

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«Анализ плохоразрешённых спектров ЭПР»

Выполнил студент
205м группы
Менделевич Лев
Владиславович

Научный руководитель:
профессор
Кокшаров Юрий Алексеевич

Допущен к защите «___»_____2024 г.
Зав. кафедрой общей физики
проф. Салецкий Александр Михайлович

Москва

2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. Обзор литературы.	5
1.1 Основы метода ЭПР.....	5
1.2. Особенности измерения сигнала ЭПР.....	6
1.3 Формы линии синглетных спектров ЭПР	8
1.4. Влияние мощности СВЧ генератора на спектры ЭПР.....	13
1.5 Примеры экспериментальных плохоразрешенных спектров ЭПР...	15
ГЛАВА 2. Методика.	17
2.1. Метод модуляционного искажения.....	17
2.2. Метод кривых насыщения.....	19
ГЛАВА 3. Результаты.	22
3.1. Критерий многокомпонентности синглетного спектра ЭПР.....	22
3.2 Влияние амплитуды модуляции на форму и параметры синглетной линии ЭПР тцаллиановой формы.....	24
3.3. Способ проверки корректности разложения плохоразрешенного спектра на компоненты методом минимизации функционала ошибки	30
3.4. Метод модуляционного искажения.....	32
3.5. Особенности поиска оптимальных значений в методе модуляционного искажения.....	37
3.6 Метод кривых насыщения для плохоразрешенных двухкомпонентных спектров.....	38
3.7. Влияние соотношения параметров компонент плохоразрешенного спектра на точность метода кривых насыщения.....	47
ВЫВОДЫ.....	49
Список литературы.....	50

ВВЕДЕНИЕ

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — это метод исследования, который позволяет изучать вещества, содержащие центры с нескомпенсированным (ненулевым) магнитным электронным моментом. Этот метод широко применяется в химии, биохимии, физике и материаловедении для определения структурных, электронных и химических свойств атомов и молекул. Одним из ключевых аспектов ЭПР спектроскопии является анализ формы спектральных линий. Форма линии в ЭПР спектре несет информацию о природе и характеристиках резонансных центров, а также о взаимодействиях, которые они испытывают.

В спектроскопии ЭПР иногда возникает ситуация, когда две резонансные линии обладают близким значением g -фактора, то есть расположены практически при одном значении магнитного поля. Это характерно для неоднородных материалах, где сосуществуют магнитные центры похожей природы (например, свободные радикалы), и поэтому обладающие близкими значениями резонансного поля (и, соответственно, g -фактора). Например, в полимерных сопряженных полупроводниках существуют электроны, дающие сигнал ЭПР, но отличающиеся степенью локализации и как следствие, шириной линии ЭПР. При этом g -факторы линий этих электронов практически совпадают.

Наложение (перекрывание) двух или нескольких сигналов в спектре ЭПР может значительно затруднить интерпретацию получаемых данных. Методы, позволяющие проанализировать такие плохоразрешённые спектры, а в идеальном случае — выделить из спектра его компоненты, имеют важное значение для научных и технологических приложений.

В работе изучаются спектры ЭПР, отдельные компоненты в которых совпадают по резонансному полю, но могут отличаться другими спектральными характеристиками (шириной, амплитудой, формой). Цель исследования — выявление многокомпонентности подобных спектров и, по-

возможности, достоверное определение параметров отдельных компонент.

Особенностью разрабатываемых в работе методов анализа плохоразрешенных (перекрывающихся) спектров является использование специфики работы стандартных, наиболее распространенных спектрометров ЭПР (X-диапазона фирм Varian, Bruker и др.), не требующие технической модернизации этих спектрометров. Кроме того, предлагаемые методы не требуют для своего применения сложных математических и компьютерных методов. Поэтому результаты работы могут быть достаточно легко освоены экспериментаторами, применяющими метод ЭПР в различных областях физики, химии, биологии.

В диссертационной работе решались следующие задачи.

- 1) Поиск простого критерия многокомпонентности синглетного спектра, то есть доказательства того, что спектр, который можно с достаточной точностью описать одиночной линией простой формы, на самом деле состоит из нескольких компонент.
- 2) Разработка и анализ методов разделения компонент плохоразрешенного синглетного спектра ЭПР с помощью варьирования условий записи спектра (амплитуды модуляции и микроволновой мощности).
- 3) Изучение влияния амплитуды модуляции на параметры однокомпонентных спектров ЭПР с формой, описываемой функцией Тцаллиса.
- 4) Проверка возможности применения метода модуляционного искажения для анализа экспериментальных многокомпонентных спектров ЭПР.
- 5) Разработка алгоритма определения параметров плохоразрешенного спектра ЭПР, состоящего из двух компонент лорентцевой формы, отличающихся параметром мощности насыщения.

Глава 1. Обзор литературы.

1.1. Основы метода ЭПР.

Ключевые технологические свойства многих материалов тесно связаны с их электронной структурой и проистекающими из неё магнитными характеристиками [Вонсовский, 1984]. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) оказывается особенно полезным для детального изучения как электронной структуры — от валентных состояний атомов до их локальных взаимодействий и динамики различных подсистем (спиновые, фотонные), так и магнитных свойств, включая как слабые (дипольные в парамагнетиках), так и сильные (в ферро- и антиферромагнетиках) магнитные взаимодействия. Анализ формы, величины резонансного поля ширины линий, а также зависимости параметров спектра от температуры и концентрации магнитных центров позволяет изучать характеристики носителей магнитного момента в конденсированных средах [Eaton, 2010].

Метод находит применение в таких научных дисциплинах, как биология (метод спиновых меток), химия (радикальные реакции, фотохимия, катализ) и медицина (разработка кислород-чувствительных сенсоров) [Dalton, 1988; Eaton, 2004]. ЭПР широко применяется в физике конденсированных сред, например, для анализа поверхности твердых тел, исследования локализованных и делокализованных электронов в полупроводниках (в том числе органических) и металлах, а также для изучения магнитных свойств разнообразных материалов [Stoll, 2015].

Преимущества спектроскопии ЭПР включают высокую чувствительность и информативность, надежность используемого оборудования и достоверность результатов. С помощью ЭПР можно изучать различные объекты, обладающие электронным магнитным дипольным моментом, такие как молекулы, радикалы, ионы, кластеры и наночастицы, получая ценные сведения об их электронной структуре и динамике.

Метод ЭПР может быть адаптирован для исследования магнитных

материалов с различными свойствами. В зависимости от типа магнетизма объекта используются разные его разновидности: для парамагнетиков применяется электронный парамагнитный резонанс, для ферромагнетиков — ферромагнитный резонанс, а в случае антиферромагнетиков — антиферромагнитный резонанс. Все эти виды магнитного резонанса могут быть изучены с использованием одного и того же типа спектрометра ЭПР, при этом особенности методики проявляются в различиях магнитного поля и способах размещения образца в резонаторе.

1.2 Особенности измерения сигнала ЭПР.

В традиционной технике измерения ЭПР-спектров, поглощение мощности в образце регистрируется при постоянной частоте ν , в то время как внешнее магнитное поле изменяется линейно и медленно (несколько минут на каждый спектр) [Пул, 1970; Eaton, 2010]. Это дает значительные преимущества, поскольку в микроволновом диапазоне сложно достичь высокой чувствительности при изменении частоты в необходимых пределах.

В стандартных ЭПР-спектрометрах высокочастотные колебания от клистрона передаются через волноводную систему в объемный резонатор, размеры которого соизмеримы с длиной волны λ . Этот резонатор располагается между полюсами электромагнита, создающего внешнее поле H_0 . Внутри резонатора формируется стоячая электромагнитная волна, в центре которой магнитная составляющая H_1 ориентирована перпендикулярно к полю H_0 , а электрическая компонента минимизирована. Электромагнитные волны, прошедшие через резонатор или отраженные от него, направляются на кристаллический детектор. Изменения в поглощении мощности образца, приблизительно пропорциональные квадрату H_1 регистрируются через изменения тока детектора. Для улучшения чувствительности спектрометра, поле H_0 модулируется с частотой около 100 кГц. Модулированный сигнал усиливается, детектируется и передается на устройство записи, причем

записываемый сигнал представляет собой производную кривой поглощения.

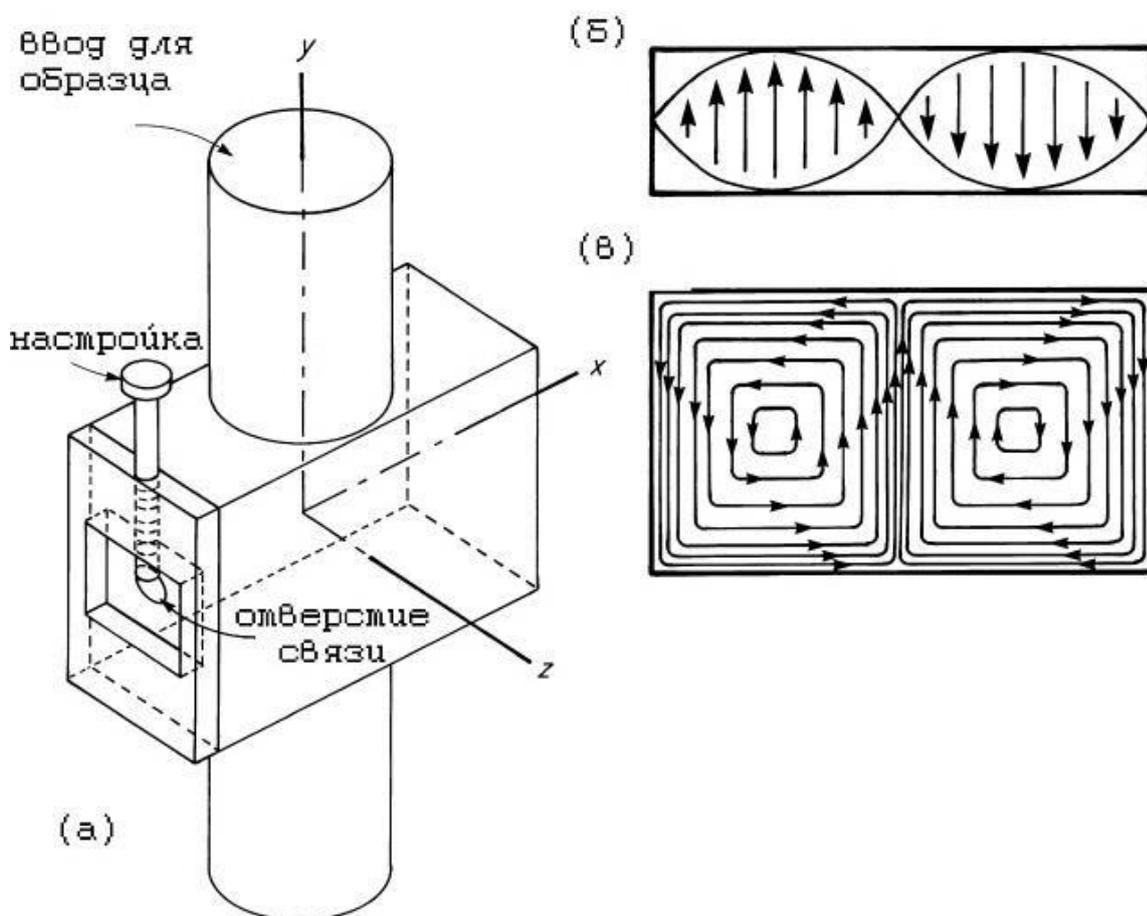


Рисунок 1.1. Распределение высокочастотных электрического и магнитного поля H_1 внутри резонатора [Weil and Bolton, 2007]. Высокочастотное поле проходит в резонатор через отверстие связи, настройка фазы осуществляется построечным тефлоновым винтом. (а) Прямоугольный резонатор TE_{102} спектрометра ЭПР. (б) Электрическое поле в плоскости (YZ), (в) магнитное поле H_1 в плоскости (XZ). Медленно меняющееся магнитное поле H_0 направлено по оси z и перпендикулярно полю H_1 . В центре резонатора магнитное высокочастотное поле максимально, электрическое поле равно нулю.

В отличие от других резонансных методов, таких как ядерный магнитный резонанс, квадрупольный резонанс и гамма-резонанс, электронный

парамагнитный резонанс (ЭПР) обусловлен магнетизмом электронов. Электроны обладают магнитным моментом, который может быть спиновым, орбитальным или их комбинацией, что позволяет использовать эффект Зеемана для снятия вырождения энергетических уровней под воздействием внешнего магнитного поля и вызывать переходы между этими уровнями. Эти переходы приводят к поглощению энергии электромагнитного излучения в микроволновом диапазоне, когда энергия микроволн соответствует энергии зеемановского расщепления. В простейшей двухуровневой системе это расщепление описывается формулой $\Delta E = g\mu_B H_0$, где g — фактор спектроскопического расщепления, μ_B — магнетон Бора, h — постоянная Планка. Поскольку поглощение происходит резонансно, наблюдаемый эффект известен как электронный спиновый резонанс (ЭСР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) или электронный магнитный резонанс (ЭМР).

Теоретически, условие резонанса $h\nu = g\mu_B H_0$ может быть достигнуто на любой частоте, но поскольку чувствительность ЭПР-спектрометра увеличивается пропорционально квадрату частоты, предпочтение отдаётся высоким частотам. Однако высокие частоты требуют меньших размеров резонатора (примерно миллиметр при 40 ГГц) и высокой однородности магнитного поля, что трудно достигнуть с обычными магнитами при полях около 10 кГс. Большинство коммерчески доступных ЭПР-спектрометров работают на сверхвысоких частотах около 9,5 ГГц, что соответствует так называемому X-диапазону или "3-см" диапазону.

1.3 Формы линии синглетных спектров ЭПР

Формы линий спектров ЭПР характеризуются значительным разнообразием [Poole, 1979]. Фундаментальное значение имеет лорентцева форма линии (лорентциан). Формула для нее может быть получена следующим образом. Рассмотрим линейный магнетик в постоянном магнитном поле \vec{B} и в переменном \vec{b} при условии, что \vec{b} направлено перпендикулярно \vec{B} . Тогда можно записать уравнения Блоха [Пейк, 1965]:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(\tilde{m}_x \tilde{b}_y - \tilde{m}_y \tilde{b}_x) - \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (1.1)$$

$$\frac{d\tilde{m}_y}{dt} = -\gamma(M_z \tilde{b}_x - \tilde{m}_x B_z) - \frac{\tilde{m}_y}{T_2}, \quad (1.2)$$

$$\frac{d\tilde{m}_x}{dt} = -\gamma(\tilde{m}_y B_z - M_z \tilde{b}_y) - \frac{\tilde{m}_x}{T_2}, \quad (1.3)$$

где M_z , m_x , m_y – компоненты намагниченности, T_1 – время продольной (спин-решеточной) релаксации, T_2 – время поперечной (спин-спиновой) релаксации, а γ – коэффициент затухания. Считая, что поперечное магнитное поле вращается в ту же сторону, что и намагниченность при ларморовой прецессии, и что намагниченность в направлении постоянного поля установилась и не изменяется во времени, из (1) – (1.3) получаем следующие выражения:

$$M_z = M_0 \frac{T_2^2 (\omega_B - \omega)^2 + 1}{T_2^2 (\omega_B - \omega)^2 + 1 + \gamma^2 b_0^2 T_1 T_2}, \quad (1.4)$$

$$\tilde{m}_y = \frac{\gamma M_0 b_0^2 T_2^2}{T_2^2 (\omega_B - \omega)^2 + 1 + \gamma^2 b_0^2 T_1 T_2} \left\{ (\omega_B - \omega) \sin(\omega t) - \frac{\cos(\omega t)}{T_2} \right\}, \quad (1.5)$$

$$\tilde{m}_x = \frac{\gamma M_0 b_0^2 T_2^2}{T_2^2 (\omega_B - \omega)^2 + 1 + \gamma^2 b_0^2 T_1 T_2} \left\{ (\omega_B - \omega) \cos(\omega t) - \frac{\sin(\omega t)}{T_2} \right\}, \quad (1.6)$$

где ω_B – ларморова частота.

Работу, совершаемую СВЧ полем над единичным объемом магнетика за период $T = 2\pi / \omega$, можно рассчитать с использованием следующей формулы:

$$\frac{W}{V} \int_0^T \vec{B} \frac{d\vec{M}}{dt} dt = \int_0^T \left(B_z \frac{dM_z}{dt} + \tilde{b}_x \frac{d\tilde{m}_x}{dt} + \frac{d\tilde{m}_y}{dt} \right) dt. \quad (1.7)$$

Подставляя (1.4) – (1.6) в (1.7), можно получить:

$$\frac{W}{V} = \frac{2\pi\gamma M_0 b_0^2 T_2}{T_2^2 (\omega_B - \omega)^2 + 1 + \gamma^2 b_0^2 T_1 T_2}. \quad (1.8)$$

Если ввести следующие обозначения:

$$\Gamma = \frac{1}{\gamma T_2}, \quad (1.9)$$

$$B_{\omega} = \frac{\omega}{\gamma}, \quad (1.10)$$

$$B_z = \frac{\omega_B}{\gamma}, \quad (1.11)$$

тогда для объемной мощности работы электромагнитного СВЧ поля получим следующее выражение:

$$\frac{W}{VT} = \frac{2\pi b_0^2 M_0}{S} \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2^2 + (B_z - B_{\omega})^2}, \quad (1.12)$$

где $S = \sqrt{1 + \gamma^2 b_0^2 T_1 T_2}$, $\Gamma_2 = \Gamma_{20} S$.

Таким образом, формула (1.12) описывает поглощение, а зависимость от магнитного поля можно назвать линией поглощения. Такая форма линии – лорентцева форма (лорентциан), она описывает поглощение энергии электромагнитной волны одиночным резонансным центром.

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.]:

$$Y = Y_{\max} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (x - x_r)^2} \quad (1.13)$$

Первая производная лорентциана имеет вид:

$$Y' = -Y_{\max} \frac{2\Gamma^2(x - x_r)}{[\Gamma^2 + (x - x_r)^2]^2} \quad (1.14)$$

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:

$$Y = Y_{\max} \exp\left[\frac{-(\ln 2)(x - x_r)^2}{\Gamma^2}\right] \quad (1.15)$$

Первая производная гауссиана имеет вид:

$$Y' = -Y_{\max} \frac{2(\ln 2)(x - x_r)}{\Gamma^2} \exp\left[\frac{-(\ln 2)(x - x_r)^2}{\Gamma^2}\right] \quad (1.16)$$

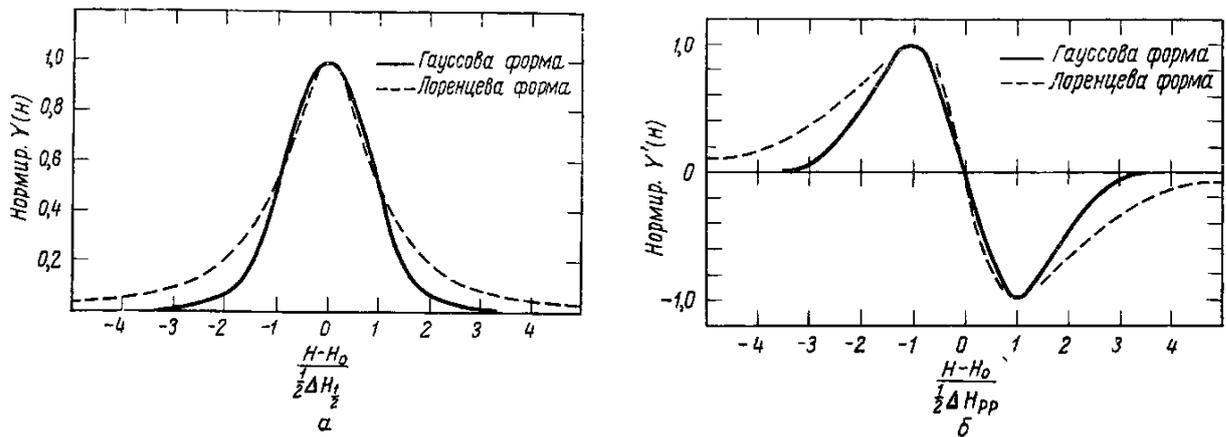


Рис.1.2 Внешнее различие лорентцевой и гауссовой линии, нормированных на максимум: а - лорентцева и гауссова линия с одинаковыми ширинами на полувысоте; б - первые производные лорентцевой и гауссовой линий с одинаковыми ширинами “от пика до пика”. H – изменяемое поле, H_0 - резонансное поле, $\frac{1}{2} \Delta H_{\frac{1}{2}}$ - полуширина на половине высоты.

Свертка формул (1.13) и (1.15) выглядит следующим образом:

$$Y = \int_{-\infty}^{+\infty} h(B' - B_0) Y(B, B', \Gamma_L) dB' \quad (1.17)$$

Лорентциан центрирован в поле B' , а гауссиан в поле B_0 . Таким образом, функция Гаусса уменьшает амплитуду лорентциана по мере удаления от B_0 . Параметры Γ_L и Γ_G характеризуют ширину лорентциана и гауссиана, соответственно. Свертка (1.17)

называется функцией Фойгта (фойгтиан). В общем случае фойгтиан нельзя записать в виде аналитических функций. Фойгтиан часто используют, если спектральную линию нельзя описать ни лорентцианом, ни гауссианом.

Если $\frac{\Gamma_L}{\Gamma_G} \rightarrow 0$, то функция Фойгта стремится к гауссиану. Если $\frac{\Gamma_G}{\Gamma_L} \rightarrow 0$, то она

стремится к лорентциану. То есть лорентциан и гауссиан – предельные случаи фойгтиана, а фойгтиан – промежуточная форма линии.

Спектральную линию не всегда удаётся аппроксимировать лорентцианом, гауссианом и фойгтианом. 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.]:

$$Y = Y_{\max} \left[1 + (2^{q-1} - 1) \left(\frac{x - x_r}{\Gamma} \right)^2 \right]^{-1/(q-1)} \quad q \in (1, \infty) \quad (1.18)$$

Первая производная тцаллиана имеет вид:

$$Y' = -Y_{\max} \frac{2^{q-1} - 1}{q-1} \frac{2}{\Gamma^2} (x - x_r) \times \left[1 + (2^{q-1} - 1) \left(\frac{x - x_r}{2\Gamma} \right)^2 \right]^{-q/(q-1)} \quad (1.19)$$

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 (1.18) может быть нормирована и коэффициент Y_{\max} будет равен:

$$Y_{\max} = Y|_{x=x_r} = \frac{(2^{q-1} - 1)^{1/2}}{\Gamma \beta\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{q-1} - \frac{1}{2}\right)} \quad (1.20)$$

где β - бетта 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". Важно отметить, что с помощью параметра q можно регулировать не только ширину (расстояние между экстремумами) спектральной линии, но и её форму.

1.4. Влияние мощности СВЧ генератора на спектры ЭПР

Хотя явление ЭПР связано с поглощением энергии СВЧ поля в образце, в спектрометре ЭПР измеряется не сама мощность, а изменение напряжения на кристаллическом детекторе (рис. 1.3). Нужно найти связь между этими величинами. Блок-схема взаимодействия клистрона, резонатора и кристаллического детектора показана на (рис. 1.3)

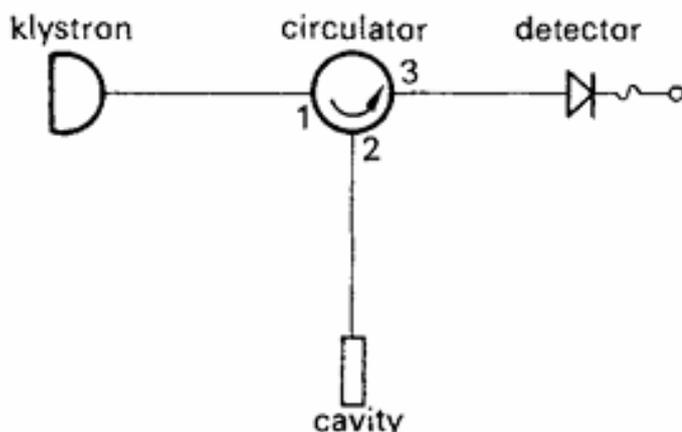


Рис. 1.3 Электромагнитная волна от клистрона через волноводы поступает в резонатор (cavity) с образцом и на кристаллический детектор.

Блок-схему на рис. 1.3 можно заменить [Альтшулер, 1972] эквивалентной электрической схемой (рис. 1.4). В схеме рис. 1.4 считаются заданными мощность генератора СВЧ P_1 , его частота ω , коэффициенты взаимной индукции M , активное сопротивление резонансного контура r (выделяющееся в нем тепло Джоуля-Ленца эквивалентно поглощению энергии СВЧ поля), сопротивление генератора СВЧ R . Нужно найти напряжение на детекторе V_2 . Обозначим ток в левом контуре I_1 , в резонансном контуре I , в правом контуре I_2 .

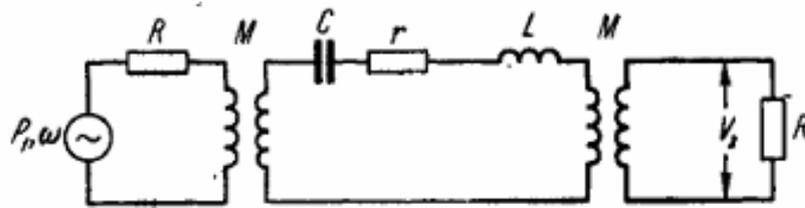


Рис. 1.4 Эквивалентная электрическая схема (рис. 1.3), на которой клистрон (источник переменного напряжения), и детектор резонатор (активное сопротивление) образуют систему трёх индуктивно связанных контуров [Альтшулер С.А, 1972].

Внешним источником напряжения V для резонансного контура является его индуктивная связь с контуром генератора, дающая (согласно определению взаимной индукции) напряжение $V=I_1 \cdot M$. Ток I_1 связан с мощностью P_1 и напряжением генератора формулой: $P_1=I_1 \cdot V_1=I_1 \cdot 2R$, где R - сопротивление левого контура. Поэтому $V=I_1 \cdot M=\sqrt{P_1} \cdot M/R$. Рассуждая аналогично, приходим к выводу, что источником напряжения для правого контура является его индуктивная связь с резонансным контуром: $V_2=I \cdot M$. Ток I в резонансном контуре при резонансе в последовательном RLC контуре определяется только активным сопротивлением r (так как напряжения на конденсаторе и катушке индуктивности при резонансе компенсируют друг друга): $I=V/r=\sqrt{P_1} \cdot M/(r \cdot R)$. Значит,

$$V_2 = IM = \sqrt{P_1} M^2 / (rR) \quad (1.21)$$

Соотношение показывает, что напряжение на кристаллическом детекторе, а, значит, и конечный спектр (на выходе спектрометра ЭПР), пропорционален квадратному корню из мощности генератора P_1 - величиной, регулируемой при работе на спектрометре. Теперь вспомним, что генератор создаёт в резонаторе электромагнитное поле, плотность энергии которого пропорционально квадрату электрической и магнитной компонент:

$$\frac{W}{V} = \frac{\mu_0 H^2}{2} + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \quad (1.22)$$

Для бегущих и стоячих электромагнитных волн (в резонаторе волна стоячая), средние плотности энергий магнитной и электрических компонент равны, поэтому:

$$\left\langle \frac{W}{V} \right\rangle = \mu_0 \langle H^2 \rangle = \frac{b_0^2}{2\mu_0} \quad (1.23)$$

где учтено, что средний квадрат косинуса (или синуса) равен 1/2. Если, $P_0 \sim b_0^2$ то из (1.21) следует $V_2 \sim b_0$. Поэтому сигнал поглощения, регистрируемый детектором спектрометра, должен содержать в числителе первую степень амплитуды магнитного поля

$$Y = \frac{b_0 M_0}{S} \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2^2 + (B - B_r)^2} \quad (1.24)$$

Поэтому, при малых значениях СВЧ-мощности сигнал поглощения увеличивается пропорционально квадратному корню из СВЧ-мощности (общий случай см. в разделе 2.2 главы «Методика»).

1.5 Примеры экспериментальных плохоразрешенных спектров ЭПР

Часто требуется определить, является ли полученный экспериментальный спектр суммой нескольких компонент. На рисунке 1.5 изображен экспериментальный спектр поликристалла, который описывается суммой двух компонент [Koksharov, 2005]. В статье [Koksharov, 2005] были исследованы образцы, для каждого из которых обнаружили, что линия ЭПР ближе к лоренцевой, чем к гауссовой. Однако крылья исследуемых спектров заметно расширены, что может указывать на двухлинейную структуру. Для более подробного анализа спектры были разложены на две лорентцевы кривые. Компьютерный анализ спектров ЭПР указывает на то, что существуют два типа ЭПР-активных центров, связанных со спинами с разной степенью делокализации.

Тетрахлорбензол (ТСВ) является одним из прототипов органических молекулярных кристаллов, в которых движение триплетных экситонов одномерно [Zieger J, 1978]. В статье [Zieger J, 1978] исследованы спектры экситонов и обнаружено, что они всегда имеют форму между гауссовой и лоренцевой, в основном ближе к гауссовой. С увеличением мощности микроволн наблюдается расширение линии и насыщение. Кроме того, форма линии изменяется

характерным образом, что показано на рис. 1.6. Такое поведение экспериментального спектра может также свидетельствовать о его многокомпонентности.

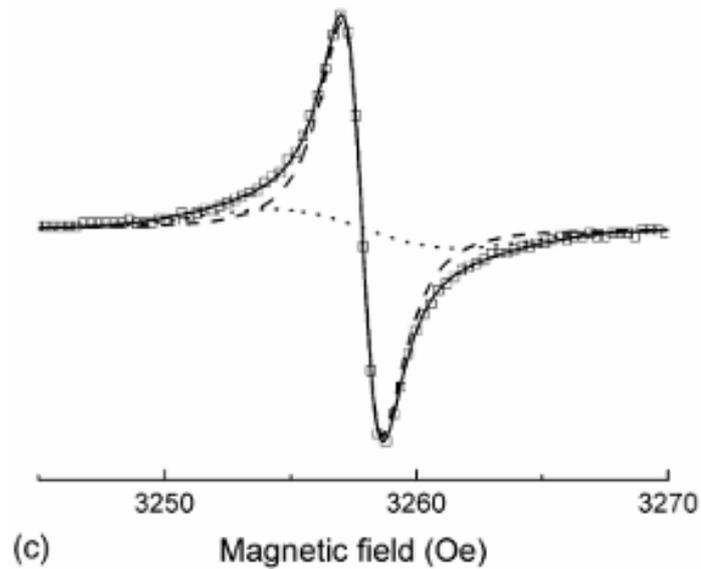


Рис. 1.5 Квадратные символы: экспериментальные точки; сплошные линии: результаты моделирования экспериментальных спектров суммой двух лоренцианов, которые показаны пунктирными линиями [Koksharov, 2005].

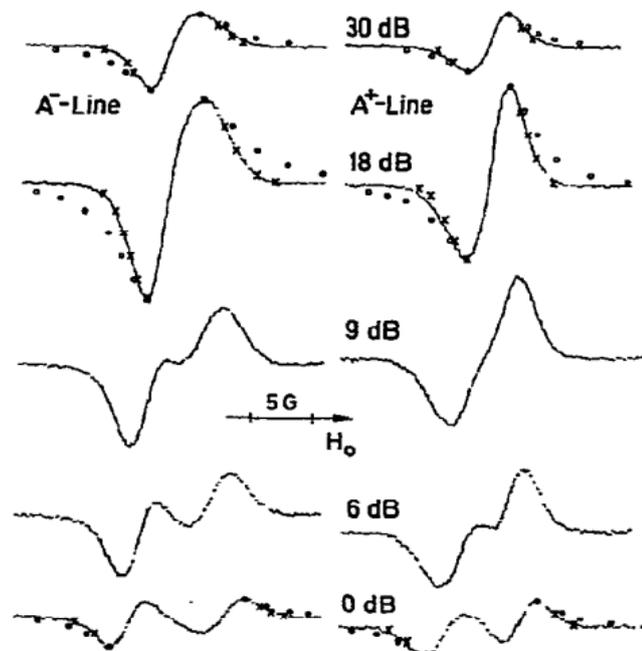


Рис. 1.6 Форма линий ЭПР экситонов, 9 ГГц, 4.2 К в зависимости от мощности микроволн. 0 дБ соответствует полной мощности микроволн 65 мВт. Гауссовы и лоренцевы формы линий подгоняются с использованием символов “х” и “о”.

Глава 2. Методика

2.1. Метод модуляционного искажения

В ЭПР спектрометрах используется модуляция магнитного поля, принцип которой показан на рис. 2.1.

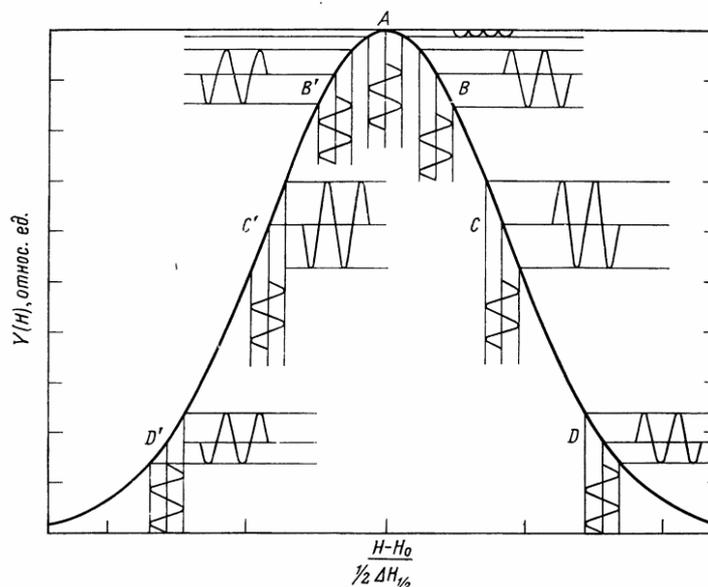


Рис. 2.1 Принцип амплитудной модуляции квазипостоянного магнитного поля для записи сигнала ЭПР в виде производной поглощения [Пул,1967]. Сплошная линия — сигнал поглощения без модуляции. Вертикальные синусоиды — модулирующее гармоническое магнитное поле (100 кГц). Горизонтальные синусоиды — переменная составляющая сигнала поглощения.

Как видно из рисунка 2.1 на постоянное магнитное поле $H_0 + H_\delta$ накладывается переменное поле $1/2 H_m \sin \omega_m t$, где H_m — амплитуда модуляции, $\omega_m = 628 \text{ с}^{-1}$, 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. Значение напряженности магнитного поля H в момент времени t дается формулами:

$$H = H_0 + H_\delta + H_{\text{mod}} \quad (2.1)$$

$$H = H_0 + \Delta H_0 \left(\frac{t}{t_0} - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} H_m \sin \omega_m t \quad (2.2)$$

где

$$H_{\delta} = \Delta H_0 \left(\frac{t}{t_0} - \frac{1}{2} \right) \quad (2.3)$$

Предполагается, что развертка достаточно медленная, т.е. в интервале прохождения между пиковыми значениями обычно наблюдаемой производной резонансной линии (или за время прохождения ширины линии на полувысоте) укладывается большое число периодов модулированного напряженности. При этих условиях магнитное поле $H_0 + H_{\delta}$ можно считать почти постоянным.

Благодаря модуляции магнитного поля по закону $\sin \omega_m t$, поглощение СВЧ поля представляется в виде суммы большого числа гармоник:

$$F(H) = \sum_{n=0}^{\infty} [a_n(H) \cos n\omega_m t + b_n(H) \sin n\omega_m t] \quad (2.4)$$

Для лорентциана фурье-амплитуды a_n записываются в виде интеграла:

$$a_n = \frac{\omega_m}{\pi} \int_{-\pi/\omega_m}^{\pi/\omega_m} \frac{\sin n\omega_m t dt}{(1/2\Delta H_{1/2})^2 + (H_{\delta} + 1/2H_m \sin \omega_m t)^2} \quad (2.5)$$

Первые две из фурье-амплитуд равны [Пул, 1967]:

$$a_0 = \left(\frac{4}{H_m} \right)^2 \frac{\sqrt{u}}{2(u-\gamma)\sqrt{u-2}} \quad (2.6)$$

$$a_1 = \pm a_0 \sqrt{\frac{2\gamma}{u} - 1} \quad (2.7)$$

$$u = \gamma + \sqrt{\gamma^2 - 16 \left(\frac{H_{\delta}}{H_m} \right)^2} \quad (2.8)$$

$$\gamma = 1 + \left(\frac{2H_{\delta}}{H_m} \right)^2 + 3 \left(\frac{\Delta H_{pp}}{H_m} \right)^2 \quad (2.9)$$

В настоящей работе рассчитаны значения a_1 для более общей формы линии (тцаллиана). Сравнение с вышеприведенными литературными данными для лорентциана показало корректность наших расчетов.

2.2 Метод кривых насыщения

Рассмотрим влияние мощности СВЧ генератора на спектры ЭПР. Так как ток детектора пропорционален квадратному корню из микроволновой мощности, можно записать формулу (1.12), описывающую лорентцеву форму линии поглощения из предыдущей главы в следующем виде:

$$Y = k \frac{b_0 M_0}{S} \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2^2 + (B - B_R)^2} \quad (2.10)$$

где k - некоторая постоянная, зависящая от конкретного спектрометра, но не зависящая от мощности генератора СВЧ, а также:

$$\Gamma_{20} = \frac{1}{\gamma T_2} \quad (2.11)$$

$$S = \sqrt{1 + \gamma^2 b_0^2 T_1 T_2} \quad (2.12)$$

$$\Gamma_2 = \Gamma_{20} S \quad (2.13)$$

Формулу для спектра ЭПР получим дифференцированием (2.10) по B :

$$Y' = -k \frac{2b_0 M_0}{S} \frac{2\Gamma_2 (B - B_R)}{[\Gamma_2^2 + (B - B_R)^2]^2} \quad (2.14)$$

Ещё раз продифференцируем (2.14)

$$Y'' = -k \frac{2b_0 M_0 \Gamma_2}{S} \left(\frac{1}{[\Gamma_2^2 + (B - B_R)^2]^2} - \frac{4(B - B_R)^2}{[\Gamma_2^2 + (B - B_R)^2]^3} \right) = -k \frac{2b_0 M_0 \Gamma_2}{S} \frac{\Gamma_2^2 - 3(B - B_R)^2}{[\Gamma_2^2 + (B - B_R)^2]^2} \quad (2.15)$$

Вторая производная Y'' обращается в ноль в точках экстремумов Y' :

$$B = B_R \pm \frac{\Gamma_2}{\sqrt{3}} \quad (2.16)$$

Расстояние между точками в (2.16) равно "peak-to-peak" ширине спектра ЭМР (2.14):

$$\Delta B_{pp} = \frac{2\Gamma_2}{\sqrt{3}} = \frac{2\Gamma_{20} \sqrt{1 + \gamma^2 b_0^2 T_1 T_2}}{\sqrt{3}} \quad (2.17)$$

Подставляя в (2.14) $B = B_R - \Gamma_2 / \sqrt{3}$ и умножая на два (так как лорентциан симметричный), получаем "peak-to-peak" амплитуду спектра ЭПР:

$$A_{pp} = k \frac{b_0 M_0 \sqrt{3}}{S \Gamma_2^2} = k \frac{b_0 M_0 \sqrt{3}}{\Gamma_{20}^2 (1 + \gamma^2 b_0^2 T_1 T_2)^{3/2}} \quad (2.18)$$

Можно записать (2.17) и (2.18) как функции мощности P генератора СВЧ, связав её с линейным законом, $b_0^2 = k_p P$, где k_p ещё одна постоянная, зависящая от конструктивных особенностей спектрометра:

$$A_{pp} = k \frac{b_0 M_0 \sqrt{3}}{S \Gamma_2^2} = k \frac{\sqrt{P} M_0 \sqrt{3 k_p}}{\Gamma_{20}^2 (1 + \gamma^2 b_0^2 T_1 T_2)^{3/2}} \quad (2.19)$$

В общем виде формула (2.19) записывается как:

$$A_{pp} = const_2 \frac{\sqrt{P}}{\left(1 + \frac{P}{P_{05}}\right)^{b/2}} \quad (2.20)$$

где величина b называется параметром неоднородности. Есть два предельных случая: $b=3$ - однородное насыщения и $b=1$ - неоднородное насыщение. Последний случай возникает, когда линия ЭПР представляет собой суперпозицию сдвинутых относительно друг друга линий лорентцевой формы под общей огибающей.

Из (2.17) следует, что для лорентцевой формы линии ЭПР зависимость квадрата "peak-to-peak" ширины линии описывается линейным законом:

$$\Delta B_{pp}^2 = \Delta B_{pp0}^2 + \frac{4 k_p T_1}{3 T_2} P \quad (2.21)$$

Приведем формулу (2.14) к более удобной для моделирования форме, подставив в (2.14) формулы (2.12) – (2.13), а также подставив $b_0 = \sqrt{k_p P}$:

$$Y' = -k \frac{b_0 M_0}{S} \frac{2 \Gamma_2 (B - B_R)}{[\Gamma_2^2 + (B - B_R)^2]^2} = -k \sqrt{k_p} M_0 \frac{\sqrt{P}}{\sqrt{1 + \gamma^2 k_p P T_1 T_2}} \frac{2 \Gamma_{20} \sqrt{1 + \gamma^2 k_p P T_1 T_2} (B - B_0)}{[\Gamma_{20}^2 (1 + \gamma^2 k_p P T_1 T_2) + (B - B_0)^2]^2} \quad (2.22)$$

Сделаем замену констант $P_{05} = 1 / \gamma^2 k_p T_1 T_2$, $A = -k \sqrt{k_p} M_0$:

$$Y' = A \frac{2 \Gamma_{20} \sqrt{P} (B - B_0)}{\left[\Gamma_{20}^2 \left(1 + \frac{P}{P_{05}}\right) + (B - B_0)^2\right]^2} \quad (2.23)$$

P_{05} - параметр, характеризующий эффект насыщения.

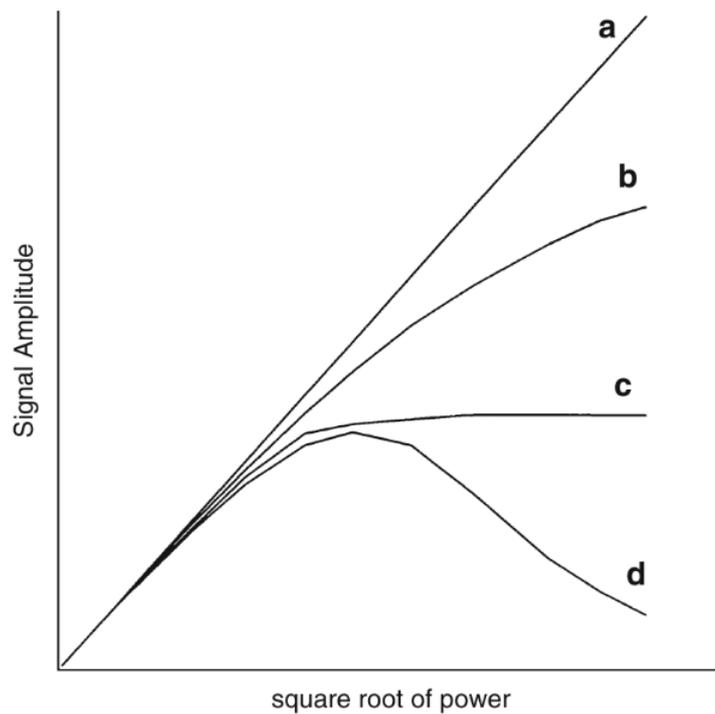


Рис. 2.2 График амплитуды сигнала в зависимости от квадратного корня мощности микроволн, падающих на резонатор, зависимость называется кривой насыщения мощности. На рисунке представлены кривые насыщения мощности ЭПР для четырех случаев: (a) отсутствие насыщения мощности – короткие времена релаксации; (b) небольшая степень однородного насыщения – средние времена релаксации; (c) неоднородное насыщение, проявляющееся в "выравнивании" кривой насыщения при относительно низкой мощности, но без последующего уменьшения амплитуды сигнала ЭПР; (d) однородное насыщение, проявляющее максимум на кривой насыщения из-за длительных времен релаксации. Если был бы наблюдаем только участок кривой, показанный в (b), было бы невозможно различить однородное и неоднородное уширение [Eaton, 2010].

На рисунке 2.2 изображен график амплитуды сигнала в зависимости от квадратного корня мощности микроволн, падающих на резонатор, который соответствует формуле 2.20. На рисунке 2.3 изображена экспериментальная зависимость насыщения от резонатора, измеренная на образце DPPH (свободный радикал) [Brustolon, 2009]. Видно, что экспериментальные данные согласуются с указанными выше теоретическими зависимостями.

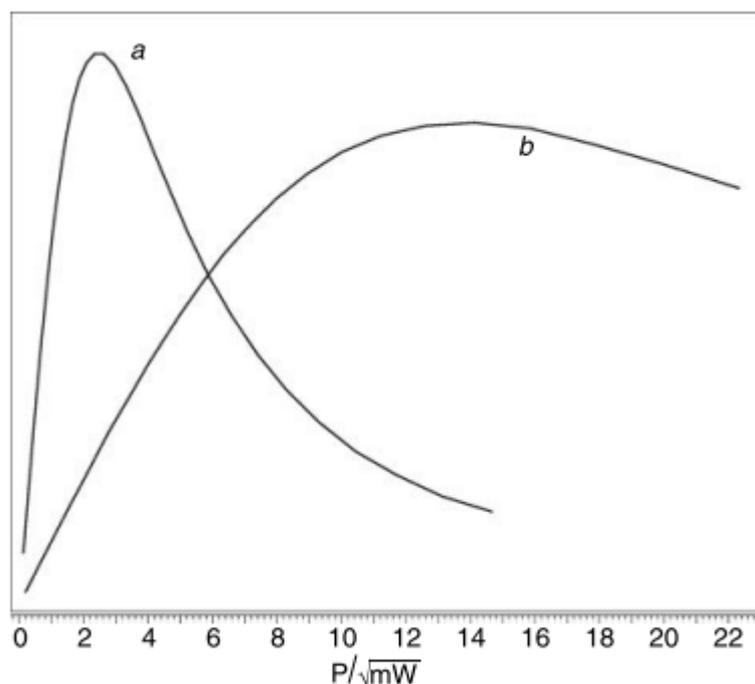


Рис. 2.3 Зависимость насыщения от резонатора, измеренная на образце DPPH (однородная линия, $T_{1,2} \approx 100$ нс) в ER 4123D (спектр а) и ER 4102ST (спектр б). Полученные значения $P_{1/2}$ составляют 377 мВт (ER 4102ST) и 11 мВт (ER 4123D). В этом примере параметр неоднородности равен $b=2.9$, что указывает на однородный характер линии [Brustolon, 2009].

Глава 3. Результаты

3.1. Критерий многокомпонентности синглетного спектра ЭПР

Будем называть синглетную линию ЭПР однокомпонентной («чистой»), если:

- (1) она с хорошей точностью описывается функцией Тцаллиса;
- (2) связь между параметрами тцаллиана выражается формулой:

$$\Delta V_{pp} = 2\Gamma \left(\frac{q-1}{q+1} \frac{1}{2^{q-1}-1} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

- (3) зависимости параметров тцаллиана Γ (полуширина), ΔV_{pp} (пик-то-пик ширина), A_{pp} (амплитуда сигнала) от СВЧ-мощности и амплитуды модуляции h_m соответствовали данному значению q (параметр формы линии).

Если хотя бы один из этих критериев нарушается, синглетный сигнал может быть образован наложением двух или более независимых сигналов различной

формы (разные параметры q) или сигналов одинаковой формы, но с неодинаковой шириной. Конечно, для компонент могут отличаться и оба фактора (форма и ширина).

Зависимости параметров чистых линий лоренцевой и гауссовой форм от СВЧ-мощности приведены ниже в разделе 2.2. Аналогичные аналитические зависимости для произвольного значения параметра формы q , к сожалению, в литературе отсутствуют. Поэтому для анализа плохоразрешенных спектров методом кривых насыщения, мы использовали представление плохоразрешенного спектра в виде суммы двух лорентцианов.

Зависимости параметров чистого тцаллиана от амплитуды модуляции в литературе также отсутствуют (за исключением частных случаев гауссиана и лорентциана) однако, они были получены в этой работе и представлены в следующем разделе.

На рисунке 3.1 приведен пример экспериментального спектра и его аппроксимация одним тцаллианом (формула 1.19). Поиск параметров q^* , Γ^* , Y_{\max}^* , B_0^* подгоночной функции проводился за счет минимизации квадрата отклонений экспериментальных и расчетных значений в $N_p=10000$ точках:

$$\sum_{i=1}^{N_p} \frac{(Y(B_i) - Y_i(B_i, q^*, \Gamma^*, Y_{\max}^*, B_0^*))^2}{N_p} \rightarrow \min \quad (3.2)$$

Из рис. 3.1 видно, что найденная зависимость недостаточно хорошо описывает экспериментальный спектр. В этом можно дополнительно убедиться следующим способом. С помощью найденных в результате аппроксимации параметров q^* и Γ^* можно определить значение ΔB_{pp}^* подгоночного тцаллиана.

$$\Delta B_{pp}^* = 2\Gamma^* \left(\frac{q^* - 1}{q^* + 1} \frac{1}{2^{q^* - 1} - 1} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

Сравнивая ΔB_{pp}^* с шириной ΔB_{pp} экспериментальной линии, можно увидеть, что они достаточно сильно отличаются.

$$|\Delta B_{pp}^* - \Delta B_{pp}| = 0.7 \quad (3.4)$$

Это различие позволяет предположить, что линия ЭПР является составной.

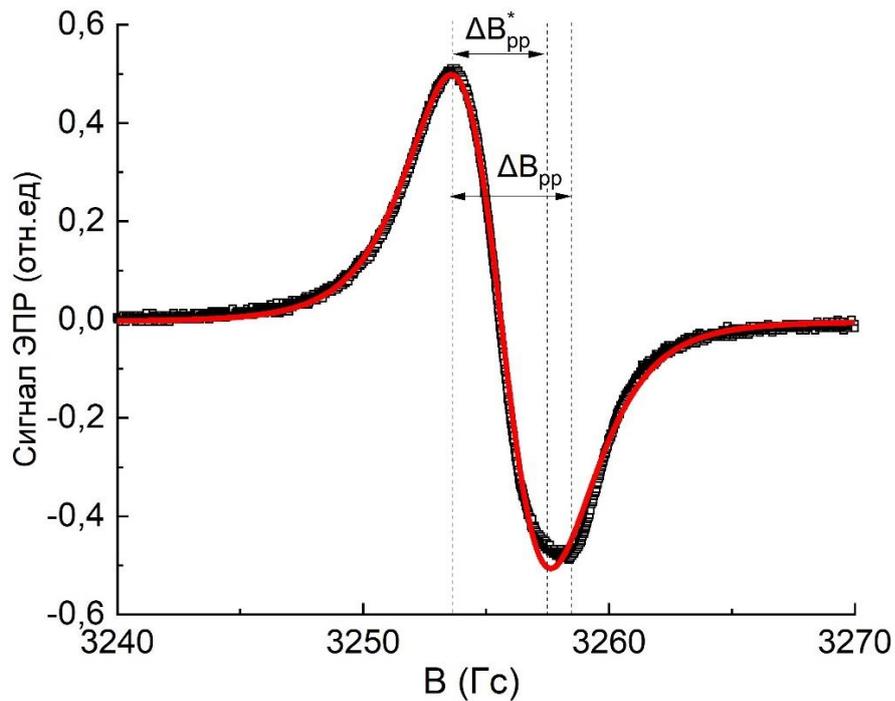


Рис. 3.1 Спектр ЭПР образца полифталоцианина. Квадратные символы: экспериментальные точки, $\Delta B_{pp}=4.74$ Гс; Красная линия: результат аппроксимации спектра одним тцаллианом (формула 1.19) полученные в результате аппроксимации параметры: $q^* = 1.37$, $\Gamma^* = 2.76$ Гс, $Y_{max}^* = 2.05$, $B_0^* = 3256$ Гс, $\Delta B_{pp}^* = 4.04$ Гс.

Таким образом, удобным критерием многокомпонентности синглетной линии может служить значительная разница ширины подгоночного тцаллиана ΔB_{pp}^* и ширины экспериментального спектра ΔB_{pp} .

3.2 Влияние амплитуды модуляции на форму и параметры синглетной линии ЭПР тцаллиановой формы

Для применения метода модуляционного искажения к экспериментальным спектрам необходимо исследовать влияние амплитуды модуляции на форму и параметры теоретической симулированной линии ЭПР тцаллиановой формы

В целом, влияние амплитуды модуляции h_m на чистые тцаллианы (с параметром формы q) можно описать следующим образом.

- (1) Форма линии искажается при увеличении амплитуды модуляции.
- (2) Ширина ΔB_{pp} возрастает при увеличении амплитуды модуляции и в пределе

больших h_m отношение $\Delta B_{pp}/h_m$ стремится к 1.

(3) Амплитуда сигнала A_{pp} изменяется немонотонно: сначала увеличивается, затем, достигнув максимума, начинает уменьшаться.

(4) Ошибка подгонки модуляционно искаженной линии ЭПР функцией Тцаллиса с параметрами q^* , Γ^* , A_{pp}^* , ΔB_{pp}^* возрастает с увеличением амплитуды модуляции.

(5) Значение q^* подгоночного тцаллиана для всех значений q уменьшается, и при некотором значении $h_m^* = h_m$, зависящем от q , становится меньше 1.

(6) Можно построить зависимость $\Gamma/\Delta B_{pp}$ от $h_m/\Delta B_{pp}$, не зависящей от погрешности подгонки искаженного спектра тцаллианом. Эта зависимость индивидуальна для каждого значения q .

Запишем в явном виде формулу для фурье-амплитуды a_1 , используя формулу (2.25). Обозначим $\theta = \omega_m t$.

$$a_1 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left(1 + (2^{q-1} - 1) \left[\frac{H_{\delta} + 1/2h_m \sin \theta}{\Gamma} \right]^2 \right)^{-1/(q-1)} \sin \theta d\theta \quad (3.5)$$

На рис. 3.2 показана зависимость ширины ΔB_{pp} от амплитуды модуляции h_m для чистого тцаллиана с $\Gamma=1$ Гс для двух типов формы линии (гауссиана и лорентциана). Совпадение результата наших расчетов с данными, известными из литературы, доказывает корректность написанной компьютерной программы.

Аналогичная зависимость для параметра A_{pp} от амплитуды модуляции h_m для чистого тцаллиана с $\Gamma=1$ Гс для двух типов формы линии (гауссиана и лорентциана) показана на рис. 3.3. Как и для ширины линии наблюдается хорошее совпадение результата наших расчетов с литературными данными. Заметим, что для других форм линии (с значениями q отличными от 2 и 1), зависимость $A_{pp}(h_m)$ также характеризуется ростом при малых h_m и последующим уменьшением после достижения максимума. Этот результат говорит о том, что на практике не имеет смысла значительно (более чем 3Γ) увеличивать амплитуду модуляции с целью повысить отношения «сигнал/шум».

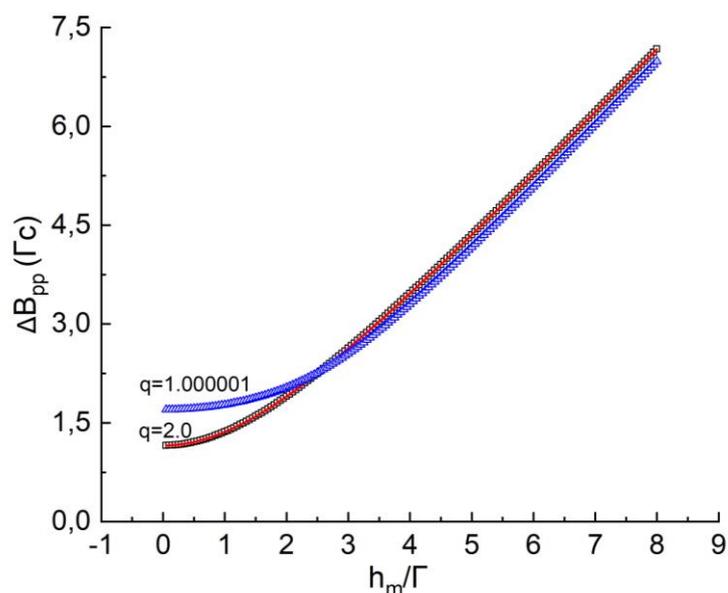


Рис 3.2 Зависимость ΔB_{pp} от h_m/Γ для для двух видов формы линии: черные символы – лорентциан, синие – гауссиан, красная линия — формула (34), с.218 [Пул, 1970].

При увеличении амплитуды модуляции форма линии чистого тцаллиана искажается. Мы исследовали это искажения, подгоняя модуляционно-искаженный спектр функцией Тцаллисса. Погрешность подгонки зависит от значения q неискаженного тцаллиана и от величины h_m (рис. 3.4).

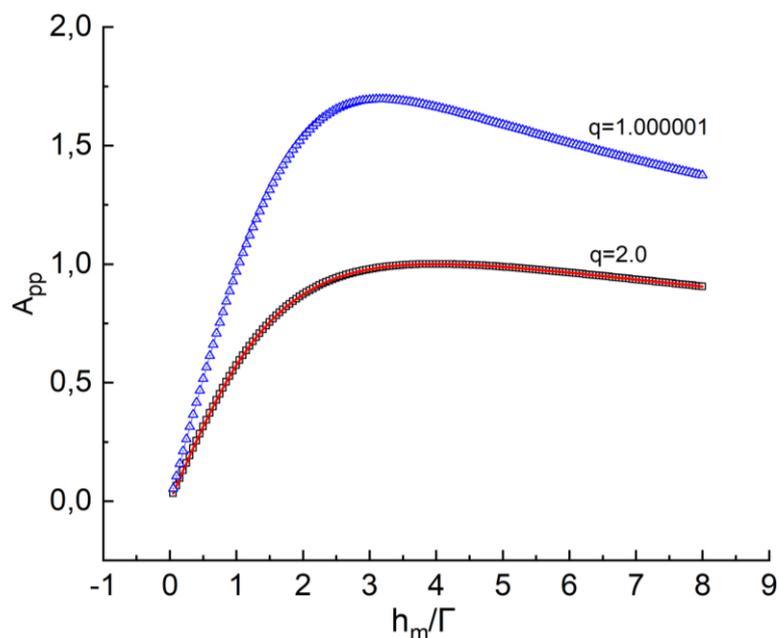


Рис. 3.3 Зависимость A_{pp} от h_m/Γ для двух форм линии: черные символы – лорентциан, синие – гауссиан, красная линия — литературные данные (формулы 1.26-1.29).

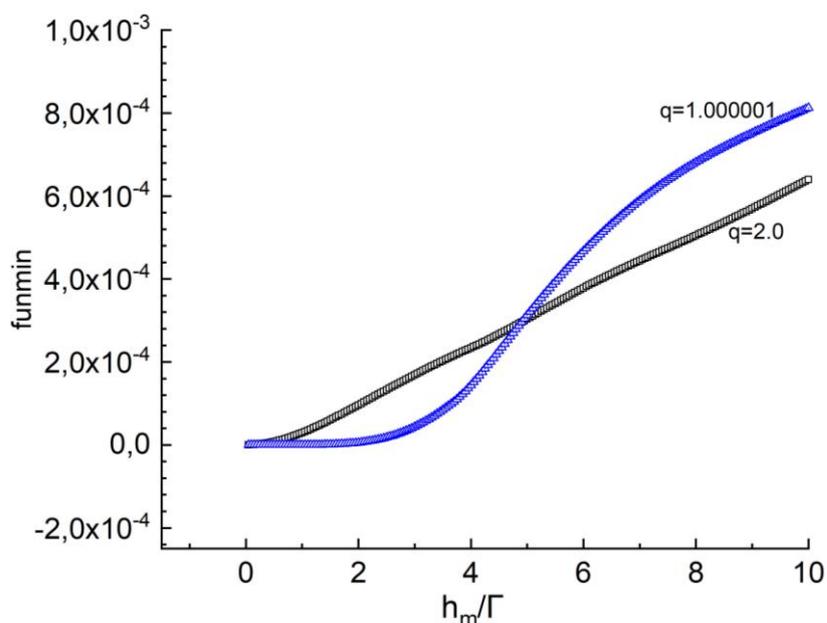


Рис. 3.4 Зависимость минимальной ошибки подгонки ($funmin$) от h_m/Γ для двух форм линии. Черные символы – лорентциан, синие – гауссиан.

На рис. 3.4 приведена минимальная ошибка подгонки модуляционно-искаженных лорентциана и гауссиана в зависимости от амплитуды модуляции. Интересно, что погрешность подгонки гауссиана мала вплоть до значения h_m , при котором параметр A_{pp} достигает максимума, а затем начинает заметно увеличиваться. Для лорентциана минимальная ошибка подгонки увеличивается с ростом h_m почти линейно.

На рис. 3.5 показаны зависимости параметра формы q^* подгоночного тцаллиана для разных значений q . Из рисунка видно, что q^* монотонно уменьшается с ростом h_m для всех значений q и достигает значений 1 при значении h_m , которое увеличивается с ростом q .

Таким образом, общим типом поведения модуляционно искаженного чистого тцаллиана при увеличении амплитуды модуляции является стремление к линии гауссовой формы. Чистый гауссиан при увеличении h_m приближенно описывается тцаллианом с $q < 1$. При очень больших значениях h_m погрешность подгонки для всех q сильно возрастает, и описание спектров с помощью чистого тцаллиана не имеет практического смысла.

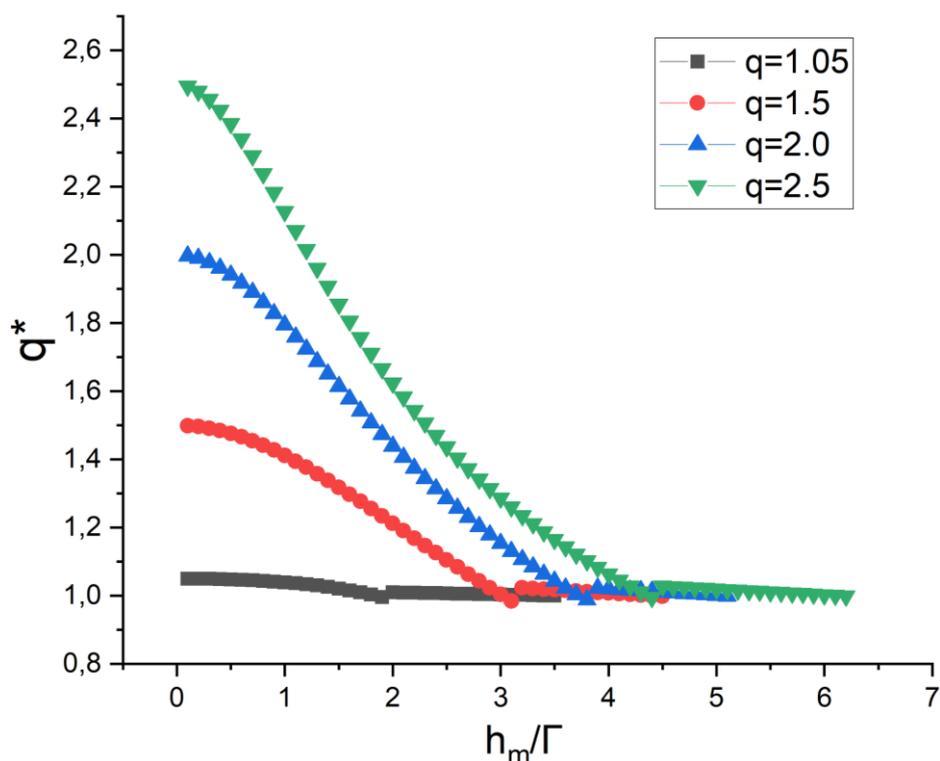


Рис 3.5 Зависимость параметра q^* подгоночного тцаллиана от h_m/Γ для симулированных тцаллианов с разными q : черные символы – тцаллиан при $q=1.05$, красные $q=1.5$, синие – тцаллиан при $q = 2.0$, зеленые $q=2.5$.

С практической точки зрения, более простым способом описать влияние амплитуды модуляции, по сравнению с подгонкой модуляционно-искаженного спектра функцией Тцаллиса, является построение зависимости отношения $1/\Delta V_{pp}$ от $h_m/\Delta V_{pp}$. Для такого построения достаточно измерить величину ΔV_{pp} непосредственно из спектра, величина h_m известна при по показаниям спектрометра ЭПР. Так как экспериментально определяемая ширина ΔV_{pp} пропорциональна теоретическому параметру (полуширине) Γ , который *a priori* неизвестен (или вообще не имеет смысла для многокомпонентного спектра) полезно построить универсальную теоретическую зависимость $\Gamma/\Delta V_{pp}$ от $(h_m/\Gamma)/(\Delta V_{pp}/\Gamma)$ (рис. 3.6). Эта зависимость универсальна, так как, во-первых, все описываемые ею параметры выражаются в единицах Γ , а, во-вторых, эти параметры получаются не в результате подгонки спектра теоретической функцией формы, выбор которой, вообще говоря,

неоднозначен (а процедура подгонки с неизбежностью имеет погрешность), а измеряются непосредственно по точкам экстремумов спектра (ΔV_{pp}) или задаются спектрометром (h_m). Удобство этой универсальной зависимости состоит в том, что, не зная точного значения полуширины Γ неискаженного экспериментального тцаллиана (если спектр описывается одним тцаллианом), из экспериментальной зависимости $1/\Delta V_{pp}$ от $h_m/\Delta V_{pp}$ можно найти сначала значение q (по характерной точке, в которой касательная к кривой вертикальна), а затем значение Γ , сравнивая теоретическую кривую $\Gamma/\Delta V_{pp}$ от $h_m/\Delta V_{pp}$ с данным q и экспериментальную кривую $1/\Delta V_{pp}$ от $h_m/\Delta V_{pp}$.

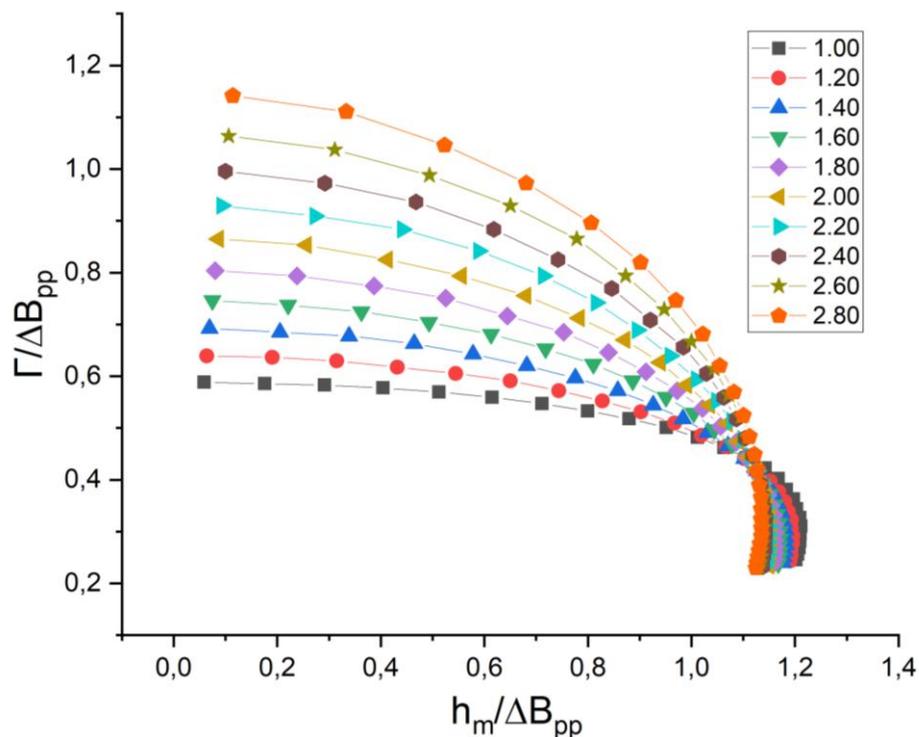


Рис. 3.6. Зависимость обратной ширины линии $\Gamma/\Delta V_{pp}$ от амплитуды модуляции h_m , деленной на ΔV_{pp} для модуляционно-искаженных тцаллианов с различными значениями параметра формы q .

Вертикальность касательной к кривым на рис. 3.6 означает значительное изменение ординаты при малом изменении абсциссы. Наши расчеты показали, что для $q=2$ (лорентциан) эта вертикальность касательной с высокой точностью

соответствует величине амплитуды модуляции, при которой форма модуляционно-искаженного спектра становится приближенно гауссовой ($q^*=1$ на рис. 3.5).

3.3. Способ проверки корректности разложения плохоразрешенного спектра на компоненты методом минимизации функционала ошибки

Метод наименьших квадратов (МНК) широко используется в спектроскопии для анализа спектров и определения параметров кривых. Этот метод позволяет оценивать параметры модели, описывающей экспериментально полученные данные. Несмотря на свою простоту метод наименьших квадратов не лишен недостатков. При аппроксимации экспериментальных спектров функцией с многими переменными (в нашем случае формула (3.6)) возникает проблема неопределенности, при которой нескольким наборам параметров могут соответствовать приблизительно одинаковые ошибки. Минимизируемая функция, может не быть квадратичной и не обладать свойством выпуклости. В таких случаях функция может иметь множество локальных минимумов и седловых точек. Этот недостаток снижает точность подгонки спектров методом наименьших квадратов.

Запишем формулу двухкомпонентного спектра ЭПР в общем виде в случае двух линий:

$$Y(B, \Gamma_1, B_{r1}, q_1, \Gamma_2, B_{r2}, q_2) = A_1 Y_1(B, \Gamma_1, B_{r1}, q_1) + A_2 Y_2(B, \Gamma_2, B_{r2}, q_2) \quad (3.6)$$

Y_1, Y_2 функции первой и второй компоненты (1.19). Γ_1 и Γ_2 - полуширины этих компонент. B_{r1} и B_{r2} резонансные поля, q_1 и q_2 - параметры формы линии, A_1 и A_2 - амплитудные коэффициенты.

Минимизируя функцию (3.7) можно определить параметры спектральной линии, которые удовлетворяют найденному минимуму:

$$\sum_{i=1}^{N_p} \frac{(Y_{\text{exp}}(B_i) - Y_i(B_i, A_1, \Gamma_1, B_{r1}, q_1, A_2, \Gamma_2, B_{r2}, q_2))^2}{N_p} \rightarrow \min \quad (3.7)$$

Где Y_i - сумма двух симулированных компонент с набором параметров $A_1, \Gamma_1, B_{r1}, q_1, A_2, \Gamma_2, B_{r2}, q_2$, Y_{exp} - экспериментальная зависимость, N_p - количество точек.

Из-за недостатков метода МНК, описанных выше, найденные параметры могут недостаточно точно описывать экспериментальную зависимость. В данной главе рассмотрен способ проверки корректности разложения, когда спектр ЭПР состоит из двух компонент лорентцевой формы линии ($q_1 = 2, q_2 = 2$).

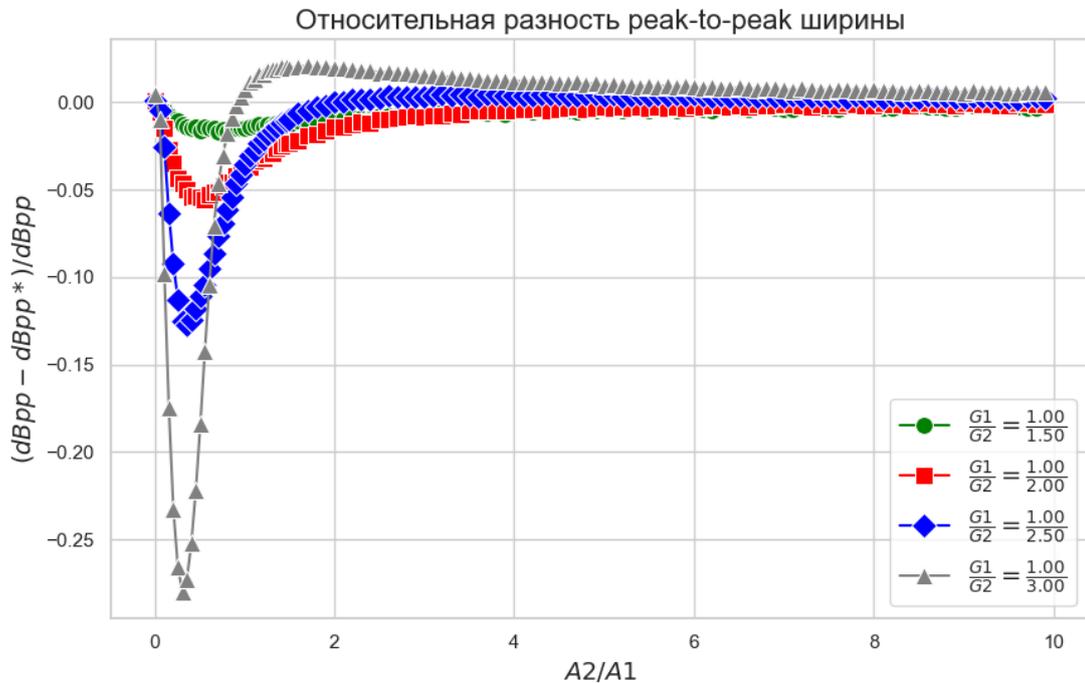


Рис. 3.7 Зависимость отклонения $(\Delta B_{pp} - \Delta B_{pp}^*) / \Delta B_{pp}$ при разных наборах параметров амплитуды A_1 и A_2 , полуширины Γ_1 и Γ_2 этих компонент. Отношение A_2 / A_1 изменяется от 0 до 10 при фиксированных Γ_1 / Γ_2 , значения которых указаны на рисунке.

Так как линия является составной, то ΔB_{pp}^* и ΔB_{pp} будут различаться на некоторую константу (формула 3.4). Построим теоретическую зависимость отклонения $(\Delta B_{pp} - \Delta B_{pp}^*) / \Delta B_{pp}$ при разных наборах параметров амплитуды A_1 и A_2 , полуширины Γ_1 и Γ_2 этих компонент (рис. 3.1). Зависимость, показанная на рисунке 3.7 для двух лорентцианов, дает дополнительный критерий, по которому можно оценить точность подгонки.

Найденные отношения A_2 / A_1 , Γ_1 / Γ_2 , а также отклонение $(\Delta B_{pp} - \Delta B_{pp}^*) / \Delta B_{pp}$ должны соответствовать найденной теоретической

зависимости (рис. 3.7). Таким образом, можно убирать те наборы параметров, которые не соответствуют зависимости, тем самым повышая точность аппроксимации.

3.4. Метод модуляционного искажения

Как показано в параграфе 3.3 метод наименьших квадратов, используемый для нахождения компонент экспериментального спектра, имеет некоторые ограничения. Описанный в предыдущей главе способ проверки корректности разложения применяется с учетом того, что спектр состоит из двух лорентцианов ($q_1 = 2, q_2 = 2$, формула 3.6). Он не позволяет проверить корректность разложения в общем случае, когда обе компоненты могут иметь параметр формы $q \in (1, 3]$. Рассмотрим метод модуляционного искажения, который дает возможность проверить корректность разложения в общем случае.

Так как при малых h_m влияние амплитуды модуляции на форму линии минимально, выбирается экспериментальный спектр с наименьшим h_m . Минимизируя функцию (3.7) находятся параметры двух компонент. В главе 3.2 было рассмотрено влияние амплитуды модуляции на форму и параметры синглетной линии ЭПР тцаллиановой формы. Определив начальные параметры неискаженного спектра (минимально искаженного) A, Γ, B, q , обеих компонент можно построить теоретические спектры компонент при разных значениях амплитуды модуляции h_m (формула 3.5). Теперь, когда есть спектры двух теоретических компонент для разных h_m можно построить суммарный теоретический спектр, сложив две компоненты для каждого h_m . Если аппроксимация (формула 3.7) была выполнена точно, то суммарный теоретический спектр будет иметь минимальные расхождения с экспериментальным спектром для разных h_m .

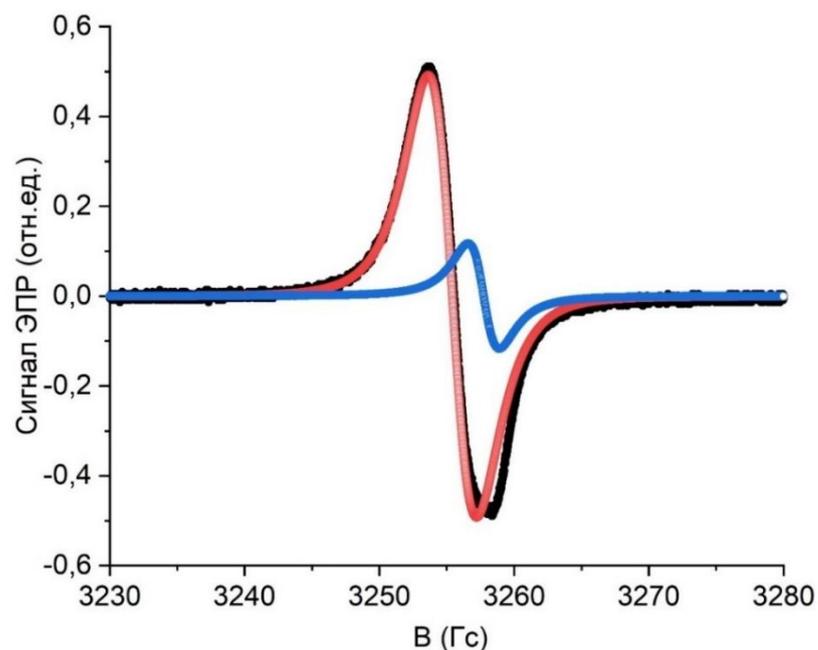


Рис. 3.8. Экспериментальный спектр полифталоцианина записанный при $h_m=0.1$ и его разложение на два тцаллиана, найденных методом МНК (формула 3.7). Черные символы – экспериментальный спектр. Красные символы – тцаллиан с параметрами $q_1=1.52$, $\Gamma_1=2.60$, $V_{0(1)}=3255.42$, $Y_{\max(1)}=1.01$, синие символы – тцаллиан с параметрами $q_2=1.99$, $\Gamma_2=1.99$, $V_{0(2)}=3257.94$, $Y_{\max(2)}=0.18$.

Рассмотрим метод модуляционного искажения на примере экспериментальных спектров сополимера тетранитрил пиромеллитовой кислоты с мочевиной.

Интерес к магнитным свойствам сопряженных полимеров (в т.ч. полифталоцианинов) обусловлен двумя основными причинами. Первая – возможная связь магнитных и электрических (а также оптических) свойств полимеров. Как известно, проводящие полимеры считаются перспективными для различных приложений в традиционной электронике, например, в качестве элементов солнечных батарей [Günes S, 2008], полевых транзисторов [de Boer, 2005], газовых сенсоров [H. Bai, 2007], а также в спинтронике [S. Schaefer, 2008] – новой области магнетоэлектроники. Вторая причина – перспективность полифталоцианинов как возможных претендентов на роль высокотемпературных органических (или металлоорганических) ферромагнетиков [A.R. Narutyunyan 1994].

Известно, что магнитные и электронные свойства фталоцианинов, как безметаллических, так и содержащих металлы, в большой степени зависят от особенностей кристаллической структуры [S. Heutz, 2007], и присутствия примесных атомов. Больше всего изучено влияние на свойства фталоцианинов кислорода [Ohta H, 2008]. Недавно показано, что так же как, в случае фуллеренов, допирование фталоцианинов щелочноземельными элементами может приводить к переходу в металлическое (и даже сверхпроводящее) состояние [M. Filibian, 2008]

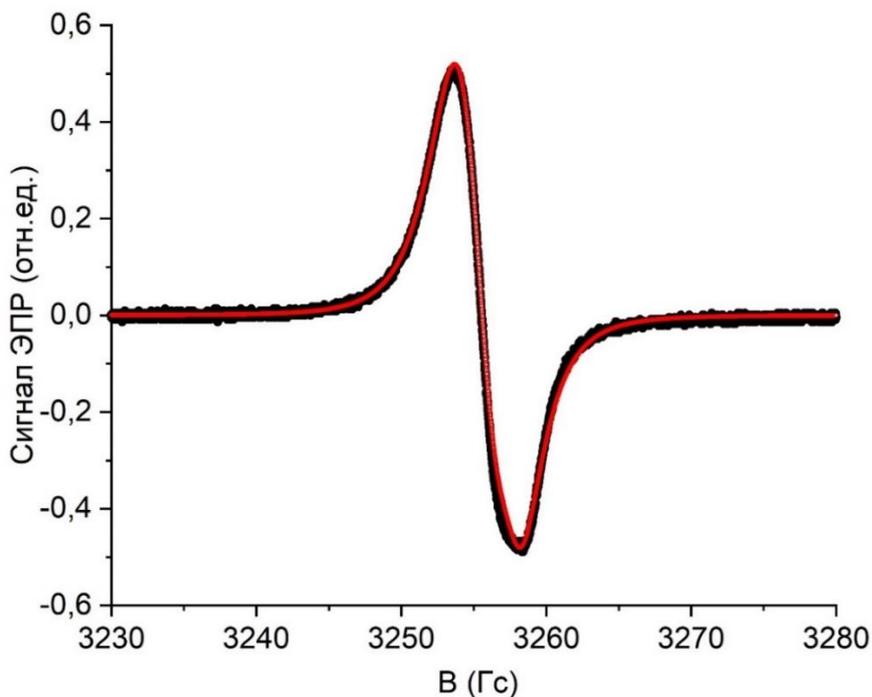


Рис. 3.9. Экспериментальный спектр полифталоцианина, записанный при $h_m=0.1$ и его аппроксимация суммой двух тцаллианов, найденных методом МНК (формула 3.7). Черные символы – экспериментальный спектр, красная линия – сумма двух тцаллианов, параметры которых указаны в описании к рисунку 3.8.

Спектры полифталоцианина были измерены при разных значениях амплитуды модуляции h_m . Параметры полифталоцианина: молекулярная масса $M=1100$ г/моль, электропроводность при 200К $\sigma_{200}=6.3 \cdot 10^{-11}$ С/см, ширина линии ЭПР $\Delta H=4.73$ (Гс). Более подробное описание параметров указано в статье [Dulov A. A, 2008] в таблице 1, вещество Sorolumer 1. Из всего набора экспериментальных измерений был выбран спектр с наименьшим h_m . Для этого спектра методом МНК были найдены теоретические значения параметров $A_1, \Gamma_1, B_{r1}, q_1, A_2, \Gamma_2, B_{r2}, q_2$. (раздел 3.5).

На рисунке 3.8 изображен экспериментальный спектр при амплитуде модуляции равной $h_m=0.1$ и две найденные из аппроксимации (формула 3.7) компоненты. На рисунке 3.9 изображен экспериментальный спектр и суммарный спектр найденных двух компонент. Используя найденные параметры по формуле 3.5, находится каждая из компонент для разных значений амплитуды модуляции.

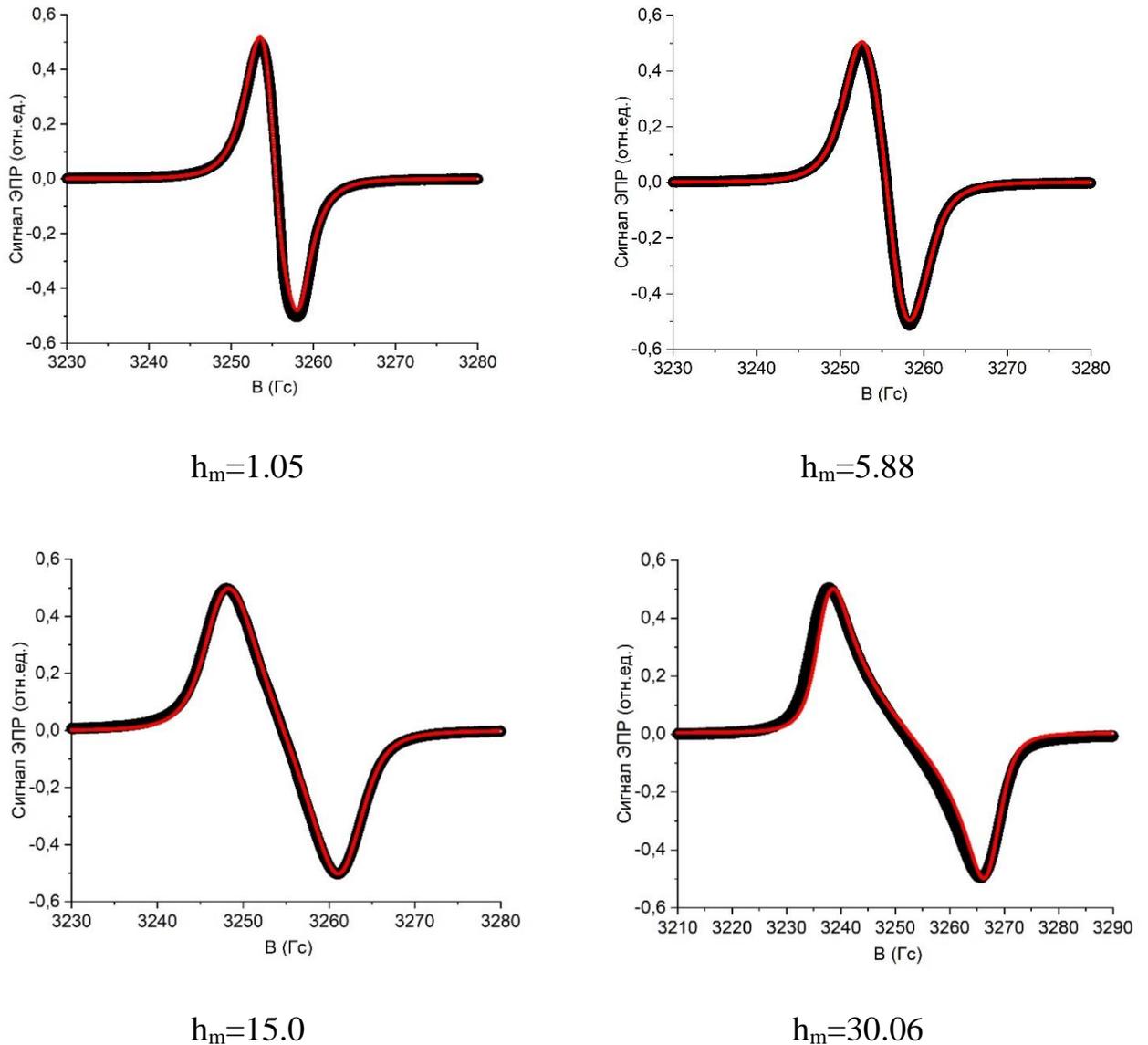


Рис. 3.10. Экспериментальный спектр полифталоцианина, записанный при разных значениях амплитуды модуляции и его аппроксимация суммой двух тцаллианов, найденных по формуле 3.5. Черные символы – экспериментальный спектр, красная линия – сумма двух тцаллианов, исходные параметры которых (при минимальном h_m) указаны в описании к рисунку 3.8.

На рисунке 3.10 изображен экспериментальный спектр для разных значений h_m , а также сумма компонент для этих же амплитуд модуляции. На рисунке 3.11 можно увидеть зависимость $1/\Delta V_{pp}$ от $h_m/\Delta V_{pp}$ для экспериментального спектра и найденного суммарного спектра. Видно, что зависимость параметра экспериментального спектра ΔV_{pp} от амплитуды модуляции достаточно хорошо соотносится с той же зависимостью найденного спектра, состоящего из двух компонент.

Таким образом, метод модуляционного искажения позволяет проверить корректность разложения экспериментального спектра в общем случае, однако требует замера экспериментальных спектров для разных значений амплитуды модуляции h_m .

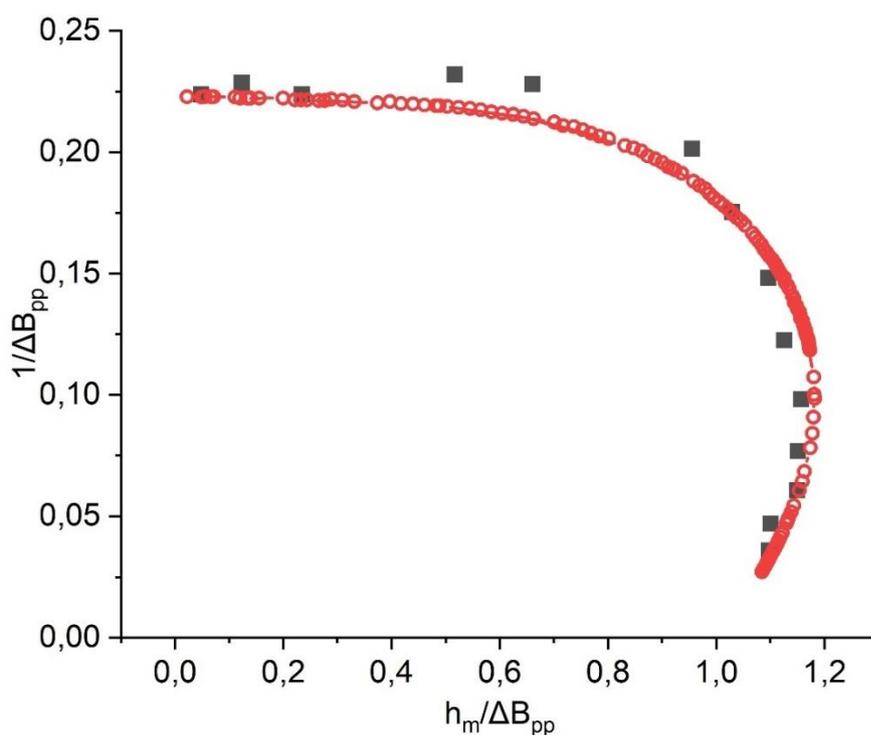


Рис. 3.11 Зависимость $1/\Delta V_{pp}$ от $h_m/\Delta V_{pp}$ для экспериментального спектра полифталоцианина и аппроксимирующего его спектра. Черные символы – экспериментальный спектр, красные символы – найденная теоретическая зависимость суммы двух тцаллианов, исходные параметры которых (при минимальном h_m) указаны в описании к рисунку 3.8.

3.5. Особенности поиска оптимальных значений в методе модуляционного искажения

Рассмотрим программную реализацию поиска оптимума (формула 3.7). Программа была разработана на языке Python. В качестве оптимизатора была выбрана функция `minimize` из пакета SciPy. В оптимизаторе был выбран итерационный метод численной оптимизации L-BFGS-B [Zhu C, 1997]. Так как оптимизировать нужно большое число переменных, оптимизация производилась в несколько этапов. Первый этап оптимизации представлял собой выбор начальной точки и аппроксимация одним тцаллианом. Начальные точки и диапазоны поиска, передаваемые оптимизатору параметров A_1, Γ_1, q_1 указывались в качестве константных значений. Начальная точка резонансного поля B_{r1} (а также B_{r2}) выбиралась с помощью библиотеки автоматизированной оптимизации гиперпараметров Optuna. Для выбора начальной точки B_{r1} использовался алгоритм TPE (Tree-structured Parzen Estimator) [Ozaki Y, 2022]. Диапазон поиска B_{r1} задавался в виде константы. После выполнения подгонки экспериментального спектра одним тцаллианом, сохранялись найденные оптимальные значения параметров $A_1, \Gamma_1, q_1, B_{r1}$.

На втором этапе оптимизации была выполнена подгонка уже двумя тцаллианами. Начальные точки параметров $A_1, \Gamma_1, q_1, B_{r1}$ были взяты из сохраненных значений, полученных в результате аппроксимации первого этапа. Начальные точки и диапазоны поиска, параметров A_2, Γ_2, q_2 указывались в качестве константных значений. Для выбора начальной точки B_{r2} использовался также, как и в предыдущем этапе использовался алгоритм TPE. После нахождения всех параметров считалась ошибка МНК (формула 3.7). Параметры B_{r1} и B_{r2} выбирались в соответствии с алгоритмом TPE до тех пор, пока ошибка МНК не станет меньше заданного значения.

Приведенный алгоритм позволяет находить оптимальные значения параметров спектра, даже несмотря на достаточно внушительное число оптимизируемых переменных.

3.6 Метод кривых насыщения для плохоразрешенных двухкомпонентных спектров

В отличие от метода модуляционного искажения метод кривых насыщения исследовался нами только для двухкомпонентных спектров ЭПР (симулированных), образованных суммой двух линий лорентцевой формы с одинаковым значением резонансного поля (т.е. накладывающихся друг на друга) и различными значениями полуширины $\Gamma_{20(1)}$ и $\Gamma_{20(2)}$ и параметры высоты A_1 и A_2 (формула (2.23)). Это обусловлено тем, что функция Тцаллиса не была получена в виде решения уравнения, аналогичного уравнению Блоха или Гинзбурга-Ландау, которые имеют решения в виде лорентциана. Иллюстративный пример использования этого метода описан в настоящем разделе.

На рис. 3.12 продемонстрировано влияние мощности на амплитуду спектра при разных параметрах P_{05} и одинаковых Γ_{20} и A (формула (2.23)). Видно, что эффект насыщения проявляется по-разному для лорентциана с параметром насыщения $P_{05}=10$ мВт и лорентциана с параметром $P_{05}=2$ мВт.

Можно сделать вывод, что при заданных параметрах компонент при достаточно больших мощностях P суммарный спектр будет состоять практически из одной компоненты (с большим значением P_{05}), так как амплитуда второй компоненты будет примерно в 6 раз меньше.

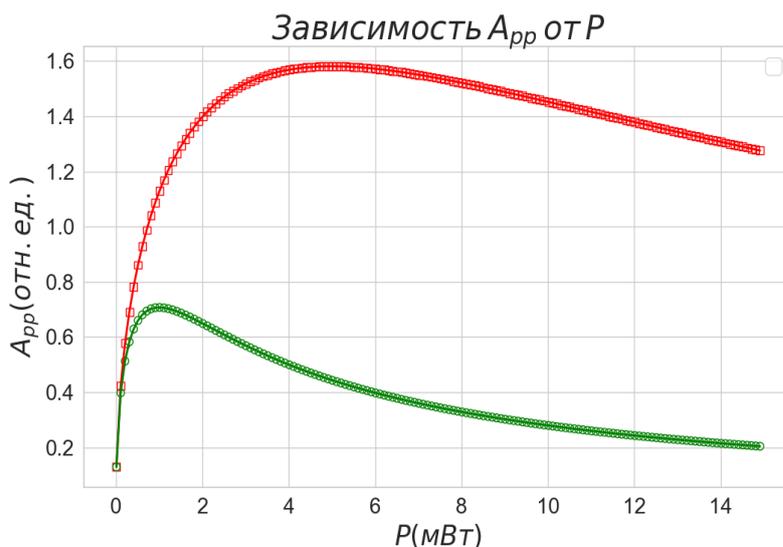


Рис. 3.12 Зависимость “peak-to-peak” амплитуды A_{pp} от мощности для двух лорентцианов с одинаковыми $\Gamma_{20}=1$ Гс, $A=1$ и с разными параметрами P_{05} : зеленая линия – $P_{05(1)}=2$ мВт, красная линия — $P_{05(2)}=10$ мВт.

На рис. 3.13 показано, как меняется форма двух лорентцианов (и их суммы), зависимости $A_{pp}(P)$ для которых показаны на рис. 3.12. Рисунок 3.12 подтверждает вывод о том, что при $P \gg P_{05(1)}$ суммарный спектр преимущественно состоит из медленно насыщающейся компоненты.

Данную особенность можно использовать для разрешения спектров, состоящих из двух лорентцианов с $P_{05(2t)}/P_{05(1t)} \ll 1$, где $P_{05(1t)}$ – параметр насыщения первого спектра, $P_{05(2t)}$ – параметр насыщения второго. Так как при больших P остается только одна компонента, зная экспериментальные зависимости $A_{pp}(P)$, и $\Delta B_{pp}(P)$ можно восстановить параметры Γ_{20} , P_{05} , A этой компоненты.

Перепишем (2.20 – 2.21) в более удобной форме:

$$\Delta B_{pp}^2 = \Delta B_{pp0}^2 + const_1 * P \quad (3.8)$$

$$A_{pp} = const_2 \frac{\sqrt{P}}{\left(1 + \frac{P}{P_{05}}\right)^{3/2}} \quad (3.9)$$

Теперь, зная экспериментальные зависимости $A_{pp}(P)$ и $\Delta B_{pp}(P)$ и аппроксимируя их формулами 3.8 – 3.9 можно получить параметры ΔB_{pp0}^2 , P_{05} . Данные зависимости справедливы только для одного лорентциана, следовательно, для аппроксимации, нужно найти ту часть зависимости, на которой вклад второй компоненты становится пренебрежительно малым.

Рассмотрим подробнее каждую из зависимостей и определим критерий “затухания” второй компоненты.

Таким образом, нужно найти ту область симулированной зависимости $A_{pp}(P)$, чтобы при аппроксимации на этой области формулой (2.20), $|b - 3| \rightarrow 0$. Так как при увеличении P вклад второй компоненты уменьшается, то нужно выбирать область зависимости, сокращая количество точек на меньших P до тех пор, пока не будет выполнено

$$|b - 3| < eps_1 \quad (3.10)$$

То есть, пока не останется зависимость, соответствующая одному лорентциану, а вклад второго будет минимальным. На рисунке 3.14 приведен

пример такой аппроксимации, отмечена область зависимости, на которой было достигнуто условие $|b-3| < 0.01$. Из полученной аппроксимации, можно найти параметр $P_{05(1)}$ первой компоненты.

В зависимости $\Delta B_{pp}^2(P)$ спектра, состоящего из суммы двух симулированных лорентцианов также, нужно выделить область, на которой вторая компонента вносит наименьший вклад.

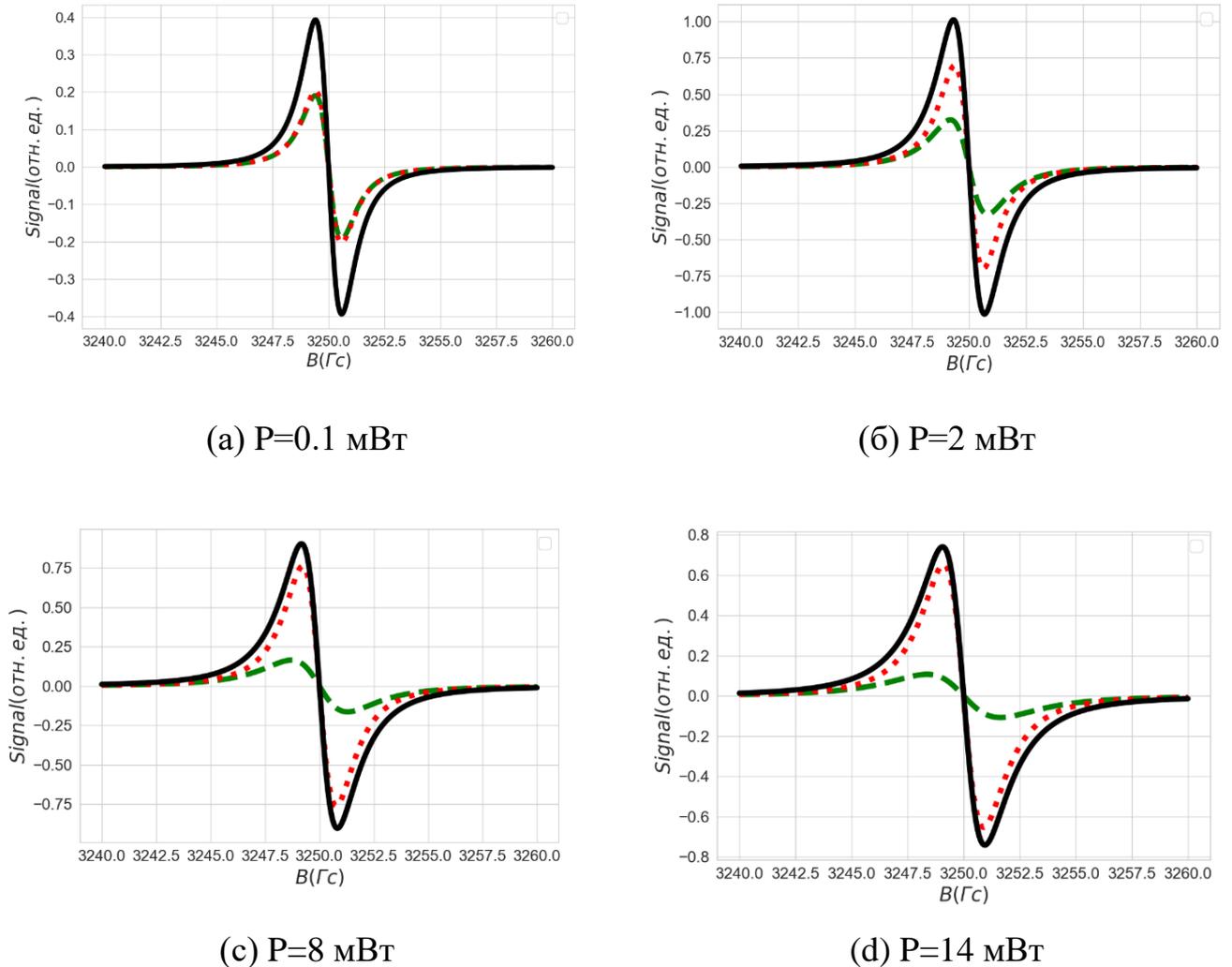


Рис. 3.13 Спектры двух лорентцианов и их сумма при разных мощностях. Спектры построены с одинаковыми $\Gamma_{20}=1$ Гс, $A=1$ и с разными параметрами P_{05} : зеленая линия– $P_{05(1)}=2$ мВт, красная линия - $P_{05(2)}=10$ мВт.

Критерием выбора такой области служит малость изменения ошибки МНК при аппроксимации симулированной зависимости формулой (2.20). Из зависимости

убираются точки слева (наименьшие P) до тех пор, пока ошибка практически перестанет меняться:

$$\left| \sum_{i=1}^{N_p} (\Delta B_{pp}(P_i) - \Delta B_{pp(1t)}(P_i))^2 - \sum_{i=1}^{N_p-1} (\Delta B_{pp}(P_i) - \Delta B_{pp(1t)}(P_i))^2 \right| < eps_2 \quad (3.11)$$

где $\Delta B_{pp}(P_i)$ - зависимость “peak-to-peak” ширины экспериментального спектра от мощности (сумма двух симулированных лорентцианов), $\Delta B_{pp(1t)}(P_i)$ - подгоночная формула, которая соответствует зависимости (3.8), N_p - количество точек.

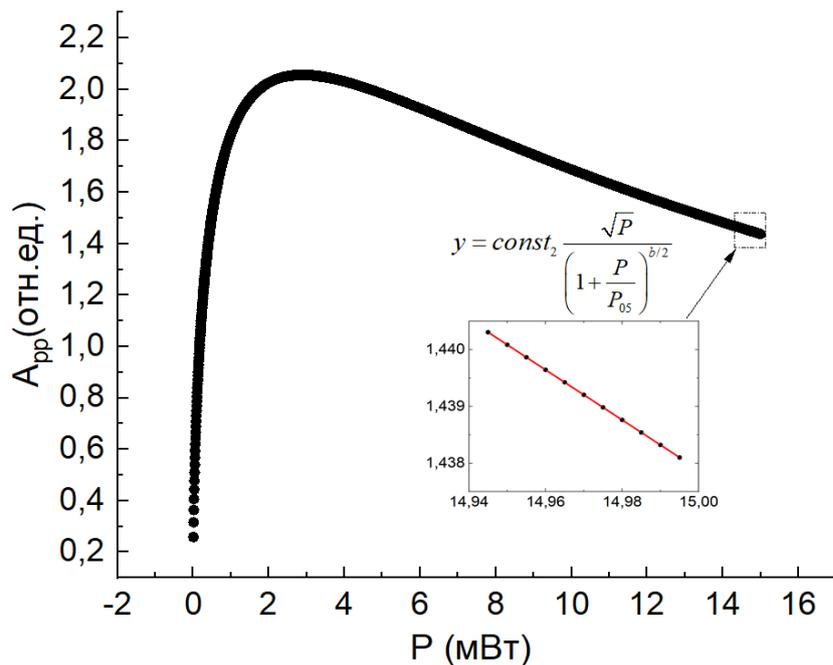


Рис. 3.14 Зависимость “peak-to-peak” амплитуды A_{pp} суммы двух симулированных лорентцианов с параметрами $P_{05(1)} = 0.50$ мВт, $\Gamma_{20(1)} = 2.00$ Гс, $A_1=6$ и $P_{05(2)} = 10.00$ мВт, $\Gamma_{20(2)} = 1.00$ Гс, $A_2=1.00$ и найденная аппроксимация. Найденные из изображенной аппроксимации (формула 2.20, 3.9) параметры $const_2 = 1.33$, $P_{05(1t)} = 9.76$ Гс, $b_{(1t)} = 2.99$.

Такое поведение означает, что алгоритм вышел на линейную часть зависимости, то есть на ту часть, которая соответствует первой компоненте, а следовательно, и зависимости (3.8). На рисунке 3.15 изображен найденный по этому критерию линейный участок функции, на котором был выбран $eps_2 = 10^{-10}$. Таким образом, из полученной аппроксимации, можно найти параметр $\Delta B_{pp0(1t)}^2$ первой

компоненты. При малых P можно записать формулу (2.17) в виде:

$$\Delta B_{pp0(1t)} = \frac{2\Gamma_{20(1t)}}{\sqrt{3}} \quad (3.12)$$

следовательно:

$$\Gamma_{20(1t)} = \frac{\sqrt{3}\Delta B_{pp0(1t)}}{2} \quad (3.13)$$

Таким образом, можно найти и параметр $\Gamma_{20(1t)}$ первой компоненты.

Чтобы получить оставшийся параметр A первой компоненты, нужно найти коэффициент пропорциональности u симулированной суммы и найденного восстановленного по двум значениям Γ_{20} и P_{05} спектра первой компоненты (3.14).

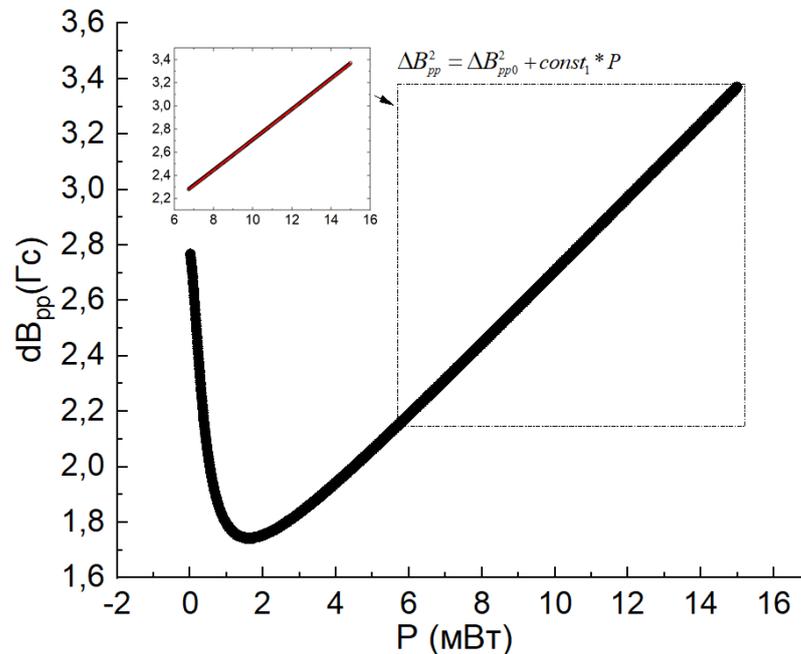


Рис. 3.15 Зависимость “peak-to-peak” ширины ΔB_{pp} экспериментального спектра (суммы двух симулированных лорентцианов) с параметрами $P_{05(1)} = 0.50$ мВт, $\Gamma_{20(1)} = 2.00$ Гс, $A_1=6.00$ и $P_{05(2)} = 10.00$ мВт, $\Gamma_{20(2)} = 1.00$ Гс, $A_2=1$ и найденная аппроксимация. Найденные из изображенной аппроксимации (формула 3.8) параметры $\Delta B_{pp0(1t)} = 1.39$, $const_1 = 0.13$.

При P достаточно больших, для того чтобы влияние второй компоненты было минимальным, выберем A_{pp} . При этом же P построим спектр по формуле (3.14) и найдем $A_{pp(1t)}$ этого спектра.

$$Y' = \frac{2\Gamma_{20(1t)}\sqrt{P}(B - B_0)}{\left[\Gamma_{20(1t)}^2 \left(1 + \frac{P}{P_{05(1t)}} \right) + (B - B_0)^2 \right]^2} \quad (3.14)$$

Коэффициент $A_{(1t)}$ будет равняться:

$$A_{(1t)} = \frac{A_{pp}}{A_{pp(1t)}} \quad (3.15)$$

Теперь, когда известны все параметры первой компоненты, можно получить вторую, вычитанием построенного по формуле (2.23) спектра из симулированного экспериментального спектра:

$$Y_{diff}(B_i, P) = Y(B_i, P) - Y_{(1t)}(B_i, P) = Y(B_i, P) - A_{(1t)} \frac{2\Gamma_{20(1t)}\sqrt{P}(B - B_0)}{\left[\Gamma_{20(1t)}^2 \left(1 + \frac{P}{P_{05(1t)}} \right) + (B - B_0)^2 \right]^2} \quad (3.16)$$

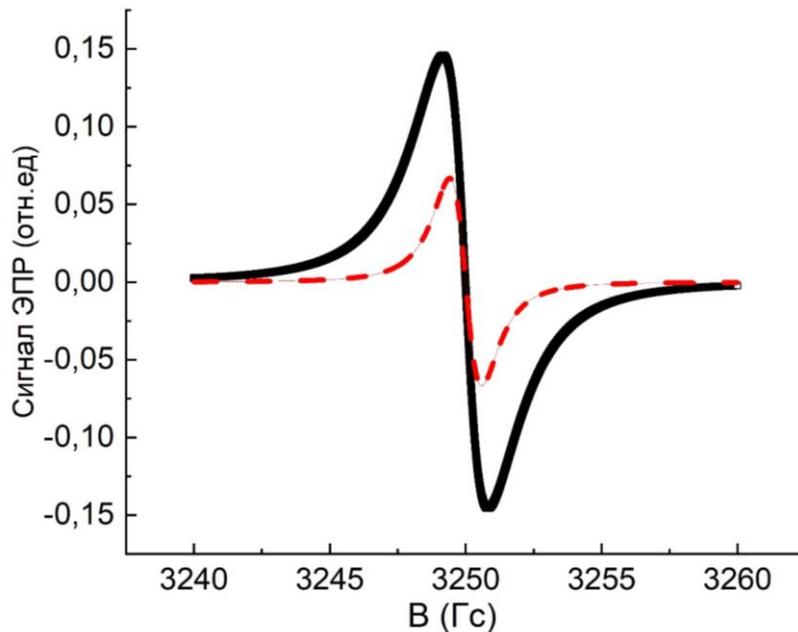


Рис. 3.16. Экспериментальный спектр (суммы двух симулированных лорентцианов) изображен черной линией, параметры составляющих: $P_{05(1)} = 10.00$ мВт, $\Gamma_{20(1)} = 1.00$ Гс, $A_{(1)} = 1.00$ – первая компонента, $P_{05(2)} = 0.50$ мВт, $\Gamma_{20(2)} = 2.00$ Гс, $A_{(2)} = 6.00$ – вторая компонента. Штриховой красной линией обозначен спектр найденной первой компоненты, найденные параметры: $P_{05(1t)} = 9.76$ мВт, $\Gamma_{20(1t)} = 1.02$ Гс, $A_{(1t)} = 1.07$.

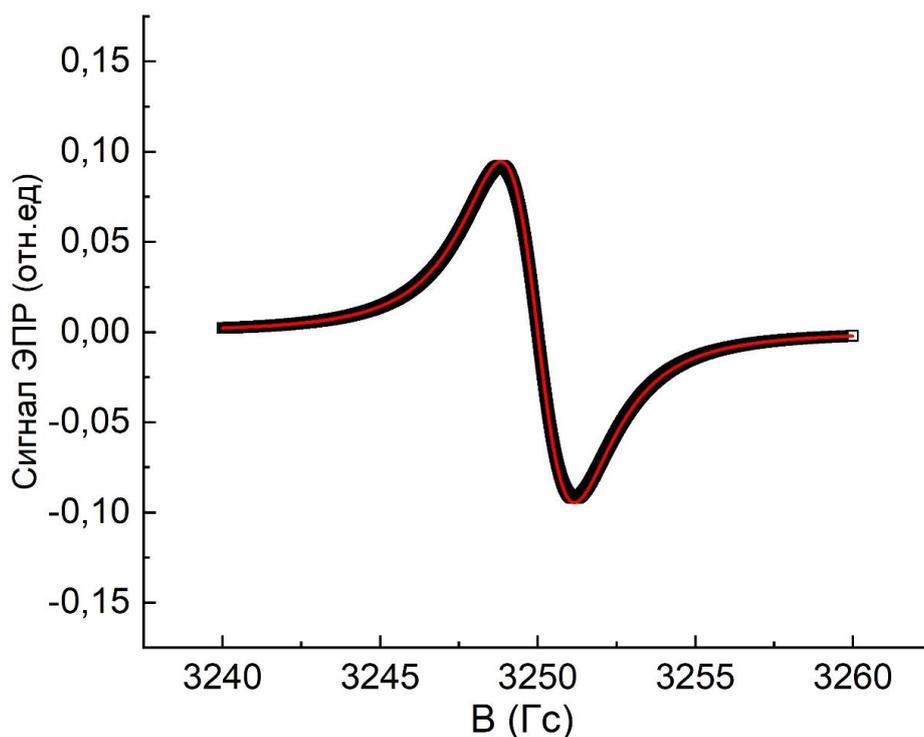


Рис. 3.17. Красным обозначена разность экспериментального симулированного спектра и первой компоненты с параметрами, указанными в описании к рисунку 3.16. Черным указан исходный спектр второй компоненты.

На рисунке 3.16 изображены экспериментальный симулированный спектр и найденная первая компонента. Для нахождения второй компоненты происходит вычитание первой компоненты из симулированного спектра по формуле (3.16). На рисунке (3.17) продемонстрирован исходный спектр, а также получившийся в результате разности.

Имея разность $Y_{diff}(B_i, P)$ при малых P , аппроксимируем её лорентцианом (1.13). Так можно определить параметры $\Gamma_{20(2t)}$ и $Y_{max(2t)}$ второй компоненты. На рисунке 3.18 изображен пример аппроксимации получившегося в результате разности спектра лорентцианом. С учетом формулы (3.14) можно найти и коэффициент A :

$$A_{(2t)} = \frac{Y_{max(2t)}}{\sqrt{P}} \quad (3.17)$$

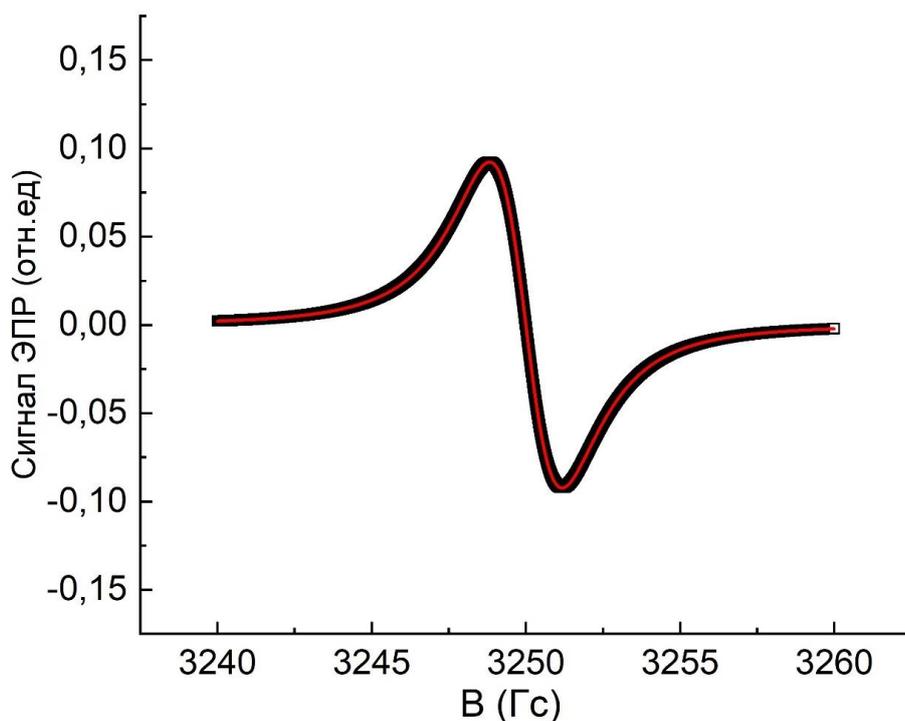


Рис. 3.18. Спектр разности изображен черной линией, его аппроксимация лорентцианом красной линией. Найденные в результате аппроксимации параметры: $\Gamma_{20(2t)} = 2.03$ мВт, $A_{(2t)} = 5.92$. Исходный симулированный спектр имел вторую компоненту с параметрами $P_{05(2)} = 0.50$ мВт, $\Gamma_{20(2)} = 2.00$ Гс, $A_{(2)} = 6.00$.

Для полного решения поставленной задачи осталось найти $P_{05(2t)}$ второй компоненты. Необходимо построить зависимость $A_{pp(diff)}(P)$ спектра $Y_{diff}(B_i, P)$ (3.16) и аппроксимировать ее формулой (3.9), подобно тому, как это было сделано для первой компоненты, только теперь $b=3$. Для построения зависимости $A_{pp(diff)}(P)$ нужно получить спектры, выполнив разность (3.16) для разных P . Построив таким образом зависимость $A_{pp(diff)}(P)$ и выполнив подгонку по формуле (3.9), можно найти $P_{05(2t)}$. Эта процедура была проведена для ряда двухкомпонентных плохоразрешенных спектров с различными соотношениями параметров образующих их компонент. Результаты описаны в следующем разделе.

3.7. Влияние соотношения параметров компонент плохоразрешенного спектра на точность метода кривых насыщения

В таблице 3.1 приведены результаты работы метода кривых насыщения для лорентцианов разной формы.

Таблица 3.1 Результаты применения метода кривых насыщения для лорентцианов разной формы – $P_{05(2)} \Gamma_{02(2)} A_{(2)}$ и $P_{05(1)} \Gamma_{02(1)} A_{(1)}$. Найденные параметры – $P_{05(2t)} \Gamma_{02(2t)} A_{(2t)}$ и $P_{05(1t)} \Gamma_{02(1t)} A_{(1t)}$.

$P_{05(2)}$	$\Gamma_{02(2)}$	$A_{(2)}$	$P_{05(1)}$	$\Gamma_{02(1)}$	$A_{(1)}$	$P_{05(2t)}$	$\Gamma_{02(2t)}$	$A_{(2t)}$	$P_{05(1t)}$	$\Gamma_{02(1t)}$	$A_{(2t)}$
0,5	2	1,5	10	1	1	0,43	2,16	1,46	9,27	1,00	1,07
0,5	1,5	1	10	1	1	0,50	1,58	0,91	9,22	1,00	1,09
0,5	1,3	0,5	10	1	1	0,31	1,36	0,41	9,25	1,01	1,08
0,5	2	2	10	1	1	0,58	2,13	1,95	9,24	1,01	1,08
0,3	2	2	6	1	3	0,44	2,48	1,98	5,58	1,00	3,22
5	1	1	10	1	1	0,80	2,54	0,03	7,29	1,00	2,15
8	1	1	10	1	1	0,03	1,21	0,04	8,83	1,00	2,03

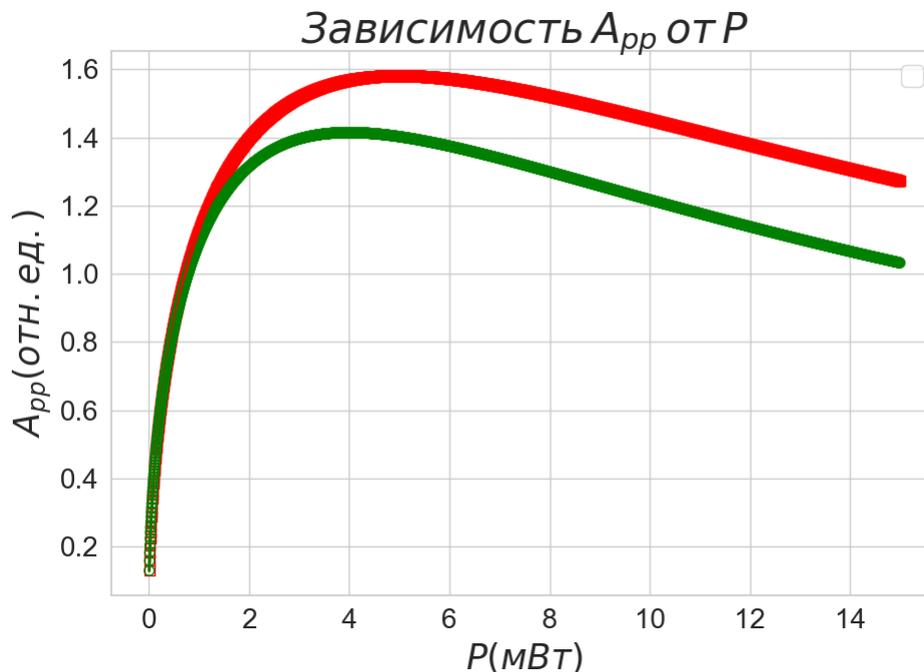


Рис. 3.19 Зависимость A_{pp} двух симулированных лорентцианов от мощности с одинаковыми $\Gamma_{20}=1$ Гс, $A=1$ и с разными близкими параметрами P_{05} : зеленая линия – $P_{05}=8$ мВт, красная линия - $P_{05}=10$ мВт.

Видно, что условие $P_{05(2t)}/P_{05(1t)} \ll 1$ накладывает ограничение на применимость метода. Действительно, на рисунке 3.19 изображен случай, при котором P_{05} близки: зеленая линия - $P_{05}=8$ мВт, красная линия - $P_{05}=10$ мВт. В этом случае невозможно выделить область, на которой одна из компонент “затухнет”, чтобы найти параметры P_{05} и Γ_{02} .

Таким образом, применение метода кривых насыщения возможно только в отдельных случаях, когда центры, дающие вклад в плохоразрешенный спектр сильно отличаются по своим релаксационным свойствам - временами продольной и поперечной релаксации $T1$ и $T2$, влияющих на параметр насыщения P_{05} (см. формулу (2.23)).

ВЫВОДЫ

Основные результаты работы:

- 1) Разработаны два метода анализа плохоразрешенных спектров ЭПР, основанные на аппаратных возможностях стандартного ЭПР спектрометра X-диапазона: метод модуляционного искажения и метод кривых насыщения.
- 2) Изучено влияние амплитуды модуляции на параметры (ширину, амплитуду, форму линии) синглетных спектров ЭПР, форма которых описывается функцией Тцаллиса в широком интервале значений параметра формы q (от 1 до 3). Обнаружена универсальная однопараметрическая зависимость обратной ширины модуляционно-искаженной линии от приведенной амплитуды модуляции.
- 3) Предложен простой критерий проверки синглетной линии ЭПР на многокомпонентность.
- 4) На основе полученных данных по модуляционному искажению линий тцалиановой формы разработан алгоритм проверки корректности разложения плохоразрешенного спектра ЭПР на компоненты стандартным методом минимизации функционала ошибки. Работа алгоритма продемонстрирована на симулированных двухкомпонентных спектрах, а также на экспериментальных спектрах ЭПР полифталоцианинов.
- 5) Предложен алгоритм анализа плохоразрешенного спектра ЭПР, компоненты которого отличаются параметром мощности насыщения $P_{1/2}$. На примере симулированных двухкомпонентных спектров показана возможность определения параметров как слабонасыщающейся, так и сильно насыщающейся компоненты спектра.

Список литературы

- Альтшуллер СА К. Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – Наука. 1972.
- Вонсовский С. В. Магнетизм. – Наука. 1984.
- Пейк Д., Изюмов Т. Г. Парамагнитный резонанс: Пер. с англ. – Мир, 1965.
- Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии: Пер. с англ. – Мир. – 1970.
- Bai H., Shi G. Gas sensors based on conducting polymers //Sensors. – 2007. – Т. 7. – №. 3. – С. 267-307.
- Brustolon M., Giamello E. (ed.). Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioners Toolkit. – John Wiley & Sons, 2009.
- Dalton L. R., Press C. R. C. (ed.). EPR and advanced EPR studies of biological systems. – Boca Raton : CRC Press, 1985.
- De Boer R. W. I. et al. Ambipolar Cu-and Fe-phthalocyanine single-crystal field-effect transistors //Applied Physics Letters. – 2005. – Т. 86. – №. 26.
- Dulov A. A. et al. Electric and magnetic characteristics of metal-free polymers containing azaporphine macrocycles //Polymer Science Series A. – 2008. – Т. 50. – №. 8. – С. 886-892.
- Eaton S. S., Eaton G. R., Berliner L. J. (ed.). Biomedical EPR-Part A: Free radicals, metals, medicine and Physiology. – Springer Science & Business Media, 2004.
- Eaton G. R. et al. Quantitative Epr. – Springer Science & Business Media, 2010.
- Filibian M. et al. Strong electronic correlations in Li x ZnPc organic metals //Physical review letters. – 2008. – Т. 100. – №. 11. – С. 117601.
- Günes S., Sariciftci N. S. Hybrid solar cells //Inorganica Chimica Acta. – 2008. – Т. 361. – №. 3. – С. 581-588.
- Harutyunyan A. R. A new metalorganic magnetic materials on base of

phthalocyanines //International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals. – IEEE, 1994. – C. 266-266.

Heutz S. M. et al. Molecular thin films: A new type of magnetic switch //arXiv preprint arXiv:0805.0460. – 2008.

Howarth D. F., Weil J. A., Zimpel Z. Generalization of the lineshape useful in magnetic resonance spectroscopy //Journal of Magnetic Resonance. – 2003. – T. 161. – №. 2. – C. 215-221.

Koksharov Y. A., Sherle A. I., Tikhonov A. N. Thermo-induced changes in EPR spectra of metal-free oligo-and polyphthalocyanines //Synthetic metals. – 2005. – T. 149. – №. 1. – C. 19-29.

Ohta H., Morishita K., Furukawa S. Evaluation of charge transfer characteristics of metal-free phthalocyanine thin films by displacement current measurement //Thin solid films. – 2008. – T. 516. – №. 9. – C. 2600-2606.

Ozaki Y. et al. Multiobjective tree-structured Parzen estimator //Journal of Artificial Intelligence Research. – 2022. – T. 73. – C. 1209-1250.

Poole C. P., Farach H. A. Line shapes in electron spin resonance //Bull. Magn. Reson. – 1979. – T. 1. – №. 4. – C. 162-194.

Schaefer S. et al. Electrical detection of coherent spin pair oscillations in ZnPc devices //physica status solidi (b). – 2008. – T. 245. – №. 10. – C. 2120-2123.

Stoll S. CW-EPR spectral simulations: Solid state //Methods in enzymology. – Academic Press, 2015. – T. 563. – C. 121-142.

Weil J. A., Bolton J. R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. – John Wiley & Sons, 2007.

Zieger J., Wolf H. C. ESR and ODMR of triplet excitons in 1, 2, 4, 5-

tetrachlorobenzene crystals //Chemical Physics. – 1978. – Т. 29. – №. 1-2. – С. 209-217.

Zhu C. et al. Algorithm 778: L-BFGS-B: Fortran subroutines for large-scale bound-constrained optimization //ACM Transactions on mathematical software (TOMS). – 1997. – Т. 23. – №. 4. – С. 550-560.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю Ю.А.Кокшарову за предоставленную тему диссертационной работы и помощь в работе. Также благодарю всех преподавателей и сотрудников кафедры общей физики за полученные в годы учебы знания и благожелательное отношение.