



Е.Б. Дунина, В.М. Деткова

Методика определения погрешностей параметров, задающих физические величины нелинейными и матричными уравнениями

На основе микроскопических моделей расчеты параметров, задающих физические величины, трудоемки и часто мало надежны. Поэтому для интерпретации и классификации экспериментальных данных применяют полуфеноменологический подход, при котором параметры определяются компьютерными методами путем подгонки вычисленных значений к экспериментальным (метод наименьших квадратов). При этом важно знать погрешности определяемых параметров. Известные методы [1] определения погрешностей параметров оказались мало пригодными для применения в компьютерных расчетах спектроскопических характеристик лазерных кристаллов.

В связи с этим в данной статье предлагается новый алгоритм определения погрешности параметров. Выполнено тестирование и апробирование этого алгоритма для различных теорий интенсивности f-f переходов.

Суть предлагаемого алгоритма сводится к следующему:

а) минимизируя компьютерными методами сумму квадратов отклонения теоретических значений физических величин от экспериментальных, в первую очередь, определяются оптимальные значения параметров и среднеквадратичное отклонение $\sigma_{\text{экс}}$;

б) используя оптимальные параметры, на основе матричных или аналитических уравнений вычисляются оптимальные значения физических величин;

в) в дальнейших вычислениях все параметры кроме одного, для которого вычисляется погрешность, фиксируются. Выбранный параметр варьируется до тех пор пока среднеквадратичное отклонение вычисленных физических величин от оптимальных не станет равным $\sigma_{\text{экс}}$.

Полученное отклонение выделенного параметра от его первоначального оптимального значения и есть погрешность.

Тестирование предложенного алгоритма начнем с теории интенсивностей электрических дипольных переходов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия [2]. В этом приближении одна из важных спектроскопических характеристик – сила линии – выражается через три параметра Ω_k следующим образом

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left\langle 4f^N_{\alpha J} \| U^k \| 4f^N_{\alpha' J'} \right\rangle^2. \quad (1)$$

Предполагается, что приведенные матричные элементы

$$\langle 4 f^N \alpha J \| U^k \| 4 f^N \alpha' J' \rangle$$

являются хорошо определенными. Таким образом, необходимо определить оптимальные значения и погрешности только параметров Ω_k . Уравнения (1) относительно Ω_k линейные и согласно обычному методу наименьших квадратов [1] для Ω_k^{opt} получаем

$$\begin{aligned} \Omega_2^{opt} &= (-B_1 A_{23}^2 + B_1 A_{22} A_{33} + A_{12} A_{23} B_3 - A_{12} B_2 A_{33} - A_{13} A_{22} B_3 + A_{13} A_{23} B_2) / \Delta, \\ \Omega_4^{opt} &= (-A_{11} A_{23} B_3 + A_{11} B_2 A_{33} - B_2 A_{13}^2 + A_{23} A_{13} B_1 + A_{13} A_{12} B_3 - A_{12} B_1 A_{33}) / \Delta, \\ \Omega_6^{opt} &= (A_{11} A_{22} B_3 + A_{13} A_{12} B_2 - A_{22} A_{13} B_1 - A_{11} A_{23} B_2 - A_{12}^2 B_3 + A_{23} A_{12} B_1) / \Delta \end{aligned} \quad (2)$$

и $\delta\Omega_k$

$$\begin{aligned} \delta\Omega_2 &= 0,67 \sigma_{эксп} [A_{11} (A_{22} A_{33} - A_{23}^2)^2 + A_{22} (A_{13} A_{23} - A_{12} A_{33})^2 + \\ &\quad + A_{33} (A_{13} A_{23} - A_{12} A_{33})^2]^{1/2} / \Delta, \\ \delta\Omega_4 &= 0,67 \sigma_{эксп} [A_{11} (A_{23} A_{13} - A_{12} A_{33})^2 + A_{22} (A_{11} A_{33} - A_{13}^2)^2 + \\ &\quad + A_{33} (A_{13} A_{12} - A_{11} A_{23})^2]^{1/2} / \Delta, \\ \delta\Omega_6 &= 0,67 \sigma_{эксп} [A_{11} (A_{23} A_{12} - A_{22} A_{13})^2 + A_{22} (A_{13} A_{12} - A_{11} A_{23})^2 + \\ &\quad + A_{33} (A_{11} A_{22} - A_{12}^2)^2]^{1/2} / \Delta, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} A_{11} &= \sum_J \langle 4 f^N \alpha J \| U^2 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^4, \\ A_{22} &= \sum_J \langle 4 f^N \alpha J \| U^4 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^4, \\ A_{33} &= \sum_J \langle 4 f^N \alpha J \| U^6 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^4, \\ A_{12} &= A_{21} = \sum_J \langle 4 f^N \alpha J \| U^2 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^2 \langle 4 f^N \alpha J \| U^4 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^2, \\ A_{13} &= A_{31} = \sum_J \langle 4 f^N \alpha J \| U^2 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^2 \langle 4 f^N \alpha J \| U^6 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^2, \\ A_{23} &= A_{32} = \sum_J \langle 4 f^N \alpha J \| U^4 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^2 \langle 4 f^N \alpha J \| U^6 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^2, \\ B_1 &= \sum_J S_{JJ}^{эксп} \langle 4 f^N \alpha J \| U^2 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^2, \\ B_2 &= \sum_J S_{JJ}^{эксп} \langle 4 f^N \alpha J \| U^4 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^2, \\ B_3 &= \sum_J S_{JJ}^{эксп} \langle 4 f^N \alpha J \| U^6 \| 4 f^N \alpha' J' \rangle^2, \\ \Delta &= -A_{11} A_{23}^2 + A_{11} A_{22} A_{33} - A_{22} A_{13}^2 - A_{33} A_{12}^2 + 2 A_{23} A_{12} A_{13}. \end{aligned}$$

Для тестирования был выбран ион Pr^{3+} в кристалле $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$, для которого в работе [3] приведены достаточно подробные экспериментальные данные и выполнен детальный теоретический анализ на основе формулы (1).

Таблица

Параметры Ω_k и погрешности $\delta\Omega_k$,
вычисленные различными способами

Параметры и погрешности	По формулам (2),(3)	Из работы [3]	По новому алгоритму
Ω_2	0,54	0,27	0,39
Ω_4	4,06	4,04	4,35
Ω_6	2,35	2,74	2,08
$\delta\Omega_2$	5,77	4,14	4,13
$\delta\Omega_4$	4,82	4,26	3,36
$\delta\Omega_6$	1,76	1,58	1,75
σ	0,76	0,79	0,75

В таблице приведены параметры интенсивности Ω_k и их погрешности, вычисленные по формулам (2), (3) и новому алгоритму. В этой же таблице собраны результаты расчетов из работы [1]. Детальный анализ таблицы показывает, что между величинами, определенными различными способами, существует хорошая корреляция. Это подтверждает работоспособность предлагаемого алгоритма определения параметров и их погрешности. Преимущества предлагаемого алгоритма особенно ярко проявляются в случаях, когда для обработки экспериментальных данных применяется более сложная формула, чем (1). Так, например, в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия сила линии электрических дипольных переходов зависит от энергии мультиплетов [4] и содержит три дополнительных параметра

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k (1 + 2R_k (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)) \left(4f^N \alpha_J \|U^k\| 4f^N \alpha_{J'} \right)^2, \quad (4)$$

где $E_J, E_{J'}$ – энергии начального и конечного мультиплетов, E_f^0 – энергия центра тяжести $4f^N$ конфигурации.

В этом случае применение стандартного метода наименьших квадратов [2] для определения параметров Ω_k , R_k и их погрешностей встречает серьезные затруднения. В то время, как применение предлагаемого алгоритма для этих целей не приводит к заметному увеличению трудоемкости вычислений и в результате мы получаем

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= 3,27 & R_2 &= -0,04 \\ \Omega_4 &= 2,99 & R_4 &= 0,31 \\ \Omega_6 &= 12,99 & R_6 &= 0,34 \\ \delta\Omega_2 &= 0,52 & \delta R_2 &= 0,07 \\ \delta\Omega_4 &= 0,81 & \delta R_4 &= 0,07 \\ \delta\Omega_6 &= 0,913 & \delta R_6 &= 0,01 \\ \sigma &= 0,21 \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно (5), погрешности параметров $\delta\Omega_k$ получились значительно меньше, чем в таблице. Этот факт однозначно свидетельствует в пользу большей адекватности формулы (4) экспериментальным данным, чем формула (1). Таким образом, предлагаемый алгоритм определения погрешности параметров удобен при компьютерной обработке экспериментальных данных и может найти широкое применение при расчетах интенсивностных характеристик поглощения и люминесценции лазерных кристаллов.

Следует заметить, что разработанный алгоритм особенно полезен для определения погрешности параметров кристаллического поля. Дело в том, что параметры кристаллического поля задают не сами значения энергии, а лишь матричные элементы гамильтониана. Затем значение энергии и энергетический спектр получают в результате диагонализации этой матрицы. При этом порядок матрицы может быть очень большим, что исключает аналитические методы диагонализации. Именно при этой сложной взаимосвязи между вычисляемыми параметрами и экспериментально заданными величинами особенно плодотворно применение предложенного алгоритма определения погрешностей.

Работа выполнена при частичной поддержке межвузовской программы "Фундаментальные основы новых лазерных систем и технологий".

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тейлор Дж.* Введение в теорию ошибок. М., 1985. - 272 с.
2. *Judd B.R.* Phys. Rev., 1962. V. 127. P. 750.
3. *Malinowski M., Wolski R., Wolinski W.* J. Lumin., 1986. V. 35. P. 1.
4. *Kornienko A.A., Kaminskii A.A., Dunina E.B.* Phys. Stat. Sol (b), 1990. V. 157. P. 267.

S U M M A R Y

The algorithm for the definition of parameter errors is suggested. The algorithm is convenient in computer calculations of the error of parameters assigning physical magnitudes by the nonlinear and matrix equations. The testing of new algorithm is fulfilled on an example of calculation of the error of intensity parameters for laser crystals. The offered algorithm can be used for calculation of an error of other physical magnitudes, for example, the crystal field parameters.