**Сравнительный анализ методов оценки параметров зашумленных спектров электронного парамагнитного резонанса**

**Воробьева Е.А.1**

1*аспирант*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,физический факультет, Москва, РоссияE–mail: elizavetavorobjeva@yandex.ru

Спектроскопия ЭПР широко применяется в различных областях науки. Спектр ЭПР содержит информацию о свойствах резонансных центров, при изменении которых изменяются различные параметры спектра ЭПР, в том числе форма линии. Количественное определение этих параметров является важной задачей различных исследований.

Экспериментальные спектры ЭПР часто осложняются шумом, который может быть вызван вмешательством физических или химических процессов, несовершенствами экспериментальной аппаратуры или другой причиной, которые приводят к флуктуациям измеряемого сигнала. Сигнал шума меняется случайным образом, поэтому его можно характеризовать статистическими характеристиками – средним значением, дисперсией и т.п., а также типом распределения – гауссов шум, белый шум и т.п.

Точность исследований в области спектроскопии зависит от качества исходных данных. Однако наличие шума в экспериментальных спектрах может повлиять на верность результатов, особенно когда полезные сигналы очень слабые. Во многих случаях эксперименты не позволяют получить сигнал высокого качества, даже несмотря на часто применяющийся способ усреднения сигнала методом накопления, который является стандартным подходом к уменьшению шума в спектре. Также применяются различные методы фильтрации для уменьшения зашумленности спектров [1], однако они эффективны только при небольшой зашумленности спектров.

В работе исследованы три метода анализа спектров ЭПР, активно применяемых в практике научных исследований, с целью определить степень их пригодности для количественной оценки параметров сильно зашумленных спектров. Это методы «минимизации функции ошибки», «максимального правдоподобия» [2] и метод интегрирования. Для поиска экстремумов использовались метод «динамической траектории» («leap-frog») и метод случайной выборки узлов на сетке в пространстве параметров спектра. Для численной подгонки спектров использовались функции Тцаллиса

 (1)

и «Пирсон VII» [3]:

, (2)

позволяющие плавно изменять форму линии.

Численной подгонкой было найдено взаимное соответствие факторов формы q и M этих функций. В качестве объектов применения сравниваемых методов использовались два типа спектров ЭПР с различным отношением «сигнал/шум»: смоделированные на компьютере и экспериментальные. Кроме того, был экспериментально исследован характер шума спектрометра ЭПР Varian-E4.

Экспериментальные спектры представляли собой сигналы долгоживущего свободного радикала в стандартном образце смолы (pitch), используемые обычно для калибровки спектрометра ЭПР. Спектры ЭПР записывались при различных коэффициентах усиления, величинах микроволновой мощности, амплитуде модуляции с тем, чтобы обеспечить различные отношения сигнал/шум. Кроме того, для исследования собственного шума спектрометра записывались сигналы при фиксированном значении магнитного поля, то есть при условии неизменности собственного сигнала парамагнитного образца.

Теоретические спектры моделировались на персональном компьютере с помощью собственных программ на языке С. Формулы для производных поглощения функций Тцаллиса и Пирсона были получены дифференцированием формул (1) и (2) и имели вид:

, (3)

, (4)

где *i* - номер точки, *B*[*i*] - значение магнитного поля в этой точке.

Сигнал шума в данной работе – равномерное распределение действительных чисел *xi* на отрезке [0,1], которые получаются с использованием простейшего генератора [4]. Значения шума приводились к интервалу [-0.5;+0.5]. Таким образом, значения в точках i смоделированного спектра ЭПР  были равны

. (5)

При таком способе моделирования зашумленного экспериментального спектра отношение сигнал/шум, рассчитываемое по формуле

, (6)

близко к величине *C*.

Сравнение методов показало, что при малых значениях отношениях сигнал/шум наиболее точные результаты оценки параметров ЭПР показывает метод «максимального правдоподобия». При больших значениях *SNR* отличия в использовании методов «минимизации функции ошибки» и «максимального правдоподобия» не были обнаружены. Точность определения параметров спектров не зависит от выбора в качестве функции формы тцаллиана или пирсониана, что обусловлено тем, что функции отличаются только выбором параметра формы.

**Литература**

1. Barclay V.J., Bonner R.F. Applocation of wavelet transforms to experimenta; spectra: smoothin, denoising, and data set compression // Anal. Chem. 1997. 69. P. 78-90.
2. Duc N.T., Frapart Y.M., Thiao-Te S.L. Estimation of spectrum parametrs for quantitative EPR in derivative limit // ATC. 2017.
3. Sebby K.B., Walter E.D., Usselman R.J., Cloninger M.J., Singel D.J. // End-Group Distributions of Multiple Generations of Spin-Labeled PAMAM Dendrimers // J. Phys. Chem. 2011. 115.
4. Ильина В.А., Силаев П.К. Численные методы для физиков-теоретиков // Институт компьютерных исследований. 2003.