

звукопровод, сказываются в значительно меньшей степени. Так, искусственно созданные фазовые неоднородности при отражении акустического пучка путем шлифовки боковых граней светозвукопровода (высота неровностей до 5 мкм) не привели к сколько-нибудь заметному ухудшению однородности акустического пучка и увеличению его пространственной расходимости.

Таким образом при определенном выборе направления распространения акустического пучка в TeO_2 возможно не только существенное снижение его пространственной расходимости, но и формирование квази-параллельных пучков. Полученные результаты представляют большой интерес при создании акустооптических ячеек, особенно многоканальных, а также ультразвуковых линий задержки на основе монокристаллов TeO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Yano T., Watanabe A. Acoustooptic TeO_2 filter using far-off-axis anisotropic Bragg diffraction— Appl. Opt., 1976, v. 15, N 9, p. 2250—2258.
2. Yano T., Kawabuchi M., Fukumoto A., Watanabe A. TeO_2 anisotropic Bragg light deflector without midband degeneracy.— Appl. Phys. Lett., 1976, v. 26, N 12, p. 689—691.
3. Тарков В. А. Двухкоординатное акустооптическое устройство отклонения изображений на основе TeO_2 .— В кн.: IV Всесоюз. школа молодых ученых и специалистов по оптической обработке информации: Тезисы. Минск: ИЭ АН БССР, 1982, ч. 1, с. 114—115.
4. Ohmachi Y., Uchida N. Acoustic and acousto-optic properties of TeO_2 single crystal.— Review of the Electrical Communication Laboratories, 1972, v. 2, N 5—6, p. 529—541.
5. Антонов С. Н., Кузнецова Е. В., Миргородский В. И., Проклов В. А. Акустооптические исследования распространения медленной акустической волны в TeO_2 .— Акуст. журн., 1982, вып. 4, с. 433—437.
6. Ванюшев Б. В., Тарков В. А., Шиянов П. М. Акустооптический дефлектор.— Автоматрия, 1985, № 5.

Поступила в редакцию 27 августа 1985 г.

УДК 538.955.681.3

А. Н. БАЛЬС, Л. М. КУЗЬМИНА

(Рига)

АВТОМАТИЗАЦИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ЭПР НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ: СИСТЕМА РЕГИСТРАЦИИ, ОБРАБОТКИ И АНАЛИЗА СПЕКТРОВ

Введение. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) по сравнению с другими методами структурного анализа твердых тел обладает особой чувствительностью к ближнему порядку, т. е. к особенностям структурной организации вещества на атомном уровне. Однако применение метода ЭПР к исследованиям структуры, требующее детальной интерпретации спектров, во многих случаях принципиально невозможно без использования ЭВМ. Такая ситуация возникает, во-первых, в случае достаточно сложных спин-гамильтонианов, не позволяющих получить выражение резонансных магнитных полей в аналитическом виде и, следовательно, требующих численной диагонализации секулярной матрицы, во-вторых, при анализе спектров ЭПР неупорядоченных твердых тел, основанном на численном моделировании их форм. В случае кристаллов, содержащих различные типы примесей и дефектов, моделирование формы спектра зачастую бывает необходимым для разделения сильно перекрывающихся сигналов [1], тогда как в случае некристаллических систем оно представляет основу параметризации, т. е. процесса определения оптимального набора параметров спин-гамильтониана, описывающих спектр ЭПР.

Применение ЭВМ для обработки и интерпретации результатов эксперимента логически обуславливает целесообразность автоматизации самого процесса измерения. Следовательно, универсальная система исследований ЭПР должна включать три подсистемы:

1) подсистема автоматизированной регистрации спектров, реализующая связь спектрометра ЭПР с ЭВМ, запись и хранение экспериментальных спектров в архиве (на магнитной ленте, диске);

2) подсистема предварительной обработки экспериментальных спектров;

3) подсистема анализа спектров и расчетов параметров.

В литературе имеется целый ряд публикаций, посвященных автоматизированным системам исследований ЭПР [2, 3]. Однако следует отметить общий принципиальный недостаток, заключающийся в практически полном отсутствии в их составе третьей подсистемы (см. выше), т. е. программного обеспечения анализа результатов экспериментов ЭПР. Физические идеи, лежащие в основе алгоритмов программ, составляющих эту подсистему, определяют проблемную ориентацию автоматизированной системы в целом.

Нами создана автоматизированная система исследований ЭПР, ориентированная на достижение конечного научного результата: получения структурной информации из спектров ЭПР неупорядоченных твердых тел. В связи с этим задачи автоматизации процесса измерения, предварительной обработки и анализа спектров в системе решаются комплексно.

Подсистема автоматизированной регистрации ЭПР-спектров. Подсистема реализована на стандартных спектрометрах (РЭ-1301, РЭ-1306), сопряженных с мини-ЭВМ. К спектрометру подключен цифровой вольтметр (Ф-30) и измеритель магнитной индукции (Ш1-1), соединенный с цифровым частотомером (43-12). Цифровые вольтметр и частотомер связаны линиями связи с мини-ЭВМ.

Управление процессом измерения спектров ЭПР осуществляется пользователем в режиме диалога с терминала, находящегося непосредственно около установки. Пользователь имеет возможность произвести: 1) настройку подсистемы на номера каналов измерений; 2) распечатку значений массива параметров; 3) замену значения любого параметра; 4) измерение в однократном режиме, измерения спектра с указанного пользователем значения магнитного поля и циклического измерения для настройки приборов; 5) распечатку спектра на экране дисплея (в числовой форме); 6) вывод спектра на экран графического дисплея для его визуального контроля; 7) пересчет единиц частотомера (мегагерц) в единицы интенсивности магнитного поля (в гауссах); 8) запоминание спектра в виде первой производной поглощения на диске в архиве; 9) завершение эксперимента.

Программы подсистемы используют систему прерываний, что обеспечивает работу других пользователей одновременно с ходом эксперимента. Показания вольтметра и частотомера снимаются через каналы ввода дискретной информации после выставления готовности частотомером через модуль ввода инициативных сигналов. Программой проверяется готовность только частотомера, так как время выставления готовности у него больше, чем у вольтметра.

Задание массива параметров, содержащего информацию о текущем состоянии подсистемы, наборе технических средств, способах подключения к ЭВМ приборов и режимах работы, позволяет пользователю легко перенастраивать подсистему и менять условия работы, например, разрешать печать во время измерений, задавать разное время между измерениями, изменять ширину диапазона магнитных полей.

Запись спектров в архив на диск осуществляется в символьном виде, что обеспечивает свободный доступ к информации из системных программ и подсистем обработки. Программы подсистемы написаны на языках Мнемокод и Фортран-IV для мини-ЭВМ.

Подсистема предварительной обработки спектра. В зависимости от поставленной задачи метод ЭПР позволяет получить информацию, касающуюся либо непосредственно парамагнитного центра (идентификация сигнала, определение концентрации центров и зарядового состояния), либо структуры его окружения (локальная симметрия, степень упорядоченности окружения). Если в первом случае интерпретация спектра ЭПР сводится к определению положения линий и вычислению их площадей, то во втором необходим детальный анализ формы экспериментального спектра (параметризация).

Подсистема предварительной обработки спектра ориентирована, во-первых, на получение различного вида информации о парамагнитных центрах, во-вторых, на представление экспериментального спектра в форме, пригодной для количественного анализа. Подсистемой осуществляются следующие операции:

редактирование числового массива, сформированного в файле на диске в результате эксперимента (эта операция, в частности, дает возможность исключить случайные выбросы, полученные в ходе регистрации спектра);

разложение сигнала на отдельные компоненты (эту операцию удобно применять для вычитания «фоновой» линии, обусловленной наличием в области анализируемого сигнала дополнительного поглощения, не представляющего интереса для данного исследования);

определение «нулевой» линии (отсутствие поглощения) (нахождение такой линии с помощью ЭВМ сокращает время предварительной обработки спектра и повышает точность воспроизведения сигнала);

изучение морфологии спектра ЭПР (расчет площадей под линией поглощения, определение местоположений линий, нахождение углов наклона кривой поглощения на различных участках) (извлекаемая при этом информация полезна как для характеристики парамагнитного центра, так и для выявления границ областей изменения параметров спин-гамильтониана, что существенным образом сокращает время параметризации экспериментального спектра).

Подсистема предварительной обработки спектра написана на языке Фортран-IV для мини-ЭВМ.

Подсистема моделирования формы спектра. Подсистема моделирования формы спектра ЭПР содержит пакет программ расчета формы спектров ЭПР ионов различной конфигурации для сред с разной степенью разупорядоченности.

Начальный этап процесса моделирования заключается в выборе модели парамагнитного центра и соответствующего спин-гамильтониана. По данным предварительной обработки экспериментального спектра во многих случаях удается с достаточной степенью точности установить, какие члены в спин-гамильтониане наиболее существенны. В соответствии с этим определяется конкретный вид приближенного спин-гамильтониана, который, в свою очередь, дает необходимые для расчетов условия резонанса.

При изучении структурной организации поликристаллов (ориентационная неупорядоченность) и аморфных твердых тел (ориентационная и структурная неупорядоченность) моделирование формы спектра требует введения функции совместного распределения $P(\mathbf{B}, \Omega)$, где Ω — вектор, задающий ориентации центров относительно магнитного поля; $\mathbf{B} = (b_1, b_2, \dots, b_n)$ — параметры спин-гамильтониана. Предполагая, что $P(\mathbf{B}, \Omega) = P(\mathbf{B})P(\Omega)$, форму спектра ЭПР неупорядоченного твердого тела с хаотической ориентацией центров можно представить в виде

$$J(H) = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{B} \int_0^{2\pi} d\Omega \left| \frac{dH_r}{d\hbar\omega} \right| \overline{W}_{\alpha}(\mathbf{B}, \Omega) P(\mathbf{B}, \Omega) F\left(\frac{H - H_r}{\Delta H_r}\right), \quad (1)$$

где α — индекс, соответствующий определенному переходу; $|dH_r/d\hbar\omega| \times$

$\times \bar{W}(\mathbf{B}, \Omega)$ — функция вероятности перехода; \mathbf{H}_r — резонансное поле; функция формы линии $F[(\mathbf{H} - \mathbf{H}_r)/\Delta\mathbf{H}]$ учитывает все механизмы уширения, кроме связанных со структурной неупорядоченностью (спин-решеточное, спин-спиновое взаимодействие, неразрешенную сверхтонкую структуру и т. д.).

Распределение параметров спин-гамильтониана $P(\mathbf{B})$, обусловленное случайными флуктуациями окружения парамагнитного центра, в простейшем случае подчиняется закону нормального (гауссова) распределения [4]:

$$P(b_1, b_2, \dots, b_n) = \frac{2\pi^{-\frac{n}{2}}}{(\det[\Lambda_{ij}])^{\frac{1}{2}}} \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [\Lambda_{ij}]^{-1} (b_i - b_{i0})(b_j - b_{j0})\right]. \quad (2)$$

Здесь $[\Lambda_{ij}]$ — матрица моментов, $\Lambda_{ij} = \Delta b_i \Delta b_j \rho_{ij}$; b_{i0} , Δb_i — среднее значение и среднеквадратичное отклонение (ширина распределения) параметра b_i соответственно; ρ_{ij} — коэффициент корреляции между b_i и b_j .

Численный расчет интеграла (1) с помощью ЭВМ требует использования достаточно быстродействующего алгоритма, не приводящего в то же время к потере точности. С этой целью интеграл (1) преобразуется к виду

$$J(\mathbf{H}) = \int_0^{\infty} S(\mathbf{H}') F[(\mathbf{H} - \mathbf{H}_r)/\Delta\mathbf{H}] d\mathbf{H}', \quad (3)$$

где

$$S(\mathbf{H}) = \sum_{\alpha} \int d\mathbf{B} \int d\Omega \left| \frac{d\mathbf{H}_r}{d\hbar\omega} \right| \bar{W}_{\alpha}(\mathbf{B}, \Omega) P(\mathbf{B}, \Omega) \delta(\mathbf{H} - \mathbf{H}_r) \quad (4)$$

— плотность вероятности резонансных полей. При этом вычисление формы спектра ЭПР (3) разбивается на две стадии: сначала рассчитывается функция $S(\mathbf{H})$, затем осуществляется ее свертка с функцией формы линии $F[(\mathbf{H} - \mathbf{H}_r)/\Delta\mathbf{H}]$.

Приближения при расчете функции $S(\mathbf{H})$ состоят в следующем:

- 1) задается конечный диапазон магнитных полей $\mathbf{H}_{\min} < \mathbf{H} < \mathbf{H}_{\max}$, в котором определяется сигнал ЭПР;
- 2) δ -функция в выражении (4) аппроксимируется ступенчатой функцией

$$\Delta(\mathbf{H} - \mathbf{H}_r) = \begin{cases} 1/\delta\mathbf{H}, & 0 < \mathbf{H} - \mathbf{H}_r \leq \delta\mathbf{H}; \\ 0, & 0 \geq \mathbf{H} - \mathbf{H}_r > \delta\mathbf{H}, \end{cases} \quad (5)$$

где $\delta\mathbf{H}$ — шаг разбиения по магнитному полю (во избежание искажения формы спектра должно выполняться условие $\delta\mathbf{H} \ll \Delta\mathbf{H}$);

- 3) задаются конечные границы областей интегрирования по параметрам спин-гамильтониана и величины шагов $b_{i\min}$, $b_{i\max}$, δb_i ($i = 1, 2, \dots, n$);

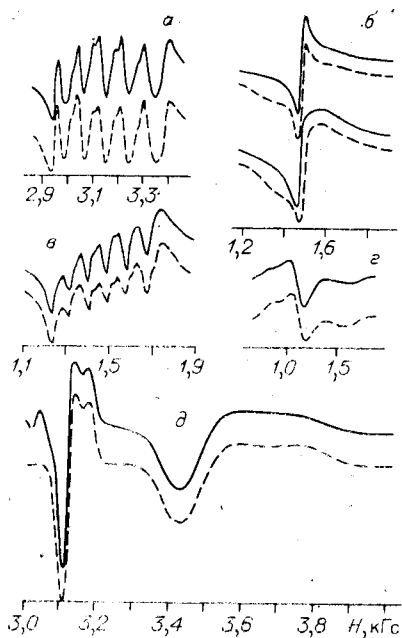
- 4) задаются конечные величины границ областей интегрирования по углам, и величины шагов.

При расчете функции $S(\mathbf{H})$ к входным параметрам относятся:

- 1) набор средних значений параметров спин-гамильтониана b_{i0} ($i = 1, 2, \dots, n$), характеризующих симметрию окружения парамагнитного центра в среднем;
- 2) набор среднеквадратичных отклонений Δb_i ($i = 1, 2, \dots, n$), характеризующих степень неупорядоченности структуры;
- 3) набор коэффициентов корреляции ρ_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, n; i \neq j$) между параметрами спин-гамильтониана.

Программно процесс расчета функции $S(\mathbf{H})$ реализуется следующей последовательностью действий.

В соответствии с заданной начальной областью и шагом разбиения по магнитному полю каждой точке по полю сопоставляется индекс I ($I = 1, 2, \dots, N$), где N — число точек, в которых будет рассчитана функ-



Примеры моделирования формы спектров ЭПР ионов переходных металлов в оксидных стеклах:

сплошные линии — экспериментальные спектры, штриховые — теоретические: а — Mn^{2+} ($g = 2,0$) [5]; б — Fe^{3+} [6]; в — Mn^{2+} ($g = 4,3$) [8]; г — Gd^{3+} [9]; д — Mo^{5+} и W^{5+} [7].

ция $S(H)$. Определяется массив $U(I)$, элементы которого — численные значения функции $S(H)$. Для каждого набора значений переменных интегрирования (4) V , Ω рассчитывается, во-первых, значение функции $S(H_r)$, во-вторых, величина H_r . По известному H_r находится соответствующий индекс I и производится операция суммирования $U(I) = U(I) + S(H_r)$.

Подобная последовательность действий осуществляется для всех возможных наборов переменных. В результате формируется массив $U(I)$, содержащий искомую функцию $S(H)$ в численном виде. Расчет функции

$S(H)$ требует численного интегрирования многомерного интеграла (4), что приводит к значительным затратам машинного времени. В связи с этим программы написаны на языке Фортран-IV для ЕС ЭВМ.

В качестве входного параметра процедуры свертки выступает величина ширины линии ΔH (3). Функция формы линии выбирается в виде первой производной функции Гаусса либо Лоренца:

$$F'_G [(H - H_r)/\Delta H] = \frac{H_r - H}{(2\pi)^{1/2} \Delta H^3} \exp \left[-\frac{(H - H_r)^2}{2\Delta H^2} \right];$$

$$F'_L [(H - H_r)/\Delta H] = \frac{2}{\pi} \Delta H \frac{H_r - H}{[(H_r - H)^2 + \Delta H^2]^2}. \quad (6)$$

Завершающим этапом процесса моделирования формы спектра служит сравнение рассчитанного спектра с экспериментальным. Совпадение двух спектров — критерий правильности подбора параметров спин-гамма-милтонниана — завершает процесс параметризации.

Программа свертки функции (3) написана на языке Фортран-IV для мини-ЭВМ и применима для любой модели парамагнитного центра.

Автоматизированная система ЭПР была использована для параметризации спектров ЭПР ионов Mn^{2+} ($g = 2,0$ и $g = 4,3$), Fe^{3+} ($g = 4,3$), Cr^{3+} , Mo^{5+} , W^{5+} , Gd^{3+} в различных неупорядоченных системах (поликристаллы, стекла, аморфные тонкие пленки) [5—9] и для разделения сильно перекрывающихся сигналов Ag^0 в кристалле $KCl - KBr$ [1]. Примеры моделирования спектров ЭПР представлены на рисунке.

Авторы выражают глубокую благодарность Я. Г. Клява, С. В. Гвоздеву, Я. С. Трокшу за помощь и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amanis I. K., Kliava J. G., Purans J. J. Nouveaux centres paramagnetiques dans les halogenures alcalins mixtes $Ag^0(Br_1)$ dans $KCl:KBr$.— Phys. Stat. Sol. (b), 1978, t. 89, N 2, p. 531—535.
2. Верхотуров В. И., Заболотских В. И. Автоматизированный проблемно-ориентированный комплекс ЭПР-спектроскопии.— Автометрия, 1982, № 4, с. 28—33.
3. Баранов Ю. В., Кузнецов Ю. П., Мальцев В. А., Янсон Н. Д. Программное обеспечение системы автоматизированной обработки ЭПР-спектров.— В кн.: Диало-

- говые вычислительные комплексы: Материалы 2-го Всесоюз. сов. Серпухов, 1979, с. 145—148.
4. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров.— М.: Наука, 1968.
 5. Kliava J., Purans J. Simulation of EPR spectra Mn^{2+} in glasses.— J. Mag. Res., 1980, v. 40, N 1, p. 33—45.
 6. Вайвада М. А. и др. Параметры тонкой структуры Fe^{3+} в фосфатных стеклах.— ФХС, 1984, т. 10, № 1, с. 53—60.
 7. Bals A., Kliava J. Simulations of EPR spectra for d^1 ions with distributed spin-hamiltonian parameters.— J. Mag. Res., 1983, v. 53, N 2, p. 243—258.
 8. Purans J., Kliava J., Millere I. Computer simulation of Mn^{2+} EPR spectra in glasses with $g_{eff} = 4.29$.— Phys. St. Sol. (a), 1979, v. 56, N 1, p. K25 — K28.
 9. Čugunov L., Kliava J. EPR of Gd^{3+} with $g = 6.0$ in glasses: a reinterpretation.— J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1982, v. 15, N 26, p. L933 — L936.

Поступила в редакцию 6 июля 1984 г.