

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА
«Применение тцаллиана для описания
спектров электронного парамагнитного резонанса»

Выполнил студент IV курса
Менделевич Лев Владиславович

Научный руководитель:
профессор
Кокшаров Юрий Алексеевич

Москва - 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Литературный обзор	5
1.1 Общие сведения о методе электронного парамагнитного резонанса ...	5
1.2 Основные виды формы синглетной спектральной линии ЭПР	7
1.3. Способы анализа формы синглетной линии ЭПР	11
1.4. Учет влияния амплитуды модуляции на спектр ЭПР	15
2. Методика	16
2.1. Экспериментальные измерения	16
2.2. Метод определения параметров тцаллиана по непосредственно измеряемым характеристикам экспериментального (симулированного) спектра	16
2.3. Программная реализация разработанного алгоритма и факторы, влияющие на точность определения параметров тцаллиана	20
3. Применение тцаллиана для описания формы симметричных симулированных и экспериментальных спектров ЭПР	26
3.1 Симулированные спектры ЭПР с заданной формой линии	26
3.1.1 “Зашумленные” тцаллианы	27
3.1.2. “ Спектры, полученные суммированием двух линий	30
3.2 Экспериментальные спектры ЭПР	31
3.2.1 Кристаллы ВДРА	31
3.2.2 Наноалмазы	32
3.3 Модуляционно-искаженные спектры ЭПР	33
3.3.1 Влияние модуляции магнитного поля на амплитуду и ширину линии ЭПР	33

3.3.2 Влияние модуляции магнитного поля на форму линии ЭПР....	34
3.3.3. Сравнение с экспериментом	36
4.Выводы	37
Список литературы	39

Введение

Форма спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) может дать важную информацию о свойствах резонансных центров. Форму симметричных синглетных спектров ЭПР принято описывать функциями Гаусса или Лорентца, соответствующих однородному или неоднородному типу уширения, соответственно. В чистом виде эти формы линий встречаются редко. Чаще регистрируются спектры, которые приходится описывать суперпозицией гауссианов, лорентцианов, а также их сверткой (фойгтиан). Некоторое время назад [Howarth, 2003] было предложено описывать спектры ЭПР функций Тцаллиса, включающей в себя как частные случаи гауссиан и лорентциан. Однако до сих пор такое описание не получило широкого распространения в литературе по ЭПР. В дипломной работе аналитически и с помощью численных расчетов исследована возможность использования функции Тцаллиса (тцаллина) для описания симулированных и экспериментальных спектров ЭПР

В работе получены аналитические формулы, позволяющие определить параметры расчетного тцаллиана на основе экспериментально определяемых характеристик параметров спектра ЭПР. Проверена точность разработанного метода на симулированных спектрах ЭПР, имитирующих условия реального эксперимента. Проанализировано влияние соотношения "сигнал\шум" на точность определения основных параметров тцаллиана. Разработанный метод был использован для проверки гипотез возникновения спектров ЭПР с формой линии, промежуточной между лорентцианом и гауссианом ($1 < q < 2$), а также суперлорентцианов ($q > 2$), где q – параметр функции Тцаллиса.

В работе экспериментально исследованы объекты (наноалмазы), для которых характерна форма линии в виде суперлорентциана.

Одной из особенностей метода ЭПР является использование амплитудной модуляции квазистационарного внешнего магнитного поля. При больших ам-

плитудах модуляции это приводит к искажению формы линии ЭПР, что необходимо учитывать при анализе экспериментальных спектров. В работе было выполнено компьютерное моделирование искажения формы тцаллиана с различными значениями параметра q ($1 < q < 3$) и проведено сравнение с модуляционно-искаженными экспериментальными спектрами кристаллов ВДРА (1,3-bisdiphenylene-2-phynylalyl) (фирма Sigma), содержащих стабильные свободные радикалы [Wertz, 1955].

1. Литературный обзор

1.1 Общие сведения о методе электронного парамагнитного резонанса

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) относится к группе магниторезонансных методов, к которой относят также спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР), мессбауэровскую (гамма-резонансную) спектроскопию и некоторые другие резонансные методики исследования электронного и ядерного строения вещества. Методом ЭПР можно исследовать валентное состояние атомов, особенности их локального окружения, динамику взаимодействия различных подсистем (спиновых, фононных), магнитные взаимодействия в парамагнетиках, в ферро- и антиферромагнетиках [Bertrand, 2020a; Кокшаров, 2013]. К достоинствам метода ЭПР относится высокая чувствительность, информативность, надежность оборудования и достоверность получаемых результатов. При помощи спектроскопии ЭМР могут исследоваться любые объекты, обладающие электронным магнитным дипольным моментом, в частности молекулы, радикалы, ионы, кластеры, наночастицы. Например, метод ЭПР широко применяется в биологии (метод спиновых меток), химии (радикальные реакции, фотохимия, катализ и др.) [Bertrand, 2020b].

В технике стационарной (continuous-wave) ЭПР-спектрометрии изменение мощности, поглощаемой в образце, регистрируется при постоянной частоте ν и

медленном (несколько минут на спектр) линейном изменении внешнего магнитного поля [Пул, 1970; Eaton, 2010]. Такой подход создает большие преимущества, так как в микроволновой области при изменении частоты трудно добиться высокой чувствительности. В спектрометрах ЭПР колебания СВЧ от клистрона (или диода Ганна) по волноводному тракту подаются в объёмный резонатор, помещенный между полюсами электромагнита, создающему внешнее поле H_0 . Прошедшие через резонатор электромагнитные волны попадают на кристаллический детектор, ток в котором зависит от поглощаемой в образце мощности СВЧ-поля. Для повышения чувствительности спектрометра поле H_0 модулируют с частотой ~ 100 кГц. Промодулированный сигнал усиливается, детектируется с помощью синхронного детектора, настроенного на частоту 100 кГц (это позволяет «отсекать» шумы с другими частотами), и подаётся на регистрирующее устройство. При этом записываемый сигнал имеет форму производной от кривой поглощения.

Фундаментальная причина возникновения явления ЭПР – расщепление внешним магнитным полем H_0 уровней энергии электронной системы (эффект Зеемана) и индуцирования СВЧ полем H_1 переходов между ними. Эти переходы возможны при совпадении энергии кванта $h\nu$ электромагнитного поля и энергии зеемановского расщепления, которое в простейшем случае двухуровневой системы имеет вид: $\Delta E = g\mu_B H_0$, где g – фактор спектроскопического расщепления, μ_B – магнетон Бора, h – постоянная Планка. Так как поглощение носит резонансный характер, то наблюдаемый эффект называется электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Теоретически условие резонанса $h\nu = g\mu_B H_0$ может быть реализовано для любых частот. Однако поскольку чувствительность спектрометра ЭПР возрастает приблизительно пропорционально квадрату частоты, выбирают наибольшие частоты из возможных. Ограничивающие частоту факторы - это, прежде

всего, размер образца (при частотах ~ 40 ГГц размер резонатора порядка миллиметра) и однородность магнитного поля (с обычными магнитами трудно получить достаточно однородное магнитное поле с напряженностью выше 25 кГс). Большая часть серийных спектрометров ЭПР работает на частоте около 9,5 ГГц («3-см» или X-диапазон).

Современные спектрометры ЭПР позволяют наблюдать электронный магнитный резонанс в веществах, которые содержат достаточное ($\geq 10^{11}$ на образец) количество постоянных магнитных диполей (центров ЭПР). Помимо ионов с частично заполненной электронной оболочкой, относящихся к переходным d и f элементам, центрами ЭПР являются точечные дефекты в кристаллах, примесные центры в полупроводниках, радиационные точечные дефекты, стабильные свободные радикалы, такие, например, как ДФПГ (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), BDPA (α,γ -bisdiphenylene- β -phenylallyl).

1.2 Основные виды формы синглетной спектральной линии ЭПР

Существует несколько форм спектральных линий. Лорентцева форма линии описывает поглощение энергии электромагнитной волны одиночным резонансным центром [Блюменфельд, 1962]. Если резонансных центров много, форма линии может усложниться. Но для одного центра естественна именно лорентцева форма. Лорентциан характеризуется тремя параметрами: x_r - резонансное поле, Γ - полуширина на половине высоты (для линии поглощения), Y_{\max} - высота. Уравнение лорентциана имеет вид [Пул, 1967, 436 с.]:

$$Y = Y_{\max} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (x - x_r)^2} \quad (1.1)$$

Первая производная лорентциана имеет вид:

$$Y' = -Y_{\max} \frac{2\Gamma^2(x - x_r)}{[\Gamma^2 + (x - x_r)^2]^2} \quad (1.2)$$

Экспериментальные линии ЭМР часто отличаются от теоретических. Из-за влияния на магнитные центры окружающих их атомов происходит уширение спектральной линии. Каждый резонансный центр в явлении ЭМР является носителем магнитного дипольного момента, который может изменяться за счет тепловых флуктуаций. Если все резонансные центры эквивалентны, дипольное поле одинаковым образом меняет их способность к поглощению, и, хотя и уширяет индивидуальную спектральную линию, но не меняет её резонансное поле. Линии от отдельных центров складываются так, что их максимумы совпадают. Форма суммарной линии в этом случае остаётся лорентцевой. Другой тип уширения наблюдается в случае, когда по каким-то причинам (обычно это связано с наличием дефектов) значения резонансных полей отдельных центров различаются. Тогда при сложении индивидуальных линий отдельных центров форма суммарной линии будет определяться их огибающей [Stoneham, 1969]. Часто эта огибающая имеет форму гауссиана. Гауссиан характеризуется теми же тремя значениями что и лорентциан [Пул, 1967, 436 с.]. Уравнение гауссиана имеет вид:

$$Y = Y_{\max} \exp\left[\frac{-(\ln 2)(x - x_r)^2}{\Gamma^2}\right] \quad (1.3)$$

Первая производная гауссиана имеет вид:

$$Y' = -Y_{\max} \frac{2(\ln 2)(x - x_r)}{\Gamma^2} \exp\left[\frac{-(\ln 2)(x - x_r)^2}{\Gamma^2}\right] \quad (1.4)$$

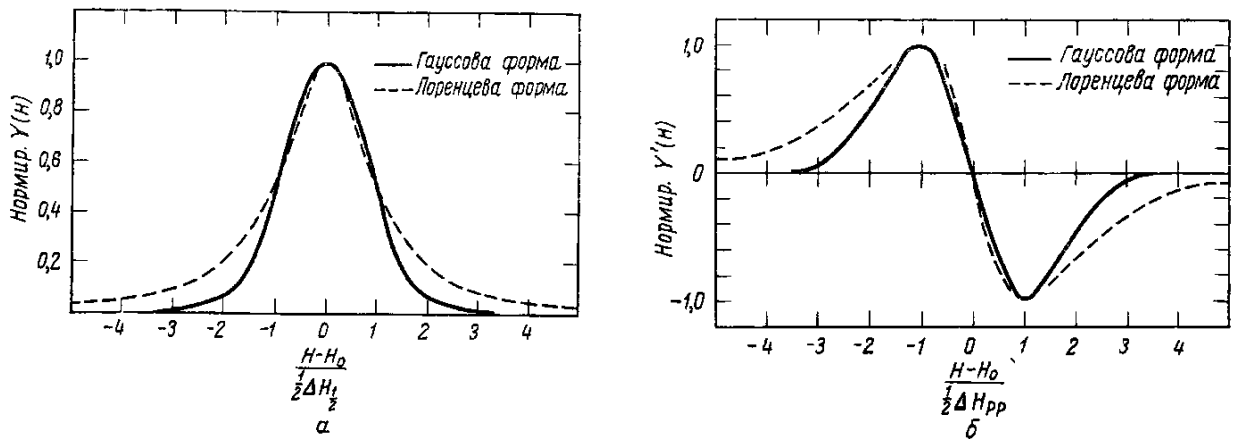


Рис.1.1 Внешнее различие лорентцевой и гауссовой линии, нормированных на максимум: а - лорентцева и гауссова линия с одинаковыми ширинами на полувысоте; б- первые производные лорентцевой и гауссовой линий с одинаковыми ширинами “от пика до пика”. H – изменяемое поле, H_0 - резонансное поле, $\frac{1}{2} \Delta H_{\frac{1}{2}}$ - полуширина на половине высоты.

Существует свертка лорентциана гауссианом – фойгтман [Пул, 1967, 444 с.]:

$$Y = \int_{-\infty}^{+\infty} h(B'-B_r)Y(B, B', \Gamma_L)dB' \quad (1.5)$$

$$h(B'-B_r) = \sqrt{\frac{\log 2}{\pi}} \frac{1}{\Gamma_G} \exp\left(-\frac{\log(2)(B'-B_r)^2}{\Gamma_G^2}\right) \quad (1.6)$$

$$Y(B, B', \Gamma_L) = \frac{2\pi b_0^2 M_0}{S} \frac{\Gamma_L}{\Gamma_L^2 + (B - B')^2} \quad (1.7)$$

Функция вида (1.5) называется сверткой. Лорентциан (1.7) центрирован в поле B' (т.е. это его резонансное поле). Функция (1.6) центрирована в B_r . Она уменьшает амплитуду лорентциана (1.7) по мере удаления от B_r , т.е. "сворачивает" его. Максимум огибающей расположен на B_r . Функция (1.6) - Гауссиан. Параметры Γ_L и Γ_G задают ширину лорентциана (1.7) и гауссиана (1.6), соответственно. В общем случае фойгтман (1.5) нельзя записать в виде аналитических

функций, т.е. для его расчёта приходится интегрировать. Если $\Gamma_L/\Gamma_G \rightarrow 0$, т.е. ширина отдельных лорентцианов становится много меньше ширины гауссиана, функция Фойгта стремится к гауссиану. Если $\Gamma_G/\Gamma_L \rightarrow 0$, т.е. ширина отдельных лорентцианов становится много больше ширины гауссиана, функция Фойгта стремится к лорентциану. То есть, лорентциан и гауссиан - предельные случаи фойггиана [Armstrong В. Н., 1967]. А фойггиан описывает форму линии, промежуточную между лорентцианом и гауссианом.

Спектральную линию не всегда удаётся аппроксимировать лорентцианом, гауссианом или фойггианом. Было предложено использовать функцию тцаллиан, названную в честь её первооткрывателя К. Тцаллиса. Функция Тцаллиса (тцаллиан) характеризуется кроме резонансного поля и ширины линии дополнительным параметром q , изменяя который можно плавно изменять форму линии. При $q \rightarrow 1$ тцаллиан переходит в гауссиан, при $q=2$ в лорентциан. Если $q > 2$ линия называется суперлорентцианом.

Уравнение тцаллиана имеет вид [Weil, 2007, 544 с.]:

$$Y = Y_{\max} \left[1 + (2^{q-1} - 1) \left(\frac{x - x_r}{\Gamma} \right)^2 \right]^{-1/(q-1)} \quad q \in (1, \infty) \quad (1.8)$$

Первая производная тцаллиана имеет вид:

$$Y' = -Y_{\max} \frac{2^{q-1} - 1}{q-1} \frac{2}{\Gamma^2} (x - x_r) \times \left[1 + (2^{q-1} - 1) \left(\frac{x - x_r}{\Gamma} \right)^2 \right]^{-q/(q-1)} \quad (1.9)$$

Тцаллиан имеет два предельных случая: при $q \rightarrow 1$ функция стремится к гауссиану, при $q \rightarrow 2$ функция стремится к лорентциану [Howarth, 2003]. Если $1 < q < 3$ функция (1.8) может быть нормирована и коэффициент Y_{\max} будет равен:

$$Y_{\max} = Y|_{x=x_r} = \frac{(2^{q-1} - 1)^{1/2}}{\Gamma \beta\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)} \quad (1.10)$$

где β - бета функция.

Если $q < 1$, то нормировочный интеграл существует, но соответствующая формула Y_{max} отличается от (1.10). Если $q > 3$, нормировочный интеграл расходится.

Лорентциан стремится к нулю значительно медленнее, чем гауссиан. Тцаллианы с $q > 2$ в этом медленном стремлении к нулю превосходят даже лорентциан. Спектральные линии, стремящиеся к нулю медленнее лорентциана называют "суперлорентциан". С помощью параметра q можно регулировать не только ширину спектральной линии, но и её форму.

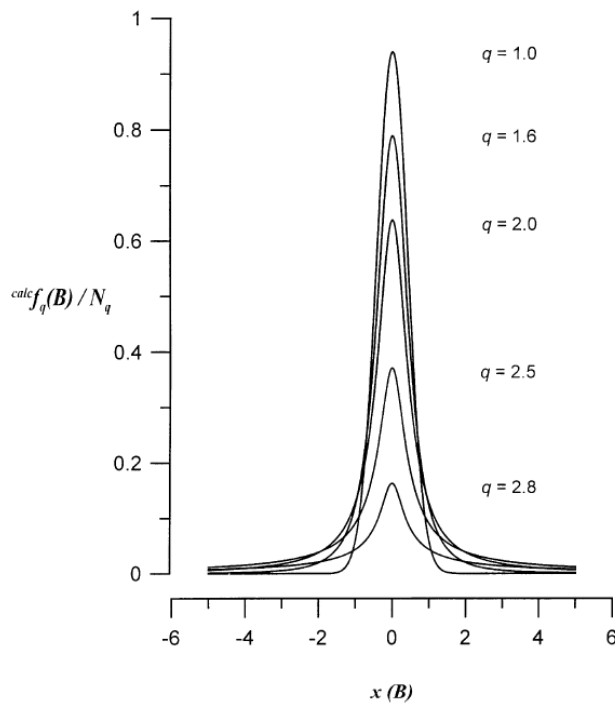


Рис.1.2 Пять нормализованных функций тцаллиса с одинаковой полушириной и с одинаковым резонансным полем B_r от аргумента $x = (B_r - B) / \Gamma$ для пяти параметров q . Γ - значение полуширины на полувысоте.

1.3. Способы анализа формы синглетной линии ЭПР

Наиболее общим методом определения параметров неизвестного спектра является метод наименьших квадратов. Задается пробный спектр с известными параметрами, которые в процессе счёта можно менять, и сравнивается с экспериментальными:

$$\min(\delta, a^{(1)}, a^{(2)}, \dots, a^{(p)}) = \int_{-\infty}^{\infty} [F_{\text{Э}}(H) - F_T(H)]^2 dH \quad (1.11)$$

Параметры теоретического (пробного) спектра меняются до тех пор, пока функция пробных параметров $\min(\delta, a^{(1)}, a^{(2)}, \dots, a^{(p)})$ не обратится в нуль и не достигнет минимально возможного значения. При всей идейной простоте метода практическая реализация вызывает значительные трудности. Для ускорения счета накладывают ограничения на число переменных, подлежащих определению, выбирают наиболее удобные методы поиска констант, используя различные приближения для расчета пробной функции и т.д.

Лимитирующим фактором метода наименьших квадратов является время расчета пробного спектра $F_{\text{Э}}(H)$ для заданного набора констант. С целью ускорения счёта может использоваться процедура поиска неизвестных констант, основанная на свойствах интеграла Фурье. Известно, что для широкого класса функций справедливо соотношение

$$\int_{-\infty}^{\infty} [F(H)]^2 dH = c \int_{-\infty}^{\infty} [G(t)]^2 dt \quad (1.12)$$

где c – численный коэффициент, зависящий от нормировки и размерности $G(t)$ и $F(H)$. Поэтому, как уже указывалось, извлечение констант из спектра может быть осуществлено как сравнением теоретического спектра $F_{\text{Т}}(H)$ с экспериментальным $F_{\text{Э}}(H)$, так и сравнением их интегралов Фурье $G(t)$. Можно ожидать, что последнее даст некоторое преимущество при анализе спектров [Жидомиров, 1975, 55 с.].

Широко распространённым методом является метод линейных анаморфоз, заключающийся в том, что спектральную линию спрямляют в некоторой специально системе координат. Линия Лорентца при известном положении центра H_0 спрямляется в координатах [Жидомиров, 1975, 185 с.]:

$$\sqrt{\frac{H_0 - H}{F'(H - H_0)}}, \quad (H - H_0)^2. \quad (1.13)$$

Тогда учитывая (1.2) и $Y_{\text{max}} = 1/(\pi\Gamma)$

$$y = \sqrt{\frac{H_0 - H}{F'(H - H_0)}} = \sqrt{\frac{\pi}{2\Gamma}} (\Gamma^2 + (H - H_0)^2) = a + b(H - H_0)^2 \quad (1.14)$$

Из тангенса наклона этой прямой можно найти Γ . Линию Гаусса можно аналогично спрямить в координатах

$$\ln |F'(H - H_0)|, \quad (H - H_0)^2. \quad (1.15)$$

Форму линии можно анализировать методом моментов [Жидомиров, 1975, 186 с.]. По определению, момент n -го порядка есть величина:

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} F(H)H^n dH \quad (1.16)$$

Нулевой момент соответствует площади под кривой поглощения:

$$M_0 = \int_{-\infty}^{\infty} H_0 F(H) dH = - \int_{-\infty}^{\infty} H F'(H) dH = S_0 \quad (1.17)$$

Все нечетные моменты для симметричной линии относительно центра линии тождественно равны нулю

$$M_{2n+1} = \int_{-\infty}^{\infty} H^{2n+1} F(H) dH = \int_0^{\infty} [H^{2n+1} F(H) + (-H)^{2n+1} F(-H)] dH = 0 \quad (1.18)$$

где $F(H) = F(-H)$.

Для определения формы линии можно использовать отношение четвертого момента ко второму. При обрезании крыльев линии, начиная с некоторой

величины H_0 , численная оценка интегралов типа $\int_{-\infty}^{\infty} F(H)H^n dH$ может быть про-

ведена как для линии Гаусса, так и для линии Лорентца. Для таких расчетов удоб-

нее измерять абсциссу кривой $F(H)$ в единицах $\Delta H_{1/2}$ и вводить безразмерный

параметр $y = 2H_0 / \Delta H_{1/2}$. Обработка экспериментальных данных

заключается при этом в вычислении интегралов, входящих в выражения для M_2

и M_4 , но уже не от $-\infty$ до $+\infty$, а от $-y$ до $+y$, причем y выбирают так, чтобы соот-

ветствующую точку на кривой поглощения можно было достаточно надежно измерить. Отношение найденных таким образом эффективных моментов будет функцией параметра y и обозначается символом $\alpha(y)$.

Рассчитано значение $\alpha(y)$ для функций Гаусса и Лорентца при $0 < y \leq 30$. С увеличением y значения $\alpha(y)$ для функций Гаусса и Лорентца все более и более различаются, что позволяет надежнее определить форму. Оптимальный результат получается при $y = 6 \div 12$, что соответствует расчету моментов линий в пределах $\pm H = \frac{1}{2} y \Delta H_{1/2}$ т.е. $H_0 = \pm(3 \div 6) \Delta H_{1/2}$. При меньших значениях y обрезаются крылья, содержащие информацию, и $\alpha(y)$ для функций Лорентца и Гаусса мало отличаются друг от друга. При $y > 12$ линия практически пишется в шумах, и чрезмерно возрастает ошибка в величине моментов за счет шума.

Таблица 1.1 Влияния пределов интегрирования на отношение четвертого и второго моментов [Жидомиров, 1975].

Зависимость M_4/M_2 от пределов интегрирования

y	$\alpha(y)$ для функции Лоренца	$\alpha(y)$ для функции Гаусса	y	$\alpha(y)$ для функции Лоренца	$\alpha(y)$ для функции Гаусса
6	1,38	1,25	12	1,54	1,28
8	1,44	1,26	14	1,58	1,29
9	1,410	1,27			

Метод линейных анаморфоз и метод моментов не очень удобны для анализа экспериментальной спектральной линии с формой тцаллиана. Первый метод требует для линейаризации знания двух параметров параметров (q и G), а не одного (G), как в случае лорентциана. Для лорентциана параметр G однозначно находится с помощью измерения ширины линии ΔV_{pp} (peak-to-peak). Для тцаллиана ширина линии зависит как от q , так и от G (табл.1.2).

Таблица 1.2 Взаимосвязь параметров тцаллиана, определяемых экспериментально (ΔB_{pp} , A_{pp}), и теоретических параметров (q , G)

$$\begin{aligned} \text{Ширина линии } \Delta B_{pp} \text{ (peak-to-peak)} & \quad \Delta B_{pp} = 2\Gamma \left(\frac{q-1}{q+1} \frac{1}{2^{q-1}-1} \right)^{1/2} \\ \text{Амплитуда линии } A_{pp} \text{ (peak-to-peak)} & \quad A_{pp} = \frac{2}{\Gamma} Y_{\max} \frac{2^{q-1}-1}{q-1} \Delta B_{pp} \left[1 + (2^{q-1}-1) \left(\frac{\Delta B_{pp}}{2\Gamma} \right)^2 \right]^{-q/(q-1)} \end{aligned}$$

Поэтому, измерив ширину линии, нельзя найти q , G . Метод моментов для тцаллиана имеет ограниченное применение, так как второй и четвёртый моменты перестают существовать при $q > 5/3$ и $q > 7/3$, соответственно [Howarth, 2003]. Поэтому в дипломной работе разработан оригинальный алгоритм (см. раздел 2.2.) нахождения теоретических параметров тцаллиана по измеренным экспериментальным характеристикам симметричной линии ЭПР.

1.4. Учет влияния амплитуды модуляции на спектр ЭПР

В ЭПР спектрометрах используется модуляция магнитного поля. На постоянное магнитное поле накладывается $H_0 + H_\delta$ накладывается переменное поле $1/2 H_m \sin \omega_m t$, происходит уширение линии ЭПР и увеличение амплитуды сигнала [Пул Ч, 1967]. H_0 – напряженность магнитного поля в центре развертки, H_δ – медленно изменяющееся магнитное поле, которое меняется в пределах $[H_0 - 1/2 \Delta H_0; H_0 + 1/2 \Delta H_0]$, где ΔH_0 - ширина развертки. Мгновенное напряжение магнитного поля H равно:

$$H = H_0 + H_\delta + H_{\text{mod}} = H_0 + H_\delta + \frac{1}{2} H_m \sin \omega_m t \quad (1.20)$$

Ряд Фурье для тцаллиана имеет вид:

$$Y(H) = Y_{\max} [a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n(\Gamma, H_{\delta}, H_m) \sin n\omega_m t] \quad (1.21)$$

Обозначим $\theta = \omega_m t$. Фурье – амплитуды a_1 записывается в виде интеграла:

$$a_1 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left(1 + (2^{q-1} - 1) \left[\frac{H_{\delta} + 1/2H_m \sin \theta}{\Gamma} \right]^2 \right)^{-1/(q-1)} \sin \theta d\theta \quad (1.22)$$

Первая гармоника является опорным сигналом синхронного детектора. В экспериментах ЭПР при детектировании на частоте ω_m записывается величина a_1 .

2. Методика

2.1. Экспериментальные измерения

Измерения спектров ЭПР проводились на спектрометре X-диапазона (рабочая частота 9.1 ГГц) Varian E-4 (США), обеспечивающим чувствительность не хуже 1013 спин/образец при соотношении сигнал/шум 60:1. диапазон развертки магнитного поля от 1 до 6000 Э [“E-4 EPR spectrometer system”, technical manual]. Сигнал ЭПР записывался в виде производной dW/dH_0 микроволнового поглощения W по квазистационарному внешнему магнитному полю H_0 . Спектрометр ЭПР снабжен средствами компьютерной обработки результатов измерений, обеспечивающими запись спектров со следующими параметрами: чувствительность АЦП для регистрации сигнала ЭПР не хуже 2 мВ/бит, количество точек на один спектр не менее 104.

2.2. Метод определения параметров тцаллиана по непосредственно измеряемым характеристикам экспериментального (симулированного) спектра

Универсальным методом определения параметров тцаллиана при симуляции экспериментального спектра является метод минимизации суммы квадратов от-

клонения теоретической и экспериментальной в точках, задаваемых дискретными значениями магнитного поля компьютеризированного спектрометра ЭПР. Далее этот метод будем называть для краткости «методом наименьших квадратов» (МНК). При небольшом числе варьируемых параметров этот метод даёт быстрое схождение, и, при правильном выборе начальных условий, является надежным. Однако, если начальные параметры выбраны неверно, то есть риск попасть в локальный минимум, не совпадающий с абсолютным минимумом. Кроме того, если минимизируемая функция слабо зависит от варьируемых параметров (т.е. абсолютный минимум - широкий), то учитывая приближенный характер вычислений, точность определения параметров может оказаться невысокой.

Например, в [Howarth, 2003] был рассмотрен метод наименьших квадратов для экспериментального спектра Gd^{3+} , представляющего собой семь отдельных линий тонкой структуры. Наименьшая квадратичная относительная ошибка при анализе формы линий методом МНК достигалась при $q = 2.3$. Однако, осталось неясным, с чем связано полученное значение $q > 2$: с ошибкой метода МНК или с природой резонансной линии.

Поэтому в дипломной работе был разработан альтернативный методу МНК способ определения параметров симулирующего тцаллиана. При анализе формы линии экспериментальных спектров в работе использовались оба метода. Если результаты обоих методов совпадали, они признавались надежными.

Компьютерная программа, использующая метод МНК, для симуляции экспериментального спектра ЭПР функцией произвольной формы описана в [Кокшаров, 2013].

Цель оригинального метода - используя непосредственно измеряемые параметры экспериментального спектра ЭПР A_{pp} , ΔB_{pp} , B_0 , B_1 (см. рис.2.1) а также характеристики, получаемые при интегрировании экспериментального спектра, определить параметры тцаллиана, описывающего этот спектр.

Запишем основные формулы для функции Тцаллиса Y и её производных. С учетом особенностей спектроскопии ЭПР удобно в качестве аргумента использовать величину внешнего магнитного поля B .

$$Y = Y_{\max} (1 + bx^2)^a \quad (2.1)$$

где

$$a = -\frac{1}{(q-1)} \quad (2.2)$$

$$x = \frac{(B - B_0)}{G} \quad (2.3)$$

$$b = 2^{q-1} - 1 \quad (2.4)$$

Величины B_0 , q , G являются параметрами тцаллиана [Howarth, 2003].

Первая производная функции (2.1) записывается в виде:

$$Y_1(B) = \frac{dY}{dB} = \frac{1}{G} \frac{dY}{dx} = \frac{1}{G} (2abxY_{\max})(1 + bx^2)^{a-1} \quad (2.5)$$

Вторая производная функции (2.1) имеет вид:

$$Y_2(B) = \frac{dY_1}{dB} = \frac{d^2Y}{d^2B} = \frac{1}{G^2} (2abY_{\max})(1 + x^2b(2a-1))(1 + bx^2)^{a-2} \quad (2.6)$$

Экспериментальный спектр ЭПР позволяет вычислить интеграл:

$$I_{10} = \int_{B_1}^{B_0} Y_1(B) dB \quad (2.7)$$

Так как

$$Y_{\max} = Y(B_0) = \int_{-\infty}^{B_0} Y_1(B) dB \quad (2.8)$$

то можно записать соотношение:

$$Y_{\max} = Y_{\max} (1 + bx_1^2)^a + I_{10} \quad (2.9)$$

где

$$x_1 = \frac{(B_1 - B_0)}{G} \quad (2.10)$$

Положение экстремумов $Y_1(B)$ задается условием $Y_2(B)=0$. Из (2.6) находим относительное (нормированное на G) смещение положительного пика $Y_1(B)$ относительно B_0 (см. (2.3)):

$$x_0 = -\frac{1}{(b(1-2a))^{1/2}} \quad (2.11)$$

Заметим, что из симметричности тцаллиана следует:

$$2x_0 = -\Delta B_{pp} \quad (2.12)$$

Из (2.5) можно получить:

$$A_{pp} = \frac{2}{G} (abxY_{\max})(1+bx_0^2)^{a-1} \quad (2.13)$$

Решая совместно (2.9) и (2.12), получаем уравнение относительно q (см. (2.2)):

$$A_{pp} = \frac{8I_{10} \left[\frac{2q}{(q+1)} \right]^{-\frac{1}{q-1}-1}}{\left((q+1)\Delta B_{pp} \left(1 - \left[1 + \gamma^2 \frac{(q-1)}{(q+1)} \right]^{-\frac{1}{q-1}} \right) \right)} \quad (2.14)$$

где

$$\gamma = \frac{x_1}{x_0} = -\frac{2(B_1 - B_0)}{\Delta B_{pp}} \quad (2.15)$$

Напомним, что в (2.14) и (2.15) величины A_{pp} , ΔB_{pp} , I_0 , B_1 , B_0 считаются известными (определены из экспериментального спектра).

Уравнение (2.14) нелинейное, но так как q изменяется в ограниченных пределах (обычно $1 < q < 3$), его легко решить численно, например, методом бисекции [Самарский 1989].

Вычислив с помощью (2.14) величину q , найдем x_0 из (2.11), а затем из уравнений (2.4) и (2.11) полуширину тцаллиана G :

$$G = -\frac{\Delta B_{pp}}{2x_0} \quad (2.16)$$

Величина Y_{max} вычисляется с помощью уравнения (2.9):

$$Y_{max} = \frac{I_{10}}{1 - (1 + bx_1^2)^{-\frac{1}{q-1}}} \quad (2.17)$$

Таким образом, уравнения (2.14) - (2.17) позволяют полностью решить задачу нахождения параметров симулирующего тцаллиана q , G , Y_{max} , если известны параметры экспериментального спектра A_{pp} , ΔB_{pp} , I_0 , B_1 , B_0 .

2.3. Программная реализация разработанного алгоритма и факторы, влияющие на точность определения параметров тцаллиана

Для нахождения параметров была написана программа на языке Си. Параметр ΔB_{pp} является “peak-to-peak” шириной экспериментального спектра, а A_{pp} соответствующей высотой (рис.2.1). Чтобы решить уравнение (2.14) необходимо с достаточной точностью определить параметры A_{pp} , ΔB_{pp} , I_0 , B_1 , B_0 . На точность определения параметров ΔB_{pp} и A_{pp} влияет количество точек в спектре, амплитуда шума, ширина спектра. Чтобы минимизировать влияние этих факторов спектр вблизи экстремумов сглаживается при помощи полиномов 4-ой степени (сплошные линии на рис.2.1) и находятся экстремумы этих полиномов, которые соответствуют экстремумам спектра. Для нахождения коэффициентов полинома выбирается точка с номером i_0 , соответствующая экстремуму экспериментального спектра. В интервале $i_0 \pm N_{sim}$ рассчитываются коэффициенты полинома, обеспечивающие минимум суммы квадратов отклонения полинома от спектра для $2N_{sim}+1$ точек. Задача нахождения этого минимума для полинома 4-ой степени сводится к решению системы 5 линейных уравнений следующим образом:

Исходный полином имеет вид

$$y = c_0 + c_1x + c_2x^2 + c_3x^3 + c_4x^4 \quad (2.18)$$

В качестве x была взята разность

$$x = B - B_{0\text{int}} \quad (2.19)$$

где $B_{0\text{int}}$ - аргумент при котором достигается максимум проинтегрированного экспериментального спектра. Интегрирование экспериментального спектра проводилось методом трапеции.

Обозначим

$$N = 2N_{\text{sim}} + 1 \quad (2.20)$$

Тогда квадратичная ошибка полинома будет равна

$$\varepsilon = \text{error} = \sum_{i=1}^N (c_0 + c_1x_i + c_2x_i^2 + c_3x_i^3 + c_4x_i^4 - y_i)^2 \quad (2.21)$$

Где y_i - значения экспериментального спектра, а x_i - координаты этих точек.

Чтобы минимизировать ошибку возьмем частные производные функции (2.21)

по параметрам c_i :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_0} = \sum_{i=1}^N 2(c_0 + c_1x_i + c_2x_i^2 + c_3x_i^3 + c_4x_i^4 - y_i) = 0 \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = \sum_{i=1}^N 2x_i(c_0 + c_1x_i + c_2x_i^2 + c_3x_i^3 + c_4x_i^4 - y_i) = 0 \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} = \sum_{i=1}^N 2x_i^2(c_0 + c_1x_i + c_2x_i^2 + c_3x_i^3 + c_4x_i^4 - y_i) = 0 \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_3} = \sum_{i=1}^N 2x_i^3(c_0 + c_1x_i + c_2x_i^2 + c_3x_i^3 + c_4x_i^4 - y_i) = 0 \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_4} = \sum_{i=1}^N 2x_i^4(c_0 + c_1x_i + c_2x_i^2 + c_3x_i^3 + c_4x_i^4 - y_i) = 0 \quad (2.26)$$

Преобразовав выражение (2.22) - (2.26) получим:

$$Nc_0 + c_1 \sum_{i=1}^N x_i + c_2 \sum_{i=1}^N x_i^2 + c_3 \sum_{i=1}^N x_i^3 + c_4 \sum_{i=1}^N x_i^4 = \sum_{i=1}^N y_i \quad (2.27)$$

$$c_0 \sum_{i=1}^N x_i + c_1 \sum_{i=1}^N x_i^2 + c_2 \sum_{i=1}^N x_i^3 + c_3 \sum_{i=1}^N x_i^4 + c_4 \sum_{i=1}^N x_i^5 = \sum_{i=1}^N y_i x_i \quad (2.28)$$

$$c_0 \sum_{i=1}^N x_i^2 + c_1 \sum_{i=1}^N x_i^3 + c_2 \sum_{i=1}^N x_i^4 + c_3 \sum_{i=1}^N x_i^5 + c_4 \sum_{i=1}^N x_i^6 = \sum_{i=1}^N y_i x_i^2 \quad (2.29)$$

$$c_0 \sum_{i=1}^N x_i^3 + c_1 \sum_{i=1}^N x_i^4 + c_2 \sum_{i=1}^N x_i^5 + c_3 \sum_{i=1}^N x_i^6 + c_4 \sum_{i=1}^N x_i^7 = \sum_{i=1}^N y_i x_i^3 \quad (2.30)$$

$$c_0 \sum_{i=1}^N x_i^4 + c_1 \sum_{i=1}^N x_i^5 + c_2 \sum_{i=1}^N x_i^6 + c_3 \sum_{i=1}^N x_i^7 + c_4 \sum_{i=1}^N x_i^8 = \sum_{i=1}^N y_i x_i^4 \quad (2.31)$$

Выражения (2.27) - (2.31) образуют систему пяти линейных уравнений.

Введем обозначения F_j и D_j (j – показатель степени x_i и индекс у F_j и D_j):

$$\sum_{i=1}^N x_i^j = F_j, \quad \sum_{i=1}^N y_i x_i^j = D_j \quad (2.32)$$

Тогда система из уравнений (2.27) - (2.31) примет вид:

$$\begin{cases} Nc_0 + F_1c_1 + F_2c_2 + F_3c_3 + F_4c_4 = D_0 \\ F_1c_0 + F_2c_1 + F_3c_2 + F_4c_3 + F_5c_4 = D_1 \\ F_2c_0 + F_3c_1 + F_4c_2 + F_5c_3 + F_6c_4 = D_2 \\ F_3c_0 + F_4c_1 + F_5c_2 + F_6c_3 + F_7c_4 = D_3 \\ F_4c_0 + F_5c_1 + F_6c_2 + F_7c_3 + F_8c_4 = D_4 \end{cases} \quad (2.33)$$

Проведенный нами анализ показал, что наилучший результат (минимальная погрешность в определении q) достигается, если в решении данного уравнения используется метод Гаусса.

После нахождения параметров c_i берется частная производная по x и полином (2.18) приводится к виду:

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{0.25c_1}{c_4} + \frac{0.5c_2}{c_4} x + \frac{0.75c_3}{c_4} x^2 + x^3 \quad (2.34)$$

Данное уравнение решается с помощью формул Кардано. В случае нескольких корней выбирается тот корень, аргумент которого ближе всего находится к точке с номером i_0 . Выбранный корень и является искомым экстремумом полинома.

Так как для зашумленного спектра точка с номером i_0 не совпадает, вообще говоря, с экстремумом не зашумленного спектра, процедура построения полинома повторяется с различными номерами центральной точки в интервале $i_0 \pm i_{1scan}$. В итоге выбирается полином с наименьшей квадратичной ошибкой (сплошные линии на рис.2.1).

Экспериментальный спектр может быть сдвинут вдоль вертикальной оси и поэтому может не пересекать ось абсцисс в точке B_0 (рис.2.2). Спектр может иметь шум и количество точек, которые не позволят с хорошей точностью определить место пересечения спектра и оси абсцисс. Поэтому параметр B_0 ищется исходя из симметрии спектра по формуле:

$$B_0 = \frac{B_{max} + B_{min}}{2} \quad (2.35)$$

где B_{max} и B_{min} найденный максимум и минимум экспериментального спектра(рис.2.1)

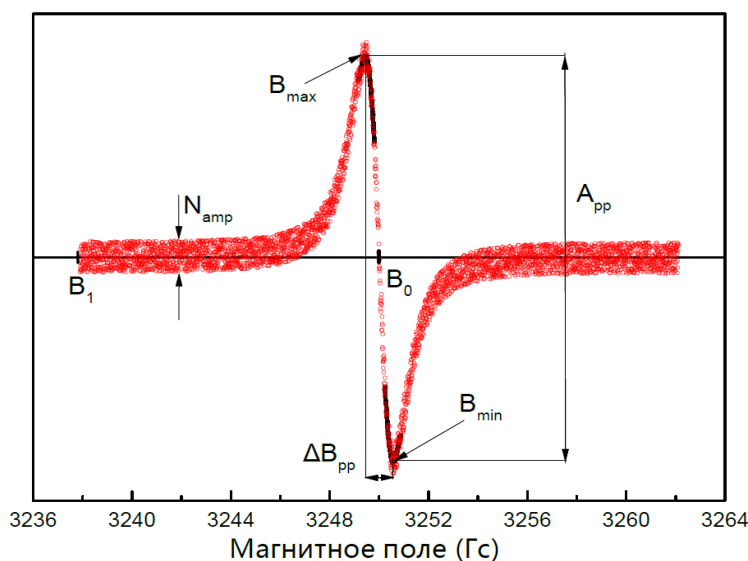


Рис.2.1 Симулированный зашумленный спектр электронного парамагнитного резонанса с амплитудой шума (кружки). Линия спектра без шума имеет форму тцаллиана с параметрами $G=1.0$, $q=2.0$, $B_0=3250.0$. Показаны параметры A_{pp} , ΔB_{pp} , B_0 , B_1 ,

непосредственно измеряемые для экспериментального спектра: A_{pp} - "peak-to-peak" амплитуда, ΔB_{pp} "peak-to-peak" ширина, B_0 - резонансное поле, $B_1 < B_0$ - начальное значение магнитного поля при записи спектра. На тцаллиан наложен шум с амплитудой $N_{amp} = A_{pp}/10$. Число точек спектра $N_p = 4000$, интервал между точками $dB = 0.0061$. Минимальное значение магнитного поля $B_1 = 3237.9$. Способ измерения ΔB_{pp} и A_{pp} , где ΔB_{pp} - "пик-то-пик" ширина линии, показан на рисунке стрелками. Для спектра использовались значения $N_{sim} = 53$, $i_{scan} = 2$. Сплошными линиями обозначены полиномы, которые аппроксимируют вершины спектра. Коэффициенты полиномов посчитаны и равны: $c_0 = 0.041$ $c_1 = -0.329$ $c_2 = 0.867$ $c_3 = 2.440$ $c_4 = 1.402$ для положительной вершины и $c_0 = -0.036$ $c_1 = -0.271$ $c_2 = -1.065$ $c_3 = 2.539$ $c_4 = -1.356$ для отрицательной.

Для дальнейших операций спектр должен быть симметричен относительно горизонтальной оси, поэтому проводится симметризация. Вертикальным сдвигом спектра как целого, модуль отступа от нуля делается одинаковым для крайней правой и крайней левой границы спектра. Так берется несколько симметричных относительно B_0 точек с правой и левой границы спектра, находится средний модуль отступа и уже по нему происходит результирующий вертикальный сдвиг спектра (рис.2.2).

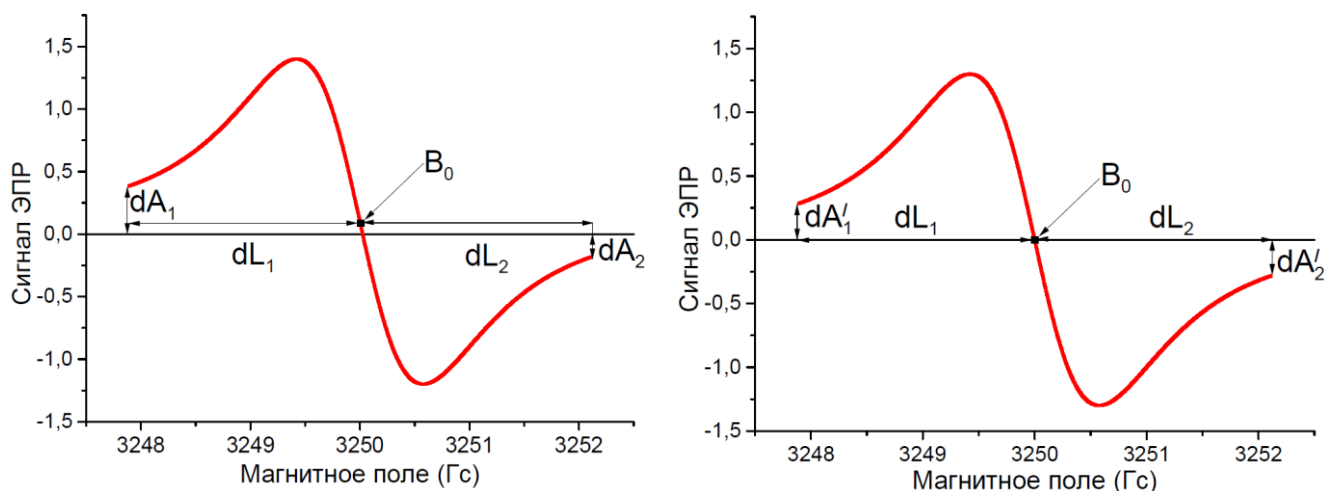


Рис.2.2 Спектр до и после симметризации. Расстояние от проекции точки B_0 на ось абсцисс до проекции крайней точки слева dL_1 и расстояние от проекции B_0 до проекции крайней точки справа dL_2 равны. У не симметризованного спектра средний модуль отступа dA_1 от левого края и dA_2 от правого края не равны (спектр слева). Вертикальным сдвигом как целого спектра приводится к виду, когда средние модули отступа dA'_1 и dA'_2 становятся равными (спектр справа).

Проинтегрировав симметризованный экспериментальный спектр в пределах от B_1 до B_0 определяется значение интеграла I_{10} . Для интегрирования используется метод трапеции.

Параметр γ определяется по формуле (2.15).

Зная параметры I_{10} , ΔB_{pp} , A_{pp} , γ нелинейное уравнение (2.14) численно решается методом бисекции, при этом поиск корня проводится на промежутке $q \in (1,3)$. Вычислив q можно найти и другие параметры тцаллиана такие как G (2.16) и Y_{\max} (2.17).

Так как экспериментальный спектр имеет шум, то для некоторых N_{sim} аппроксимирующий экстремумы полином может иметь некорректную форму. Поэтому параметры G , Y_{\max} , B_0 , q вычисляются для нескольких значений $N_{sim} \in [4,180]$. Для каждого значения N_{sim} по найденным параметрам строится теоретический спектр Y_{1t} и сравнивается с экспериментальным симметризованным Y_1 . Вычисляется ошибка (2.36) и выбирается тот N_{sim} и соответствующий ему спектр Y_{1t} , для которого ошибка ε_2 минимальна (рис.2.3).

$$\varepsilon_2 = error_2 = \sum_{i=1}^{N_p} (Y_1(x_i) - Y_{1t}(x_i))^2 \quad (2.36)$$

где N_p – количество точек в экспериментальном спектре.

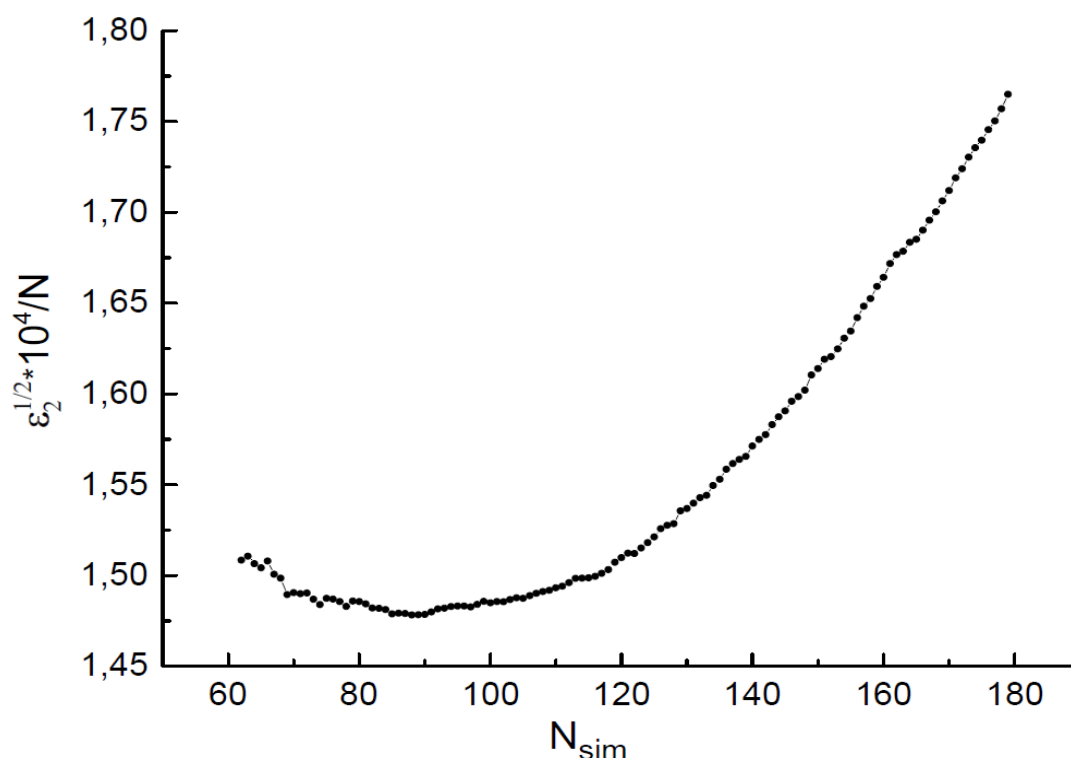


Рис.2.3 Зависимость корня нормированной на N ошибки ε_2 от N_{sim} симулированного спектра с экспериментальными параметрами G , q , B_0 , N_{amp} указанными в описании к рис.2.1. Минимум изображенной зависимости достигается при $N_{sim} = 88$. Параметры полученного теоретического тцаллиана соответствующие этому

N_{sim} равны: $q = 1.97$, $G = 0.99$. Значение в минимуме равно: $\frac{\sqrt{\varepsilon_{2min}}}{N_p} = 1.48 \times 10^{-4}$

При большой амплитуде шума для повышения точности определения параметров тцаллиана обрабатывается “усредненный” экспериментальный спектр. Усреднение может проводиться несколькими методами: методом скользящего среднего и методом Савицкого – Голея. Экспериментальный спектр может иметь “горизонтально - линейчатый” вид вблизи экстремумов. В этом случае точность можно повысить оставляя в спектре каждую k -ую точку и удалив остальные.

3. Применение тцаллиана для описания формы симметричных симулированных и экспериментальных спектров ЭПР

3.1. Симулированные спектры ЭПР с заданной формой линии

3.1.1. “Зашумленные” тцаллианы

Метод был протестирован на симулированных зашумленных спектрах тцаллиана. На Рис.3.1 изображены симулированные зашумленные спектры тцаллиана с разными теоретическими значениями q_T и их аппроксимация.

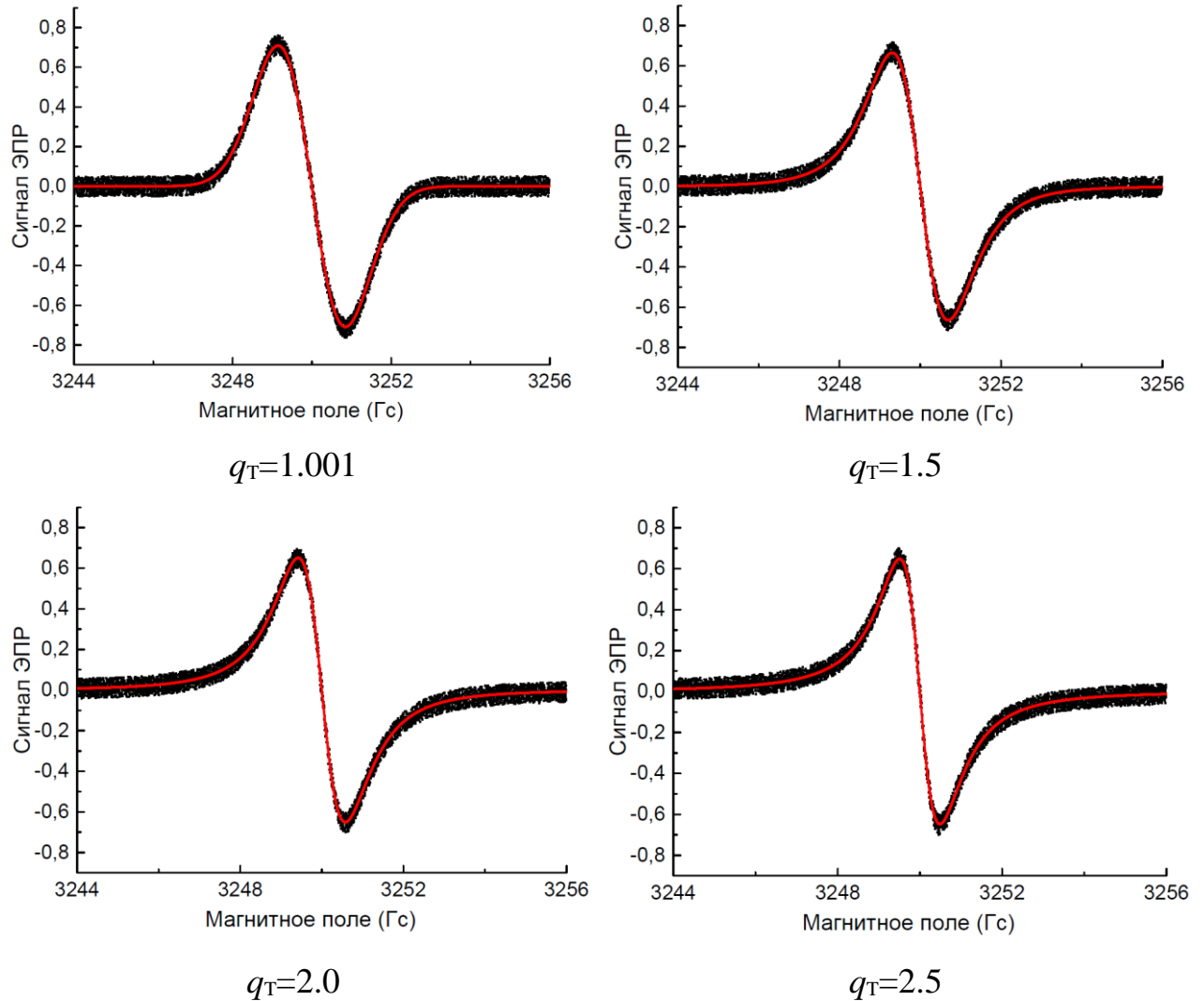


Рис.3.1 Симулированные зашумленные спектры (черный) тцаллиана и их аппроксимация (красный). Спектры были симулированы с разными значениями q_T : 1.001; 1.5; 2.0; 2.5 (указаны под графиками). Значение параметров $G_T=1.0$, $Y_{\max}=1.0$, $B_0=3250.0$, число точек $N_p=4000$ и интервал между ними $dB=0.0031$ для всех спектров одинаково. На спектр был наложен шум с амплитудой $N_{\text{amp}}=A_{\text{pp}}/10$, где A_{pp} - "peak-to-peak" амплитуда. Основные полученные значения аппроксимирующего спектра указаны в таблице 3.1.

На Рис. 3.1. рассмотрены и два предельных случая: случай гауссиана при $q_T \rightarrow 1$ ($q_T=1.01$) и случай лорентциана $q_T \rightarrow 2.0$ ($q_T=2.0$). В таблице 3.1. приведены основные значения и погрешности считааемых величин. Погрешности параметров q и G оценивалась из зависимости $\varepsilon_2(q)$ и $\varepsilon_2(G)$, где ε_2 параметр, рассчитываемый по формуле (2.36). Для предельных значений q и G требовалось, чтобы МНК-ошибка ε_2 для них не превышала минимальную МНК-ошибку более чем на 30%.

Таблица 3.1. Основные значения симулированных (Теор.) и аппроксимирующих (Эксп.) спектров.

q		δq	G		δG	$\varepsilon_2^{1/2} \cdot 10^4 / N$
Теор. (q_T)	Эксп.		Теор. (G_T)	Эксп.		
1.01	1.03	0.12	1	1.001	0.032	6.496
1.5	1.51	0.27	1	1.007	0.041	6.125
2.0	2.03	0.16	1	1.011	0.054	5.886
2.5	2.51	0.22	1	0.994	0.092	5.977

Пример зависимости $\varepsilon_2(q)$ с обозначенной погрешностью δq приведен на рис.3.2.

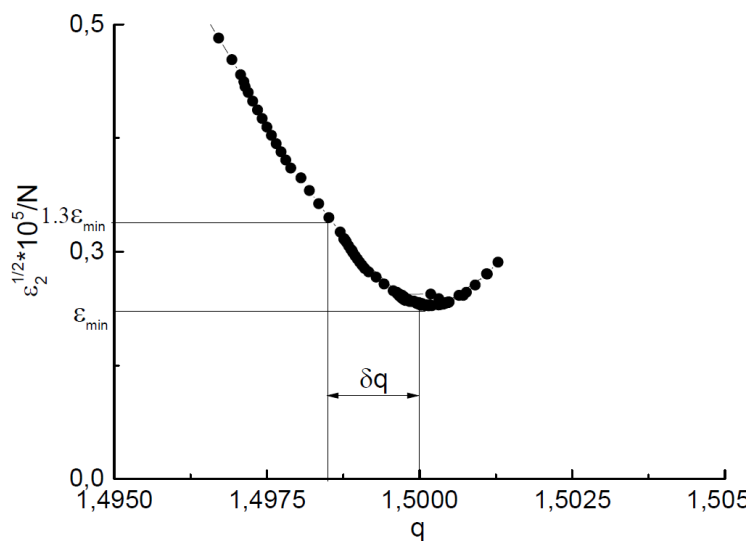


Рис.3.2 Зависимость ошибки ε_2 от параметра q . График соответствует незашумленному спектру с параметрами $q_T=1.5$, $G_T=1.0$, $Y_{\max}=1.0$, $B_0=3250.0$. Число точек спектра $N_p=4000$, интервал между точками $dB=0.0031$.

На Рис.3.2 обозначена минимальная ошибка ε_{\min} которой соответствует $q=1.5$, а также погрешность δq в которой соответствующие q погрешности ε_2 не превышают минимальную МНК-ошибку более чем на 30%.

Чтобы оценить влияние шума на результаты метода была построена зависимость относительной ошибки параметра q от q_T и $N_{\text{amp}}/A_{\text{pp}}$, где N_{amp} – амплитуда шума, A_{pp} - реак-to-реак" амплитуда (рис.3.3.). Из графика можно сделать вывод, что при $N_{\text{amp}}/A_{\text{pp}} < 0.05$ относительная ошибка параметра q будет меньше 0,06.

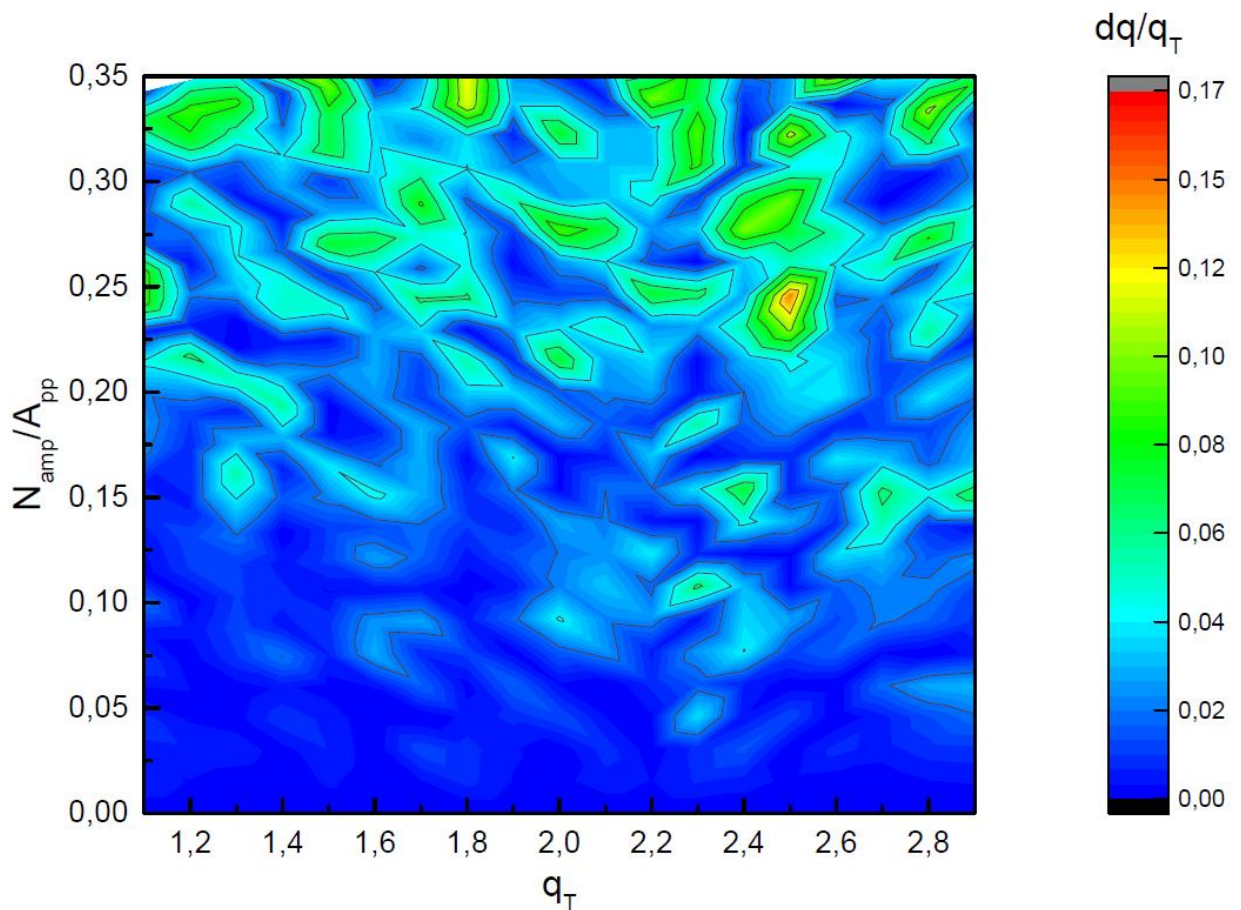


Рис.3.3 Зависимость относительной ошибки параметра q ($|q - q_T| / q_T$) от теоретического значения q_T и отношения амплитуды шума к реак-to-реак" амплитуде $N_{\text{amp}}/A_{\text{pp}}$. Значение параметров $G_T=1.0$, $Y_{\text{max}}=1.0$, $B_0=3250.0$, $N_p=4000$, $dB=0.0031$ для всех спектров одинаково.

3.1.2. Спектры, полученные суммированием двух линий

Разработанный метод был применен также к спектрам, представляющим собой сумму двух линий лорентцевой или гауссовой формы без шума с одинаковой шириной, но разными резонансными полями или с разной шириной, но одинаковым резонансным полем. В таблице 3.2. приведены значения двух теоретических спектров и значения полученные при аппроксимации их суммы. Было установлено, что спектр, представляющий собой наложение двух лорентцианов разной ширины, но одинаковыми значениями резонансного поля, характеризуется значением параметра $q > 2$ (первая строка в таблице 3.2), т.е. представляет собой суперлорентциан. Это согласуется с выводами теорий, объясняющих появление линии ЭПР с формой суперлорентциана наличием в системе двух типов резонансных центров с различными временами релаксации [Stelmakh, 1998]. Как известно [Weil, 2007], время релаксации может существенно влиять на ширину линии ЭПР. Интересно, что сложение двух линий гауссовой формы с разной шириной, но одинаковым резонансным полем, не приводит к изменению значения q симулирующего тцаллиана (четвертая страница в табл.3.2).

Таблица 3.2. Основные теоретические значения симулированных спектров и значения полученные при аппроксимации их суммы. Значение параметров, $Y_{\max}=1.0$, $N_p=4000$, $dB=0.0031$ для всех спектров одинаково.

Первый спектр			Второй спектр			Сумма спектров				
q_{T1}	B_{01}	G_{T1}	q_{T2}	B_{02}	G_{T2}	q	δq	G	δG	$\varepsilon_2^{1/2} \cdot 10^5 / N$
2.0	3250	1.0	2.0	3250	0.5	2.36	0.08	0.632	0.003	9.713
2.0	3250	1.0	2.0	3249.5	1.0	1.72	0.10	1.063	0.013	8.879
1.0001	3250	1.0	1.0001	3250	0.5	1.45	0.04	0.678	0.002	11.908
1.0001	3250	1.0	1.0001	3249.8	1.0	1.00003	0.0004	1.007	0.001	1.263

Сложение двух гауссианов или лорентцианов одинаковой ширины, но с различными значениями резонансного поля, приводит к спектру с формой линии, близкой к тцаллиану с значением параметра q в интервале $1 < q < 2$ (вторая и третья строки в таблице 3.2). Это может рассматривать как пример причины появления линий ЭПР, форма которой отличается как от лорентцевой, так и гауссовой.

3.2. Экспериментальные спектры ЭПР

3.2.1 Кристаллы BDPA

Кристаллы BDPA (α, γ -bisdiphenylene- β -phenylallyl) широко используются для ЭПР исследований из-за узкого и интенсивного парамагнитного сигнала. Форма линии ЭПР близка к лорентциану, но величина q , как показали наши исследования может быть как практически равна 2.0, так и быть немного больше 2 (рис.3.4). Это, возможно, обусловлено тем, что образцы BDPA часто представляют собой сросшиеся кристаллы [Mitchell, 2011]. Сигнал ЭПР монокристалла BDPA по форме лорентциан, но обладает анизотропией ширины линии. Поэтому сигнал от двух или нескольких монокристаллов, с разным направлением кристаллических осей, подпадает под случай теоретического моделирования, отраженного в табл.3.2 (1 строка).

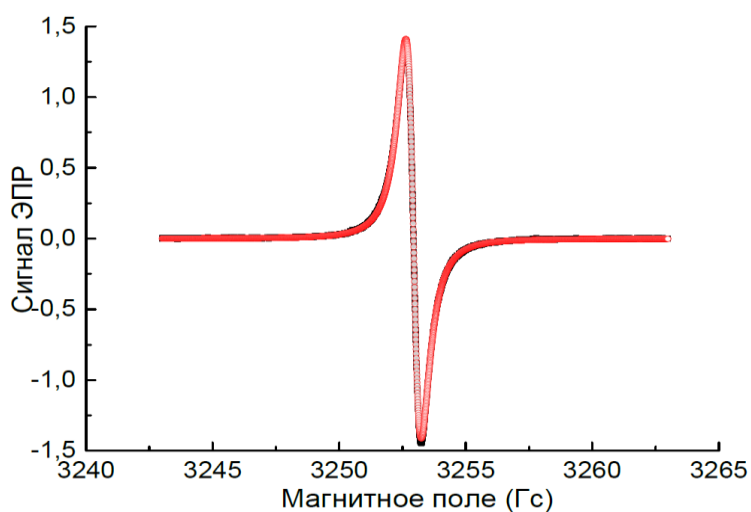


Рис.3.4. Спектр BDPA (черный) и его аппроксимация тцаллианом (красный). Спектр был измерен в диапазоне 3243 - 3263, $N_p=4000$, $H_m=0.05$ (амплитуда модуляции). Полученные из аппроксимации значения: $q=2.11$, $G=0.55$, $\varepsilon_2^{1/2} \cdot 10^2 / N = 3.79$.

3.2.2 Наноалмазы

Наноалмазы (НА) образуются при детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде. При взрыве смеси тротила и гексогена в отсутствие кислорода в эпицентре взрыва создается температура свыше 3000°С, а давление – более 200 тыс. атмосфер. В этих условиях более устойчивой формой углерода оказывается не графит, а алмаз, поэтому образовавшийся при разложении органических веществ углерод превращается в сверхтонкий порошок, состоящий из смеси примерно равных количеств алмаза и графита. Время реакции составляет всего 100–500 наносекунд – за такой малый промежуток крупные кристаллы алмаза не успевают сформироваться, поэтому большинство кристаллов представляют собой наночастицы [Еремин В.В. (2009)].

Детонационный НА представляет собой мелкий порошок со средним размером зерен 20 – 50 нм. Каждое зерно состоит из нескольких десятков кристаллов, имеющих почти идеальную сферическую форму.

Наноалмазы имеют такую же кристаллическую структуру, как и обычный алмаз, но их кристаллы значительно меньше по размерам: от 2 до 8 нм. Благодаря этому большая часть атомов углерода находится на поверхности, где свойства атомов отличаются от свойств в объеме [Еремин В.В. (2009)]. Имеется алмазное ядро, диаметром ≤ 3 нм, нарушенная углеродная оболочка, толщиной примерно 1 нм, с которой связан поверхностный слой функциональных групп [Кулакова И.И. (2010)].

Детонационные НА также, как и другие типы алмазных материалов обладают парамагнитными свойствами. Концентрация парамагнитных центров достаточно высока (10^{19} - 10^{21} спин/г). Исследования показывают, что химическое модифицирование и кислород не влияет на концентрацию парамагнитных центров (10 спин/частица), таким образом парамагнетизм НА обусловлен, по-видимому, структурными дефектами ядра наночастицы [Кулакова И.И. (2010)].

На рисунке 3.5 изображен спектр наноалмаза и его аппроксимация тцаллианом. Получено значение $q=2.67$. Исходя из анализа, приведенного в разделе 3.1.2 можно предположить, что значение $q>2$ связано с существованием двух типов центров ЭПР - поверхностными и объемными.

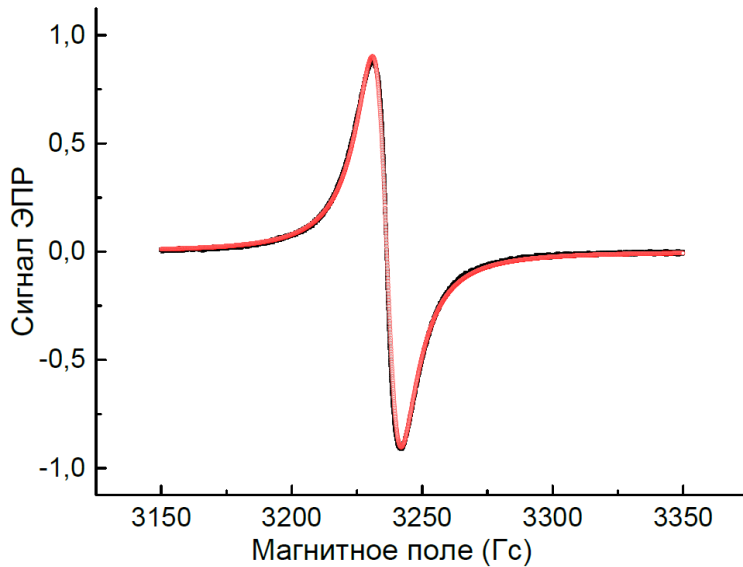


Рис.3.5. Спектр наноалмаза (черный) и его аппроксимация тцаллианом (красный). Спектр был измерен в диапазоне 3150-3350, $N_p=4000$, $H_m=1.0$ (амплитуда модуляции). Полученные из аппроксимации значения: $q=2.67$, $G=1.18$, $\varepsilon_2^{1/2} \cdot 10^2 / N = 9.33$.

3.3. Модуляционно-искаженные спектры ЭПР

3.3.1. Влияние модуляции магнитного поля на амплитуду и ширину линии ЭПР

В большинстве ЭПР-спектрометров используется модуляция магнитного поля. Когда магнитное поле модулируется с частотой ω_m , на медленно изменяемое магнитное поле H_0+H_δ накладывается переменное поле $1/2H_m \sin \omega_m$ происходит уширение линии ЭПР и увеличение амплитуды сигнала (рис 3.6,3.7) [Пул Ч,1967]. Увеличение амплитуды нужно, если наблюдается слабый сигнал, к примеру, на фоне шумов. Было просимулировано влияние амплитуды модуляции на форму сигнала. Для расчёта искаженного спектра была использована формула 1.22.

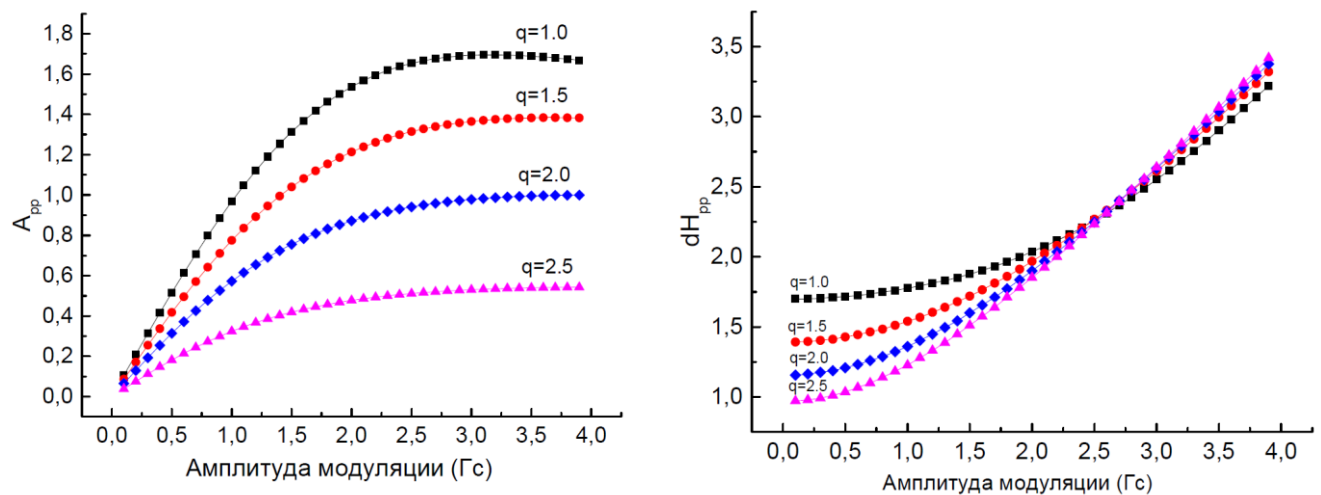


Рис.3.6. Зависимость амплитуды сигнала A_{pp} и ширины резонансной линии dH_{pp} от амплитуд модуляции для разных значений q_T симулированного спектра: 1.0, 1.5, 2.0, 2.5. У всех симулированных тцаллианов были следующие параметры: $G_T=1.0$, $Y_{max}=1.0$, $B_0=3250.0$. Диапазон измерений: 3232- 3268 Гс. Шаг $dB=0.002$.

Поиск q и G проводился методом поиска минимума среднеквадратичного отклонения на сетке с переменным шагом. Сначала находился минимум с крупным шагом, затем вблизи найденного минимума осуществлялся поиск нового минимума с меньшим шагом.

3.3.2. Влияние модуляции магнитного поля на форму линии ЭПР

На рисунке 3.7 показано влияние амплитуды модуляции на симулированный тцаллиан при разных значения H_m . Для расчета симулированных спектров использовались формулы (1.20)-(1.22). С помощью аппроксимации тцаллианом можно проанализировать как влияет амплитуда модуляции не только на амплитуду и ширину, но и на форму исходного сигнала.

Чтобы оценить степень влияния амплитуды модуляции достаточно знать параметры тцаллиана такие как q_T , dH_{pp} , A_{pp} , описывающие искаженный спектр (рис.3.8.).

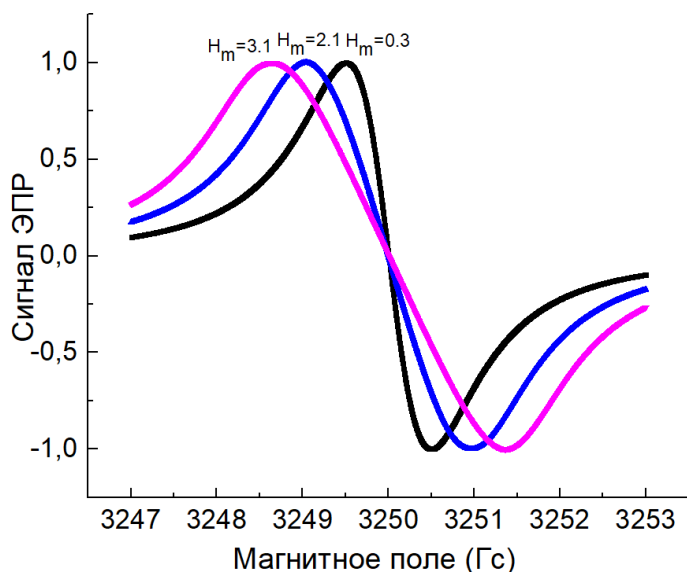


Рис.3.7. Влияние амплитуды модуляции на симулированный тцаллиан при разных значения H_m : 0.3, 2.1, 3.1. Все спектры нормированы на своё максимальное значение. Параметры симулированного тцаллиана: $G_T=1.0$, $Y_{\max}=1.0$, $B_0=3250.0$, $q_T=2.5$. Диапазон: 3243 - 3257 Гс. Шаг $dB=0.002$

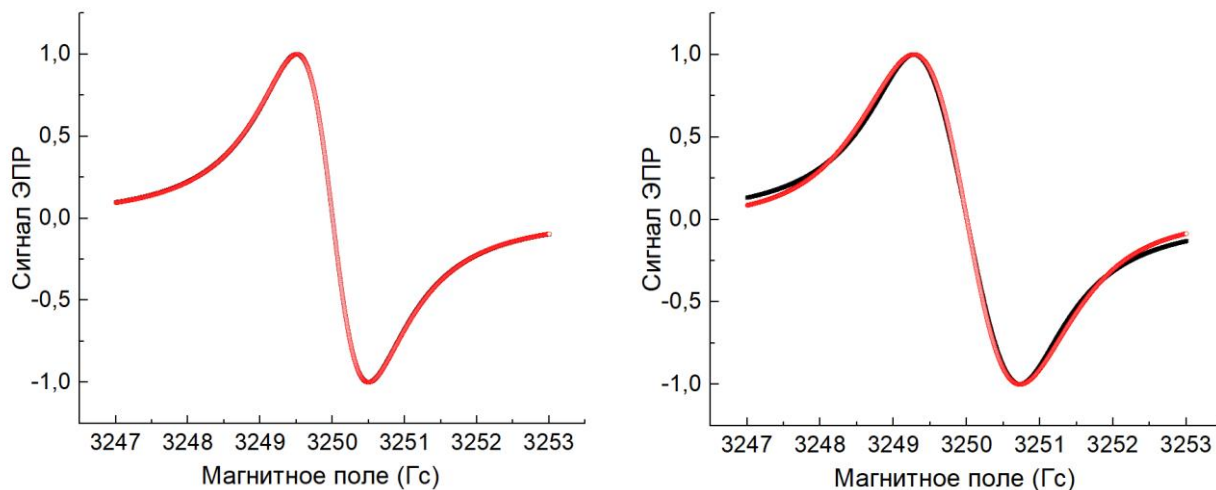


Рис.3.8. Два симулированных нормированных спектра тцаллиана (черный) для двух разных амплитуд модуляции H_m : 0.3, 1.4 и их аппроксимация(красный). Параметры симулированного тцаллиана: $G_T=1.0$, $Y_{\max}=1.0$, $B_0=3250.0$, $q_T=2.5$. Диапазон: 3243 - 3257 Гс. Шаг $dB=0.002$. Параметры, полученные при аппроксимации для $H_m=0.3$: $q=2.41$, $G=0.97$, для $H_m=1.4$: $q=1.51$, $G=1.04$.

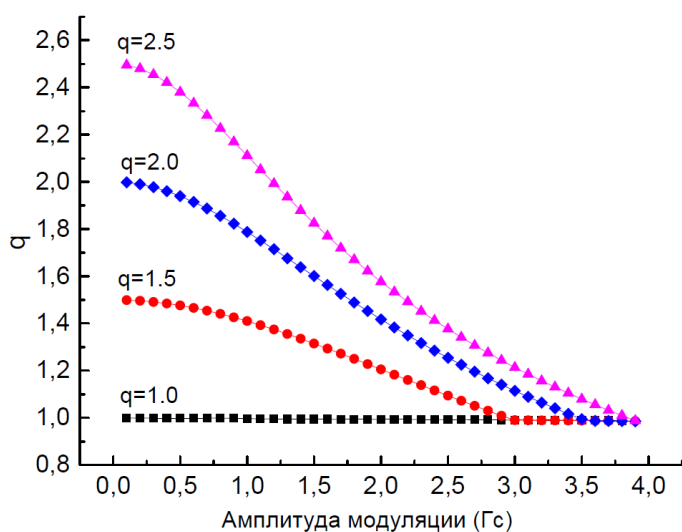


Рис.3.9 Зависимость значения тцаллиана q от амплитуд модуляции для разных значений q_T : 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 симулированного спектра. У всех симулированных тцаллианов были следующие параметры: $G_T=1.0$, $Y_{\max}=1.0$, $B_0=3250.0$. Диапазон измерений: 3232- 3268 Гс. Шаг $dB=0.002$.

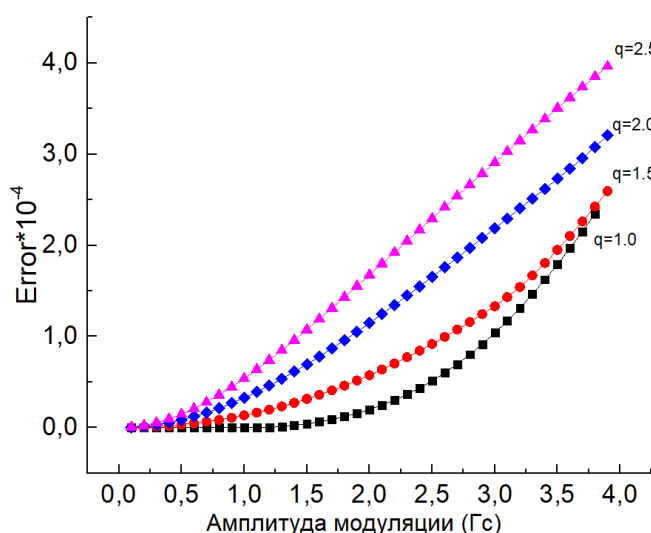


Рис.3.10 Зависимость ошибки (2.36) от амплитуд модуляции для разных значений q_T : 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 симулированного спектра. Параметры тцаллианов: $G_T=1.0$, $Y_{\max}=1.0$, $B_0=3250.0$. Диапазон измерений: 3232- 3268 Гс. Шаг $dB=0.002$.

3.3.3 Сравнение с экспериментом

Было проведено сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей $q(H_m)$, $dH_{pp}(H_m)$, $A_{pp}(H_m)$ (рис.3.11). В эксперименте были измерены спектры кристаллов ВДРА с разной амплитудой модуляции. Значения H_m , считываемые с спектрометра, были разделены на 1.5. При этом получено хорошее согласие теории и эксперимента. Со временем параметры спектрометра могут изменяться из-за старения резисторов. Наши результаты позволяют создать простой способ калибровки спектрометра с большим сроком эксплуатации.

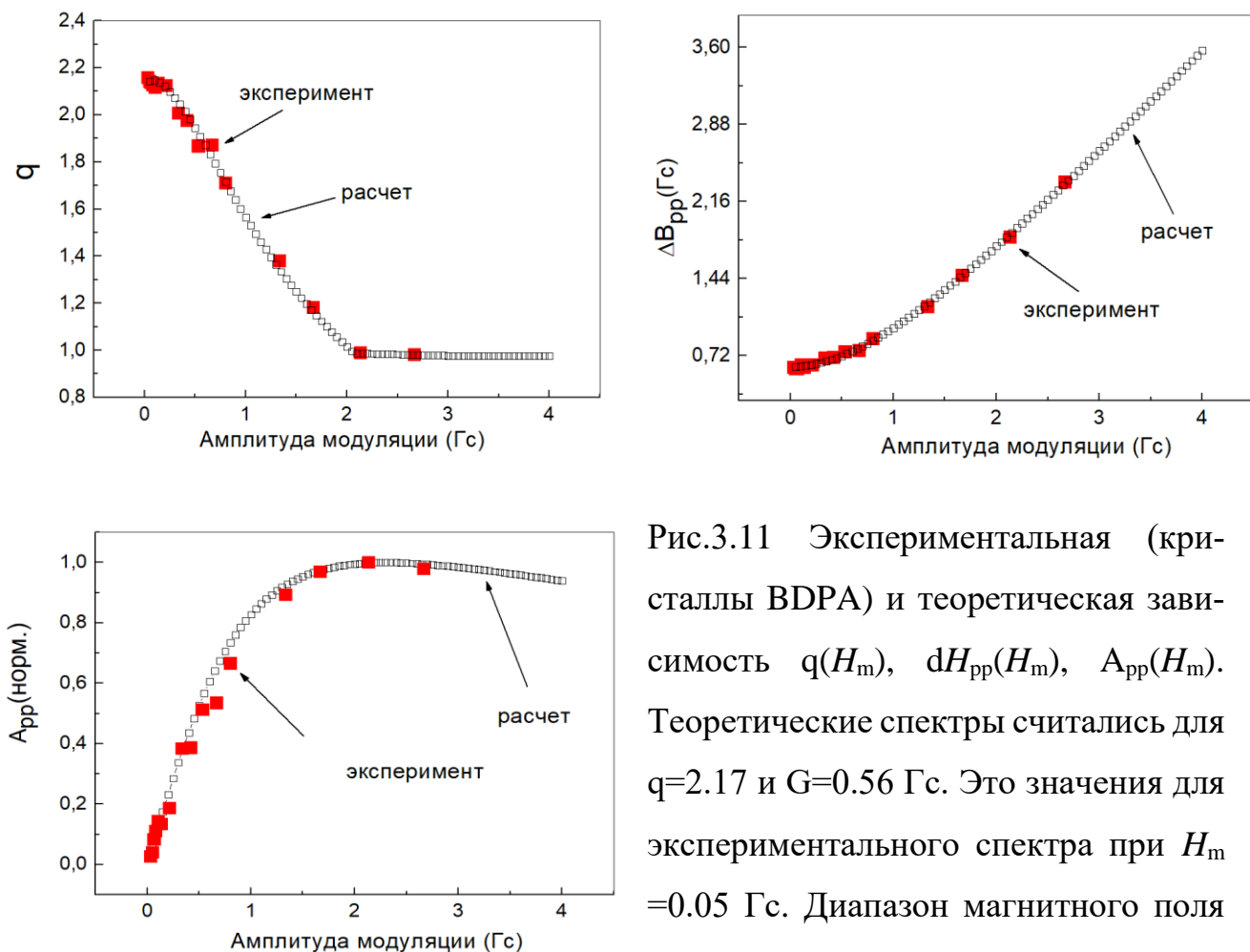


Рис.3.11 Экспериментальная (кристаллы ВДРА) и теоретическая зависимость $q(H_m)$, $dH_{pp}(H_m)$, $A_{pp}(H_m)$. Теоретические спектры считались для $q=2.17$ и $G=0.56$ Гс. Это значения для экспериментального спектра при $H_m = 0.05$ Гс. Диапазон магнитного поля для теоретических и экспериментальных спектров примерно одинаковы и равны 20 Гс.

4. Выводы

Результаты бакалаврской работы можно суммировать в следующих выводах:

- (1) Получены аналитические формулы, связывающие измеряемые параметры экспериментального спектра ЭПР: резонансное поле, реак-to-реак ширина, первый интеграл, и параметры симуляционного спектра тцаллиановой формы: резонансное поле, полуширина, и параметр формы q .
- (2) На основе полученных формул разработан численный метод получения параметров симулирующего тцаллиана, альтернативный методу МНК. Для

всех исследованных в работе спектров ЭПР оба метода дают близкие результаты. Преимущества разработанного метода по сравнению с методом МНК: не зависит от выбора начальных параметров, не зависит от выбора условия завершения процедуры минимизации.

- (3) Для симулированных спектров ЭПР были исследованы основные факторы, влияющие на точность разработанного метода: отношение сигнал/шум, дискретность точек магнитного поля.
- (4) С использованием функции тцаллиана проведен анализ спектров ЭПР, представляющих собой сумму двух лорентцианов или гауссианов. Выявлены условия, при которых суммарный спектр представляет собой суперлорентциан или линию, промежуточной формы между лорентцианом и гауссианом.
- (5) Для экспериментальных спектров ЭПР наноалмазов обнаружено, что их форма представляет собой суперлорентциан. Это согласуется с данными литературы о существовании двух типов резонансных центров в наноалмазах (объемных и поверхностных).
- (6) В работе исследовано влияние амплитуды модуляции магнитного поля на ширину, амплитуду и форму, описываемую тцаллианом, симулированных спектров с различным значением q . Получено хорошее согласие теоретических и экспериментальных зависимостей, описывающих это влияние.

Список литературы

- Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семёнов А.Г. «Применение электронного парамагнитного резонанса в химии»: Издательство сибирского отделения АН Новосибирск, 1962, с.80
- Еремин В.В. «Нанохимия и нанотехнология», М.: Педагогический университет «Первое сентября», 2009, с.67
- Жидомиров Г.М., Лебедев Я.С., Добряков С.Н., «Интерпретация сложных спектров ЭПР»: Издательство “Наука”, 1975
- Кокшаров Ю.А. «Электронный магнитный резонанс в неоднородных системах пониженной размерности», диссертация д.ф.-м.н., Москва, МГУ, 2013
- Кулакова И.И., Корольков В.В., Яковлев Р.Ю., Лисичкин Г.В., Российские нанотехнологии, 5 (2010) 66
- Пул Ч. «Техника ЭПР-спектроскопии» М.: Мир, 1970
- Самарский А.А., Гулин А.В., "Численные методы" Учеб. пособие для вузов (1989) 191.
- Armstrong B. H. “Spectrum line profiles: The Voigt function.” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 7(1) (1967) 61–88.
- Bertrand P. “Electron paramagnetic resonance spectroscopy. Fundamentals.” Springer, 2020a
- Bertrand P. “Electron paramagnetic resonance spectroscopy. Applications.” Springer, 2020b
- Eaton G.R., Eaton S.S., Barr D.P., Weber R.T. "Quantitative EPR", Springer, 2010
- Howarth D.F., Weil J.A., Zimpel Z. "Generalization of the lineshape useful in magnetic resonance spectroscopy" *Journal of Magnetic Resonance* 161 (2003) 215-221
- Mitchell D.G., Quine R.W., “Electron Spin Relaxation and Heterogeneity of the 1:1 α,γ -Bisdiphenylene- β -phenylallyl (BDPA)” *The Journal of Physical Chemistry B*, 115 (2011) 7986–7990

Stelmakh Y.P. “Special features of the epr spectroscopy of a system of centers with different relaxation times” Journal of Applied Spectroscopy. Vol. 65 №2 (1998) 232-237

Stoneham A.M. Review of Modern Physics 41 (1969) 82

Weil J.A., Bolton J.R. “Electron Paramagnetic Resonance, Second Edition”, John Wiley & Sons, Inc., 2007

Wertz J.E., Koelsch C.F., Vivo J.L. “Re-examinations of two free radicals” Journal of Chemical Physics 39 (1955) 2194