

П. КАСК, Т. СООВИК

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НАИБОЛЬШЕГО ПРАВДОПОДОБИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Описывается обработка кривых затухания люминесценции, измеренных методом счета фотонов на многоканальном временном анализаторе. Рассматриваются методика внесения поправок на мертвое время установки и методика определения параметров затухания в некоторых приближениях метода максимального правдоподобия.

В последнее десятилетие для исследования кинетики люминесценции все более широкое применение находит метод счета фотонов [1, 2]. Суть метода заключается в следующем. После импульсного возбуждения объекта исследования моменты регистрации отдельных фотонов люминесценции фиксируются многоканальным временным анализатором. Многократное повторение циклов измерения (10^5 — 10^7 раз) позволяет получать результаты с достаточной статистической точностью. Однако зарегистрированное таким образом распределение люминесцентных фотонов во времени описывает временной ход интенсивности люминесценции искаженно из-за просчетов, обусловленных мертвым временем многоканального анализатора.

В настоящей работе поставлены две задачи.

Во-первых, получение формул для внесения поправок на мертвое время регистрирующей установки при условии, что длительность послесвечения люминесценции больше мертвого времени.

Во-вторых, разработка методики определения параметров затухания люминесценции с максимальной точностью, обеспечиваемой экспериментальными данными. Рассматриваются случаи, когда затухание описывается одной или несколькими экспоненциальными функциями.

Большой объем вычислительной работы и реализация той степени точности, достичь которой позволяет метод счета фотонов, требуют для обработки данных применять ЭВМ.

Введение поправок на мертвое время. В литературе методика рассмотрена для случая, когда мертвое время установки много больше длительности послесвечения — тогда за каждый цикл измерения можно зарегистрировать не более одного фотона [2-4]. В нашем случае за каждый цикл в принципе можно зарегистрировать более одного фотона, что требует и других формул внесения поправок.

Изменение интенсивности возбуждения по циклам затрудняет определение поправки. Обычно этим изменением пренебрегают и для получения высокой точности измерения ограничивают интенсивность люминесценции: в течение мертвого времени h в среднем детектируется $\bar{n}_h \leq 0,05$ фотона [2] (следует отметить, что при идеальной обработке информация о данной точке кривой затухания накапливается с макси-

мальной скоростью, если в предшествующем интервале времени h средняя интенсивность $\bar{n}_h = 0,5$). Если дополнительно предположить, что по ширине временного канала анализатора T интенсивность люминесценции существенно не меняется, с помощью статистики независимых частиц можно получить формулу внесения поправок, удобную для использования:

$$\left. \begin{aligned} R_i &= N_i \left/ \left[1 - \frac{1}{N} \left(\frac{1}{2} N_{i-h/T} + \sum_{i-h/T+1}^{i-1} N_j + \frac{1}{2} N_i \right) \right] \right., & \text{если } T \leq h, \\ R_i &= N_i \left/ \left(1 - \frac{N_i h}{NT} \right) \right., & \text{если } T > h, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где N_i — число зарегистрированных в i -м канале импульсов, R_i — наиболее вероятное число детектированных в i -м канале импульсов, N — число циклов измерения.

Определение параметров затухания. При малой интенсивности люминесценции ($\bar{n}_h \leq 0,05$) поправки на мертвое время установки малы. Поэтому флюктуации R_i (т. е. отклонения от ожидаемого значения) практически совпадают с флюктуациями действительно детектированных в i -м канале импульсов. Следовательно, в последующих расчетах R_i можно принять за действительное число детектированных в i -м канале импульсов (вместо наиболее вероятного).

Вероятность детектирования в i -м канале ($i = 1, \dots, s$) R_i импульсов при суммарной по циклам интенсивности люминесценции $F(t)$ и среднем числе темновых импульсов \bar{f} в хорошем приближении дается произведением распределений Пуассона [3]:

$$p(\{R_i\}; F(t), \bar{f}) = \prod_{i=1}^s \frac{\bar{R}_i^{R_i}}{R_i!} \exp(-\bar{R}_i), \quad (2)$$

где

$$\bar{R}_i = \int_{(i)} F(t) dt + \bar{f}. \quad (3)$$

Выражение (2) описывает статистические отклонения измеренной кривой затухания от действительной. Предполагая, что затухание описывается экспоненциальной функцией или суммой нескольких экспоненциальных функций

$$F(t) = \sum_{i=1}^m A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad m = 1, 2, \dots, \quad (4)$$

к выражению (2) можно применить принцип максимального правдоподобия и получить наилучший метод для определения параметров затухания (метод с минимальной дисперсией [5]). Однако в общем случае такой метод приводит к сложным вычислениям и на практике разумнее применять некоторые приближения. Рассмотрим два частных случая.

1. Если фон невелик

$$\bar{f} \ll \bar{n}_i, \quad (5)$$

где $n_i = R_i - \bar{f}$, то флюктуации фона малы по сравнению с флюктуациями числа люминесцентных фотонов. Поэтому n_i можно принять за действительное число детектированных люминесцентных фотонов и

$$p(\{n_i\}; F(t)) \sim \prod_{i=1}^s \frac{\bar{n}_i^{n_i}}{n_i!} \exp(-\bar{n}_i), \quad (2')$$

где

$$\bar{n}_i = \int_{(i)} F(t) dt. \quad (3')$$

В случае экспоненциального затухания люминесценции ($m = 1$) условие максимума обратной вероятности

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \ln p}{\partial \tau} &= 0, \\ \frac{\partial \ln p}{\partial A} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

дает из выражения (2) несложную систему уравнений для τ и A :

$$\left. \begin{aligned} - \left[1 - \exp\left(-\frac{sT}{\tau}\right) \right] \tau + \sum_{i=1}^s \frac{n_i}{A} &= 0, \\ A\tau^2 \left[1 - \left(1 + \frac{sT}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{sT}{\tau}\right) \right] + \\ + \sum_{i=1}^s n_i \left\{ -\tau + \frac{T \left[i - (i-1) \exp\left(\frac{T}{\tau}\right) \right]}{\exp\left(\frac{T}{\tau}\right) - 1} \right\} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Решение этой системы уравнений и определяет время затухания τ .

В случае метода наибольшего правдоподобия дисперсия времени затухания χ_{τ}^2 выражается в виде [5]

$$\chi_{\tau}^2 = \frac{Q_{11}}{Q_{11}Q_{22} - Q_{12}^2}, \quad (8)$$

где

$$\left. \begin{aligned} Q_{11} &= - \left\langle \frac{\partial^2 \ln p}{\partial A^2} \right\rangle; \\ Q_{12} &= - \left\langle \frac{\partial^2 \ln p}{\partial A \partial \tau} \right\rangle; \\ Q_{22} &= - \left\langle \frac{\partial^2 \ln p}{\partial \tau^2} \right\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Если p — произведение распределений Пуассона (2'), формуле (8) можно придать следующий вид:

$$\chi_{\tau}^2 = \frac{1}{\sum_i n_i} \frac{q_{11}}{q_{11}q_{22} - q_{12}^2}, \quad (8')$$

где

$$\left. \begin{aligned} q_{11} &= Q_{11} \cdot \sum_i n_i, \\ q_{12} &= Q_{12}, \\ q_{22} &= Q_{22} / \sum_i n_i. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Параметры q_{hj} не зависят от чисел зарегистрированных фотонов n_i .
Выражение

$$\frac{q_{11}}{q_{11}q_{22} - q_{12}^2} \equiv \Delta \quad (11)$$

представляет собой сложную функцию времени затухания τ , диапазона времени Θ , в течение которого прослеживается затухание, и ширины временного канала анализатора T . Если $T < \tau$, то зависимость Δ от T слабая и ею можно пренебречь. В этом случае зависимость Δ от диапазона Θ , полученная расчетом на ЭВМ, изображена на рис. 1. Средне-квадратичная ошибка определения времени затухания κ_τ , обусловленная флюктуациями числа световых квантов, выражается в виде

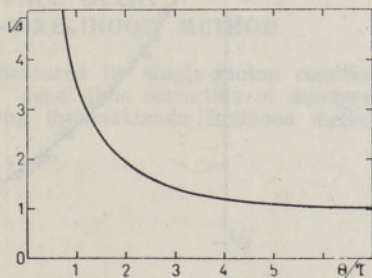


Рис. 1. График для определения погрешности времени затухания в зависимости от диапазона времени Θ , в течение которого прослежено затухание.

$$\kappa_\tau = \sqrt{\frac{\Delta}{\sum n_i}} \quad (8'')$$

2. Если

$$R_i \gg 1 \quad (12)$$

(это всегда выполняется при $f \gg 1$), то распределение Пуассона приближается к распределению Гаусса. В хорошем приближении

$$p(\{R_i\}; F(t), f) = \prod_{i=1}^s \frac{1}{\bar{R}_i \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(R_i - \bar{R}_i)^2}{2\bar{R}_i}\right] \quad (2'')$$

При гауссовом распределении метод максимального правдоподобия применим лишь тогда, когда ширина распределения не меняется с изменением параметров. При обратном предположении ожидаемое значение измеряемой величины не совпадает с действительным значением определяемой величины (в этом можно убедиться, например, в тривиальном одномерном случае). У нас ширина распределения, хотя и слабо, зависит от параметров аппроксимационной кривой $\{A_i, \tau_i, f\} \equiv \{x_j\}$. Поэтому соблюдая условие максимума обратной вероятности

$$\frac{\partial \ln p}{\partial x_j} = 0, \quad j=1, \dots, 2m+1, \quad (6')$$

мы считаем ширину распределения фиксированной (т. е. знаменатели дробей в формуле (2'') постоянными) и непосредственно получаем уравнение метода наименьших взвешенных квадратов

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\sum_{i=1}^s \frac{(R_i - \bar{R}_i)^2}{\sigma_i} \right] = 0, \quad j=1, \dots, 2m+1, \quad (13)$$

где $\sigma_i = \bar{R}_i$ при дифференцировании считается постоянным.

Хороший ход вычисления при использовании метода наименьших взвешенных квадратов для аппроксимации суммой экспоненциальных

функций описывается в [6], причем в состав аппроксимационной кривой легко включается и постоянная (фон).

Отметим, что уравнения (7) или (13) определяют параметры затухания достаточно хорошо и в тех случаях, когда условия (5) или (12) не выполняются.

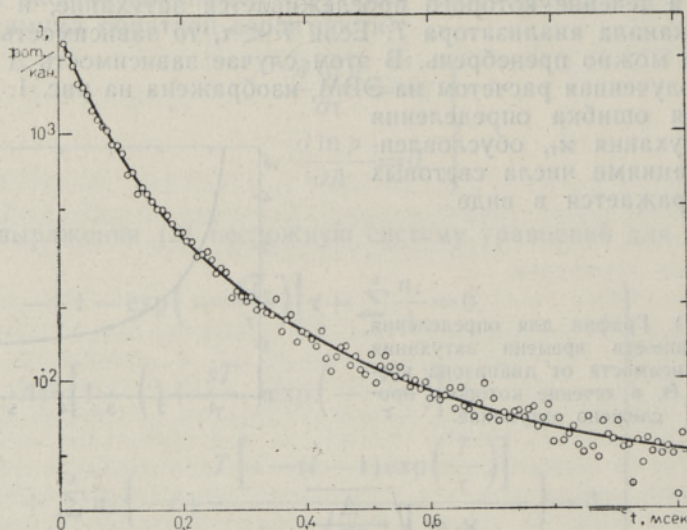


Рис. 2. Пример измеренной кривой затухания люминесценции и аппроксимационной кривой.

В качестве примера на рис. 2 построены кривая затухания люминесценции $V_k + e$ -центров в кристалле КВг при $T = 2,41^\circ\text{K}$ (время накопления импульсов — 3 мин) и аппроксимационная кривая (сумма двух экспоненциальных функций плюс фон), вычисленная на ЭВМ «Наири-2»:

$$T = 8 \text{ мсек};$$

$$A_1 = 1670 \frac{1}{\text{канал}}, \quad \tau_1 = 63,8 \pm 1,5 \text{ мсек};$$

$$A_2 = 560 \frac{1}{\text{канал}}, \quad \tau_2 = 238 \pm 20 \text{ мсек};$$

$$f = 43,3 \frac{1}{\text{канал}}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Bollinger L. M., Thomas G. E., Rev. Scient. Instrum., **32**, 1044 (1961).
2. Binkert Th., Tschanz H. P., Zinsli P. E., J. Luminescence, **5**, 187 (1972).
3. Coates P. V., J. Phys., **E1**, 878 (1968).
4. Davis C. S., King T. A., J. Phys., **A3**, 101 (1970).
5. Яноши Л., Теория и практика обработки результатов измерений, М., 1968.
6. Higbie J., Nucl. Instr. Methods, **105**, 279 (1972).

P. KASK, T. SOOVIK

MAKSIMAALSE TÕEPÄRASUSE MEETODI KASUTAMINE LUMINESTSENTSI KUSTUMISPARAMEETRITE MÄÄRAMISEL

Kirjeldatakse paljukanalilise aeganalüsaatori abil footonite loendamise meetodil mõõdetud luminestsentsi kustumiskõverate töötlemist. Vaadeldakse «surnud» aja järgi paranduste sisseviimise meetodikat ning luminestsentsi kustumisparameetrite leidmist maksimaalse tõepärasuse meetodi mõningates lähendustes.

P. KASK, T. SOOVIK

EVALUATION OF LUMINESCENCE DECAY PARAMETERS USING THE MAXIMUM-LIKELIHOOD METHOD

The treatment of luminescence decay curves, measured by single-photon counting on the multichannel time analyser, is described. The "dead"-time correction of measured curves and the evaluation of decay parameters, using the maximum-likelihood method in some approximations, are discussed.