

Чистофорова Наталья Васильевна,
к.т.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: ryabinak@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕКОМПОЗИЦИИ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Chistoforova N.V.

MODELING OF DECOMPOSITION OF LUMINESCENCE SPECTRA OF CATALYSTS

Аннотация. Во многих катализаторах спектральный состав света, испускаемого центрами люминесценции, полностью определяется их строением. Спектр люминесценции катализатора в этом случае представляет суперпозицию спектров центров люминесценции содержащихся в нем веществ.

Ключевые слова: катализаторы, модель декомпозиции спектров, лазерно-люминесцентная характеристика, суперпозиция спектров.

Abstract. In many catalysts, the spectral composition of the light emitted by the luminescence centers is completely determined by their structure. The luminescence spectrum of the catalyst in this case is a superposition of the spectra of the luminescence centers of the substances contained in it.

Keyword: catalysts, spectral decomposition model, laser-luminescent characteristics, spectral superposition.

При изучении люминесценции различных веществ требуется анализировать сложную структуру спектра излучения. Люминесценция веществ обусловлена излучением, сопровождающим электронные переходы в примесных ионах металлов и собственных дефектах решетки. Следовательно, люминесценция является структурно-чувствительным явлением, которое отражает энергетическое взаимодействие микродефектов, в том числе поверхностных, со структурой вещества и может быть информативным при изучении сорбционных и каталитических свойств катализаторов. Во многих катализаторах спектральный состав света, испускаемого центрами люминесценции, полностью определяется их строением. Спектр люминесценции катализатора в этом случае представляет суперпозицию спектров центров люминесценции содержащихся в нем веществ. Для распознавания природы центров люминесценции и выяснения механизма передачи энергии возбуждения в исследуемых образцах возникает необходимость разложения спектра на отдельные элементарные контуры, каждый из которых может быть связан с отдельными излучающими центрами (ионами, дефектами решетки).

Автором разработана программа декомпозиции спектров люминесценции на элементарные контуры, описываемыми кривыми Гаусса. Аппроксимация экспериментальных данных полимодальной гауссиадой производится методом наименьших квадратов:

$$\sum_i (y_i^{\text{эксп}} - \sum_j y_{ij}^{\text{расч}})^2 \rightarrow \min,$$

где $y_i^{\text{эксп}}$ - экспериментальные данные ($i = \overline{1, n}$); $y_{ij}^{\text{расч}}$ - расчетные данные ($j = \overline{1, k}$, k - количество пиков).

$$y_{ij}^{\text{расч}} = A_j \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_j} \exp \left[-\frac{(x_i - \bar{x}_j)^2}{2\sigma_j^2} \right];$$

где A_j - высота j -го пика; σ_j - ширина j -го пика; \bar{x}_j - центр j -го пика.

Исходные данные могут быть представлены в бинарном формате (выходной формат аналогово-цифрового преобразователя – АЦП) и формате ASCII (выходной формат оцифровывателя отсканированных спектров). Программа позволяет:

- конвертировать данные из длины волны излучения (нм) в энергию фотонов $E(\text{эВ})$ и обратно;
- исключать ложные пики;
- сглаживать неровные данные (удаление шумов);
- удалять дрейф нулевой линии;
- производить ручную предварительную декомпозицию спектра (установка числа пиков и их начальных параметров – положение пиков, их высота и ширина) в интерактивном визуальном режиме;
- автоматизированно уточнять параметры элементарных пиков суммарной полимодальной гауссиады методом наименьших квадратов;
- выводить на экран графические и цифровые результаты;
- формировать отчет с результатами статистической обработки по критерию хи-квадрат с разными доверительными вероятностями.

С помощью разработанной программы была выполнена декомпозиция лазерно-люминесцентных характеристик образцов катализаторов (ГРБ) с различными носителями: 290 (цеолит, SiO_2), 292 (цеолит, Al_2O_3 , прокален в потоке азота), 215 (цеолит-морденит, Al_2O_3), 284 (в цеолите $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$), 209 (в цеолите $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 53$), 227 (НЦВМ-583, Al_2O_3), ЦКР-74 (ЦВМ, Al_2O_3) [1].

Результаты расчетов приведены в таблице 1. Наиболее интенсивное свечение характерно для образцов 284 и 299. Как видно из таблицы, суммарное среднеквадратическое отклонение не превышает 100.

На рисунке 1 (а, б) представлены разложения спектров катализаторов ГРБ-290 и ГРБ-292. Цифрами пронумерованы пики. Расчетная полимодальная гауссиада (кривая Р) незначительно отличается от экспериментальной кривой (кривая Э), что также свидетельствует об адекватности предложенной модели декомпозиции спектра люминесценции.

Таблица 1

Результаты расчетов декомпозиции лазерно-люминесцентных характеристик катализаторов

Катализатор	№ пика	Интенсивность люминесценции J,(отн. ед)	Центр (Эв)	Ширина (Эв)	Полуширина (Эв)	Площадь (отн. ед)	Сумма квадратов отклонений	90% довер.интервал
ГРБ-290	1	1,74	1,57	0,91	0,36	4,35	11,63	0,728
	2	20,41	2,62	2,27	0,89	51,15		
	3	12,60	3,11	1,31	0,515	31,58		
	4	9,11	3,38	0,67	0,26	22,83		
ГРБ-292	1	39,96	2,47	3,11	1,22	100,16	63,23	1,765
	2	19,54	3,11	1,52	0,60	48,97		
	3	16,63	3,42	0,75	0,30	41,69		
ГРБ-215М	1	11,26	1,67	0,59	0,23	28,22	6,22	0,823
	2	1,03	2,04	0,42	0,17	2,58		
	3	7,3	2,61	3,19	1,25	1,83		
	4	3,76	3,23	1,45	0,57	9,41		
ГРБ-227	1	8,76	1,67	0,61	0,24	21,95	2,3	0,336
	2	2,43	2,04	0,31	0,12	6,10		
	3	5,53	2,66	2,79	1,09	13,86		
	4	3,91	3,21	1,49	0,58	9,80		
ГРБ-284	1	12,4	2,33	0,28	0,40	3,12	100,3	1,494
	2	231,0	2,39	2,15	0,84	57,86		
	3	240,0	2,96	2,26	0,89	60,06		
ГРБ-299	1	22,8	1,56	0,65	0,26	5,72	34,28	1,292
	2	268,4	2,6	2,62	1,03	67,28		
	3	133,0	3,22	1,29	0,51	33,27		
ЦКР-74	1	22,9	1,68	0,64	0,25	57,3	13,22	0,795
	2	7,26	2,54	2,86	1,12	1,82		
	3	7,59	3,15	1,58	0,62	19,03		

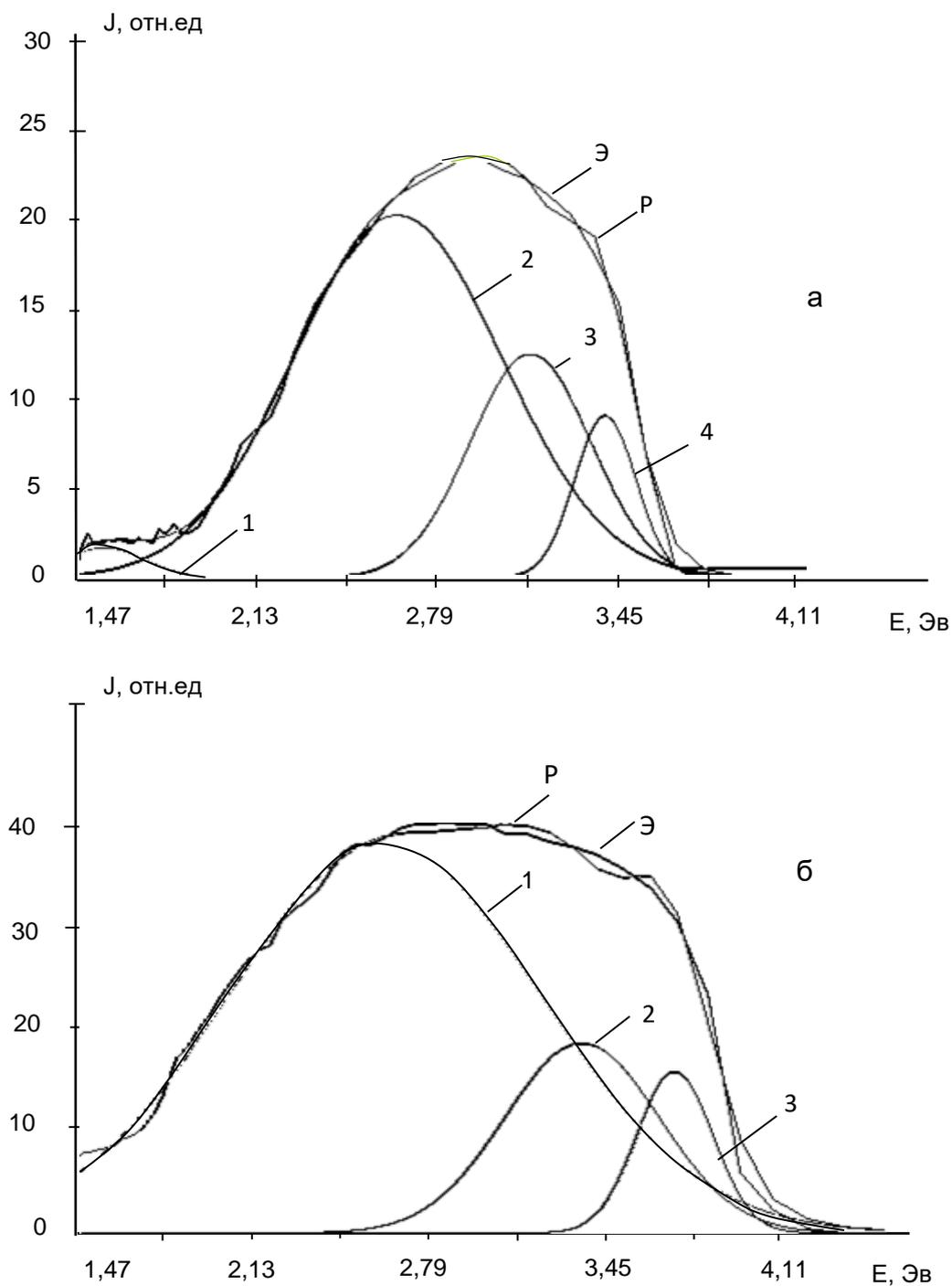


Рисунок 1 – Декомпозиция спектров катализаторов ГРБ-290 (а), ГРБ-292 (б).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Яровой П.Н.** Люминесценция катализаторов при лазерном возбуждении / Яровой П.Н., Овчинникова О.В., Скорникова С.А., Чистофорова Н.В. // Ангарск: АГТА, 2003.