенства (13), которая приблизительно равна

$$\Delta\beta = t_{n-1, p} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - \bar{\eta})^2}{n(n-1)}}. \quad (16)$$

Для проверки полученных соотношений было проведено компьютерное статистическое моделирование процесса измерений в рамках рассмотренной модели. Анализ результатов показал, что соотношения удовлетворительно описывают статистические свойства приведенных оценок. Кроме того, оказалось, что если число повторных измерений меньше 10, то разность между нулевым приближением оценки β (15) и ее последующим приближением, рассчитанным по методу Ньютона, меньше чем погрешность оценки, рассчитанной по формуле (16). Следовательно, в этой ситуации достаточно ограничиться нулевым приближением (15).

Подводя итоги, приведем последовательные стадии измерений и обработки их результатов:

1. Провести ряд повторных измерений отношения сигналов $\eta_i^{(0)} = \frac{z_{1(i)}^{(0)}}{z_{2(i)}^{(0)}}$ при полностью деполяризованном вторичном излучении.
2. Рассчитать оценку параметра $\hat{\beta}^{(0)}$ и ее погрешность $\Delta\beta^{(0)}$ по формулам (15), (16).
3. Провести ряд повторных измерений отношения сигналов $\eta_i = \frac{z_{1(i)}}{z_{2(i)}}$ для исследуемого излучения.
4. Рассчитать по формулам (15), (16) оценку параметра β и его погрешность $\Delta\beta$.
5. Используя соотношения (10), (11), найти оценку степени поляризации и ее погрешность.

В заключение отметим, что если для увеличения точности измерений увеличить число повторных измерений, то имеет смысл уточнить точечные оценки (15), решая более точно уравнение (14) с помощью метода Ньютона.

1. Буров Л. И., Воропай Е. С., Клищенко А. П., Саржевский А. М. // Известия АН СССР. Сер. физ. 1972. Т. 36. № 5. С. 951.
2. Ветохин С. С., Гулаков И. Р., Перцев А. Н., Резников И. В. Одноэлектронные фотоприемники. М., 1979.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М., 1978.

Поступила в редакцию 04.03.94.

УДК 535.372:548

А. П. ЗАЖОГИН, А. И. СЕРАФИМОВИЧ, А. А. ЗАЖОГИН

ДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ УРАНИЛНИТРАТОВ

The analytical expressions for the dependences between the donor ability of neutral ligands and spectral, structural parameters of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{S}$ -type uranyl nitrates have been derived. It has been shown that the distances between uranium and oxygens of nitrate groups increase, whereas the distances between uranium and oxygens of neutral ligands decrease with increasing donor ability of neutral ligands.

Многообразие структур соединений уранила указывает на зависимость характеристик химических связей $\text{U}-\text{O}$ в группе UO_2^{2+} от природы взаимодействующих с ней лигандов и координационного окружения. Высокий заряд центрального иона обеспечивает достаточно прочные связи с ионными и дипольными лигандами, а геометрия их координации задается стерическими факторами и электрическим полем симметрии D_{4h} . Отсутствие достаточно надежного теоретического расчета электронной структуры уранила стимулировало развитие феноменологических методов оценок кратностей его связей с ближайшим окружением.

Одним из наиболее удобных объектов для изучения взаимодействия между группой UO_2^{2+} и лигандами в ураниловых комплексах традиционно считаются нитраты уранила [1], поскольку эти соединения обеспечивают возможность широкой вариации нейтральных лигандов в экваториальном окружении иона уранила, а это, в свою очередь, позволяет полнее и всестороннее изучить пути и характер образования ураниловых комплексов, формирования их структуры, физико-химических, и в частности спектрально-люминесцентных, свойств в зависимости от физико-химических и эмпирических параметров нейтральных лигандов. Однако, несмотря на большое число публикаций, посвященных экспериментальному исследованию нитратных комплексов уранила, вопрос о строении последних остается пока еще не решенным окончательно. Крайне недостаточны систематизированные сведения, в которых отражались бы закономерности последовательного изменения состава, структуры и спектральных свойств соединений уранилнитрата от характеристик нейтральных лигандов.

Частоты ν_{00} в спектрах люминесценции, донорные числа и структурные параметры комплексов уранилнитратов с нейтральными лигандами

Лиганд	ν_{00} , см ⁻¹	R(U—O(S)), Å		R(U—O(NO ₃)), Å		DN
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	
H ₂ O	20775	2,446	2,445	2,484	2,484	18
TfФ	20725	2,42	2,421	2,495	2,4948	20,3
ДМФА	20573	2,357	2,357	2,524	2,524	26,6
Мочевина	—	2,345	2,343	2,53	2,53	—
ДМСО	20495	—	2,324	—	2,5389	29,8