

РАСЧЕТ РЕЗОНАНСНОГО ЗНАЧЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И ШИРИНЫ ЛИНИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В АВТОМАТИЗИРОВАННОМ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОМ РАДИОСПЕКТРОМЕТРЕ

Точный и оперативный расчет параметров спектральной линии применительно к автоматизированному радиоспектрометру является не только завершающим этапом измерения спектра, но и основным условием, определяющим эффективность работы этого прибора, так как только на основе такого расчета возможна автоматизация выбора условий регистрации и, следовательно, проведение измерений по адаптивным алгоритмам. Аппаратурные искажения формы спектральной линии, обусловленные в основном высокочастотными шумами и наклоном нулевой линии прибора, должны оказывать минимальное влияние на результаты расчета. Это требование приобретает особое значение, когда малогабаритный спектрометр предназначен для высокопроизводительных измерений прикладного характера.

Существуют эффективные методы вычисления параметров спектральных линий, пригодные для программной реализации и даже специально разработанные для программирования на ЭВМ. Наиболее широкое распространение получили метод моментов [1] и симуляция спектров [2]. Однако применение этих методов для расчета параметров спектральной линии в автоматизированных радиоспектрометрах затруднено двумя обстоятельствами. Во-первых, оба метода требуют достаточно точной априорной информации о спектре, в отсутствие которой могут резко возрасти погрешности расчетов [1, 2]. Во-вторых, вызывает трудности программирование обоих методов на отечественных серийных микро-ЭВМ с помощью распространенных языков высокого уровня. Так, для вычисления ширины спектральной линии из ее первой производной по методу моментов с погрешностью, равной 1 %, необходимо, чтобы арифметические выражения языка программирования не давали ошибок округления, по крайней мере, в $7 + K$ знаках, где K — максимальный порядок измеренных значений сигнала. Для сравнения можно указать, что язык Бэйсик для микро-ЭВМ «Электроника-60» «точен» лишь до 6-го знака. При попытках программирования на микро-ЭВМ симуляции спектров получаются программы, которым для работы необходимы не менее 40 К слов памяти и несколько часов времени [3].

Таким образом, для программной реализации в автоматизированном радиоспектрометре необходим иной, оперативный, способ расчета параметров спектральной линии, который требует минимум априорной информации о сигнале, дает устойчивые к аппаратурным искажениям сигнала результаты и подходит по быстродействию для работы в реальном масштабе времени.

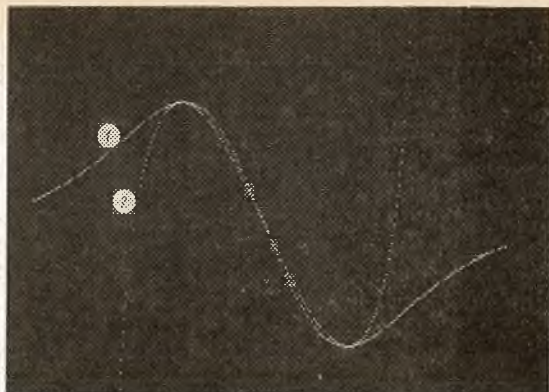
Перечисленным требованиям удовлетворяет способ расчета, основанный на применении стандартного метода наименьших квадратов (м. н. к.) для аппроксимации формы первой производной сигнала магнитного резонанса полиномом третьей степени вида $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$.

Эта функция, подобно первой производной линии поглощения, имеет два экстремума и центр симметрии, положение которого совпадает с положением центра симметрии этой производной, если совпадают положения экстремумов обеих функций.

Положения экстремумов полинома можно определить из решения уравнения $dy/dx = 0$, имеющего вид

$$x_{1,2} = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 3ac}}{3a}. \quad (1)$$

Тогда положение центра симметрии определяется выражением $x_0 = -b/3a$, в которое не входят коэффициенты полинома при 0-й и 1-й степенях аргумента. Следовательно, результат определения резонансного значения магнитного поля описываемым способом не зависит от смещения и наклона нулевой линии спектрометра. Влияние высокочастотных шумов ослабляется благодаря их усреднению при использовании м. н. к., который действует подобно алгоритму сглаживания полиномами 3-й степени [4].



Графики первой производной спектральной линии магнитного резонанса (1) и аппроксимирующего ее полинома 3-й степени (2)

Влияние точности совпадения положений экстремумов полинома с положениями экстремумов сигнала, определяемой выбором ширины интервала аппроксимации, на погрешности определения параметров линии поглощения исследовалось экспериментально путем обработки модельных спектров на ЭВМ. В результате установлено, что для определения резонансного значения магнитного поля с погрешностью $\pm 0,1\%$ и ширины линии с погрешностью $\pm 3\%$ необходимо выбирать интервал аппроксимации для м. н. к. равным примерно 1,6 ширины линии, причем отклонения от указанного соотношения в пределах $\pm 20\%$ практически не искажают значения этих погрешностей. Последнее обстоятельство упрощает «привязку» интервала аппроксимации, позволяя производить ее по примерным положениям экстремумов, определяемым любым известным способом*. На рисунке показаны графики первой производной линии поглощения и аппроксимирующего ее полинома. Видно, что положения экстремумов и центры симметрии графиков практически совпадают.

Резонансное значение магнитного поля H_R рассчитывается с помощью выражения $H_R = H_0 - b/3a$, где $H_0 = (H_{\max} + H_{\min})/2$ — положение центра интервала аппроксимации.

С использованием (1) ширина линии рассчитывается, как разность между положениями экстремумов полинома:

$$\Delta H_{pp} = \frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 3\frac{c}{a}}.$$

Описанный способ расчета параметров спектральных линий магнитного резонанса реализован программно в автоматизированном радиоспектрометре для контроля параметров магнитных пленок. Программы написаны на языках Бэйсик и Паскаль, причем время выполнения для первого языка не превышает 20, для второго — 2с при использовании микро-ЭВМ «Электроника-60».

Список литературы

1. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М., 1975. С. 413.
2. Житомиров Г. М. и др. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М., 1975. С. 56.
3. Ochler Uwe M., Janzen Edward G.//Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 1542.
4. Поллард Дж. Справочник по вычислительным методам статистики. М., 1982. С. 35.

Поступила в редакцию 28.05.85.

* Авторы для определения примерных положений экстремумов используют специально разработанный алгоритм, основанный на анализе всех экстремумов спектра по признакам принадлежности их к спектральной линии и позволяющий выделять сигнальные экстремумы на фоне высокочастотного шума, импульсных помех и дрейфов.