

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.11.20>

УДК: 53.097

## АНАЛИЗ ЗАШУМЛЕННЫХ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Е.А. Воробьева<sup>1</sup>, Ю.А. Кокшаров<sup>1,2</sup>, И.В. Таранов<sup>2</sup>, Ю.В. Гуляев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119992, Москва, Ленинские горы, дом 1

<sup>2</sup> ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН  
125009, Москва, ул. Моховая, 11, корп.7

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2024 г.

**Аннотация.** В работе сравниваются различные методы анализа сигнала зашумленных спектров ЭПР, в том числе позволяющие увеличить отношения сигнал/шум. Спектры ЭПР моделировались (компьютерным расчетом) или подгонялись (в случае эксперимента) с помощью функции Тцаллиса, что позволяло плавно регулировать форму линии. Показано, что метод минимизации функции ошибки при слабой зашумленности определяет параметры спектра с высокой точностью, но при высокой зашумленности уступает методу максимального правдоподобия. Обнаружено, что процедура «сглаживания» спектров увеличивает отношение сигнал/шум, но практически не улучшает точность определения параметров сигнала. Измерения и анализ собственного шума спектрометра ЭПР X-диапазона Varian E-4, необходимые для применения метода максимального правдоподобия, выявили гауссовый характер распределение для экспериментального шума.

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, гауссов шум, отношение сигнал/шум, метод максимального правдоподобия, тцаллиан, метод минимизации функции ошибки.

**Автор для переписки:** Таранов Игорь Владимирович [ivt@cplire.ru](mailto:ivt@cplire.ru)

## Введение

Причины шума в спектрах ЭПР разнообразны. Наиболее существенны, джонсовские или тепловые шумы в резистивных элементах электронных компонент, в клистроне (диоде Ганна), в полупроводниковом СВЧ детекторе и даже в резонаторе. Для снижения частотного диапазона шума в спектрометрах ЭПР используется модуляция квазистатического магнитного поля (на частоте 100 кГц), позволяющая применять для регистрации сигнала синхронный детектор.

Для реализации максимальной чувствительности в современных спектрометрах ЭПР, работающих в непрерывном режиме, может использоваться классический способ усреднения по времени [1]. Он заключается в проведении определенного количества измерений спектра ЭПР образца, которые затем складываются: сигналы «чистого сигнала» суммируются, а шум усредняется до малой величины. В случае белого шума отношение сигнал/шум увеличивается в  $\sqrt{n}$  раз, где  $n$  – число записей спектра магнитного резонанса в одних и тех же условиях. Таким образом, большее число записей спектра (время измерения) соответствует более высокому отношению сигнал/шум и большей чувствительности аппаратуры. Однако, повышение чувствительности методом накопления невозможно для тех случаев, когда образец меняет свои свойства со временем и запись спектра может быть произведена только один раз. В этом случае, увеличение отношения сигнал/шум в спектрах ЭПР возможно только с помощью компьютерной обработки. Сравнение различных методов такой обработки и является целью нашей работы.

## 1. Экспериментальное изучение шумового сигнала спектрометра ЭПР X-диапазона

Зашумленные спектры ЭПР свободного радикала в стандартном образце смолы (strong pitch) записывались при комнатной температуре на спектрометре ЭПР Varian E-4 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. Сигнал шума спектрометра записывался как в области сильного поглощения, вблизи резонансного поля, так и в области магнитного поля, где поглощения было обусловлено только самим резонатором. Это необходимо для проверки постоянства параметров шума (например, дисперсии для гауссова распределения) во всей области магнитного поля, где анализируется резонансная линия.

В таблице 1 приведены полученные параметры сигнала шума спектрометра ЭПР, измеренные при фиксированном значении магнитного поля. Можно заметить, что амплитуда шума для слабого и сильного поглощения значительно отличается только при высоком значении коэффициента усиления 500. Также дисперсия шума, измеренного при сильном поглощении, немного выше, чем вне резонанса при мощности 10 Вт и коэффициенте усиления 500 и при мощности 1 Вт и коэффициенте усиления 50. Однако для дисперсии равны при мощности 10 Вт и коэффициенте усиления 50. Таким образом, уровень поглощения не сильно влияет на параметры сигнала шума.

При всех условиях записи распределение сигнала шума с хорошей точностью описывалось распределением Гаусса с дисперсией много меньшей амплитудного значения шумового сигнала. В таблице 1 показан пример параметров сигнала шума при различных условиях записи при фиксированном значении квазистатического магнитного поля спектрометра.

Таблица 1. Значения параметров сигнала шума для спектров ЭПР с различными условиями записи при фиксированном значении магнитного поля.

Мощность, Вт	Коэффициент усиления	Амплитуда модуляции, Гс	Поглощение	Амплитуда шума*, отн. ед.	Дисперсия шума
10	500	0,5	сильное	26	0,147 ±0,009
10	500	0,5	слабое	14	0,1314 ±0,0014
10	50	0,5	сильное	17	0,1362 ±0,0012
10	50	0,5	слабое	18	0,1362 ±0,0010
1	50	0,5	сильное	15	0,1240 ±0,0016
1	50	0,5	слабое	16	0,1183 ±0,0004

\*Амплитуда шума – разница максимальной и минимальной величины шумового сигнала за все время измерения. Общее число отсчетов при измерении шумового сигнала 10000.

Подтверждение нормального закона распределения шумового сигнала для реального спектрометра ЭПР позволяет применить метод наибольшего правдоподобия для получения параметров изучаемого сигнала при малом отношении сигнал/шум.

## 2. Методы компьютерного анализа зашумленных спектров

### 2.1. Метод минимизации функции отклонения симулированного и экспериментального спектра

Одним из наиболее часто используемых методов для определения параметров линии, которая описывает зашумленный спектр (в том числе и в ЭПР-спектроскопии) является метод минимизации функции отклонения (ММФО).

Представим зашумленный сигнал ЭПР в следующем виде:

$$X(B) = S(B, q, C, \Gamma, B_0) + n(B), \quad (1)$$

где  $S = C \cdot s(B)$  – сигнал ЭПР при условии отсутствия шума, параметры которого нужно определить;  $n(B)$  – сигнал шума с дисперсией  $\sigma$ ;  $q, \Gamma, B_0$  – параметры тцаллиана [2], которые задают нормированный на амплитуду сигнал ЭПР  $s(B)$ ;  $C$  – коэффициент, характеризующий отношение сигнал/шум.

Функция отклонения (ошибки) имеет вид:  $\bar{\delta} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (X(B_i) - S(B_i))^2}$ .

Для нахождения минимума функции  $\bar{\delta}$  в работе использовались два метода – разновидность метода градиентного спуска (метод динамической траектории или “lear frog” [3]) и метод случайного поиска минимума в окрестности точки в пространстве параметров, минимизирующей функцию ошибки. Стоит отметить, что ММФО не позволяет определить дисперсию шумовой компоненты сигнала.

## 2.2. Метод максимального правдоподобия

Метод максимального правдоподобия заключается в нахождении набора параметров, при котором функция правдоподобия является максимальной. Функция правдоподобия  $L(\xi_1, \dots, \xi_N, \theta)$  – это вероятность получения выборки  $\xi_1, \dots, \xi_N$  (в нашем случае случайная величина  $\xi$  – дискретная), рассматриваемая как функция параметра  $\theta \in \Theta$ :  $L(\xi_1, \dots, \xi_N, \theta) = \prod_{i=1}^N P(\xi_i, \theta)$ , где  $P(\xi_i, \theta)$  – вероятность, что дискретная случайная величина будет равна  $\xi_i$ , если ее функция распределения определена значением  $\theta \in \Theta$ .

Пусть вероятность подчиняется нормальному распределению, тогда функция правдоподобия может быть представлена следующим образом [4]:

$$L = \prod_{i=1}^N \left\{ \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{y_i - y(\xi_i)}{\theta} \right)^2 \right] \Delta y \right\}, \quad (2)$$

где  $y_i$  – измеренная величина,  $y(\xi_i)$  – истинное значение,  $\theta$  – стандартное отклонение.

Рассмотрим метод максимального правдоподобия на примере зашумленного спектра ЭПР при условии, что шум является гауссовым. Исходя из определения (2) и формулы (1), логарифм функции правдоподобия будет равен [5]:

$$\ln L = -\frac{N}{2} \ln(2\pi\sigma^2) - \frac{1}{2\sigma^2} \sum_{k=1}^N (X(B_k) - C \cdot s(B_k))^2, \quad (3)$$

где  $N$  – количество точек дискретного сигнала.

Задачей ММП будут параметры подгоночного спектра, для которых (3) имеет максимум. В реальности, разумеется, ищется минимум  $-\ln(L)$ .

### 2.3. Компьютерное моделирование сигнала шума

Для создания и изучения смоделированных зашумленных спектров ЭПР, численно генерировался шумовой сигнал с гауссовым распределением, который накладывался на симулированный спектр с формой тцаллиана. Для гауссова шума функция плотности распределения вероятности имеет вид:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4)$$

где  $x$  – случайная величина,  $\mu$  – среднее значение этой случайной величины и  $\sigma$  – ее стандартное отклонение. Сигнал шума в нашей работе получался с помощью равномерного распределения действительных чисел  $x_i$  на отрезке  $[0,1]$ , которые были получены с использованием генератора случайных чисел:  $rand_{\max} = 2^{23} - 1$ ,  $n_i = n_i \cdot 1664525 + 1013904223$ ,  $x_i = \frac{n_i}{rand_{\max}}$ ,

где  $rand_{\max}$  – константа, определяющая диапазон значений генератора, начальное значение  $n_i = 1$ . Функция распределения случайной величины имеет

вид  $F(x) = \int_{-\infty}^x p(x) dx$ . Она удовлетворяет условию нормировки:  $F(\infty) = 1$ .

Если вычислить случайные числа  $y_i = F^{-1}(x_i)$ , где  $F^{-1}(x)$  – функция обратная к  $F(x)$ , то  $y_i$  будут распределены с плотностью вероятности  $p(x)$ .

Если обратную функцию  $F^{-1}(x)$  нельзя вычислить, то применяется следующий алгоритм. Если распределение  $p(x)$  имеет компактный носитель, то оно накрывается прямоугольником  $(x_0 < x < x_0 + \Delta x, 0 < y < \Delta y)$ . В этот прямоугольник помещаются равномерно распределенные точки  $(x, y)$ :  $x = x_0 + \Delta x \cdot \text{rand} / \text{rand}_{\max}$ ,  $y = \Delta y \cdot \text{rand} / \text{rand}_{\max}$ .

Если  $y < p(x)$ , то эта точка остается и учитывается в спектре шума. Если это условие не выполняется, то точка отбрасывается. Оставшиеся точки распределены с плотностью вероятности  $p(x)$ , которая соответствует распределению Гаусса. На рис.1 приведен пример смоделированного гауссова случайного сигнала, лежащего в интервале от  $-0.5$  до  $+0.5$ .

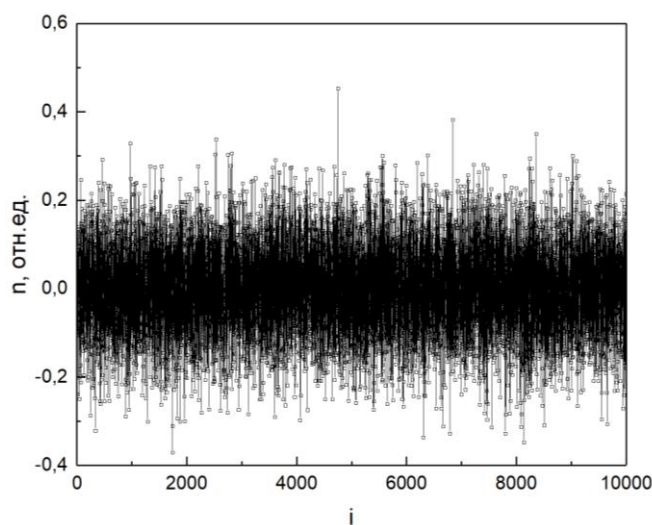


Рис. 1. Смоделированный спектр шума с дисперсией  $\sigma = 0.1$ .

### 3. Анализ симулированных зашумленных спектров ЭПР

Мы исследовали методом ММП и ММФО симулированные синглетные спектры ЭПР с формой линии в виде тцаллиана, на которые был наложен шумовой сигнал с гауссовым распределением (среднеквадратичное отклонение  $\sigma = 0.1$ ). На рис. 2 показаны зашумленные спектры и результат их обработки методом ММФО при различных значениях параметра  $C$  (см. формулу (1)).

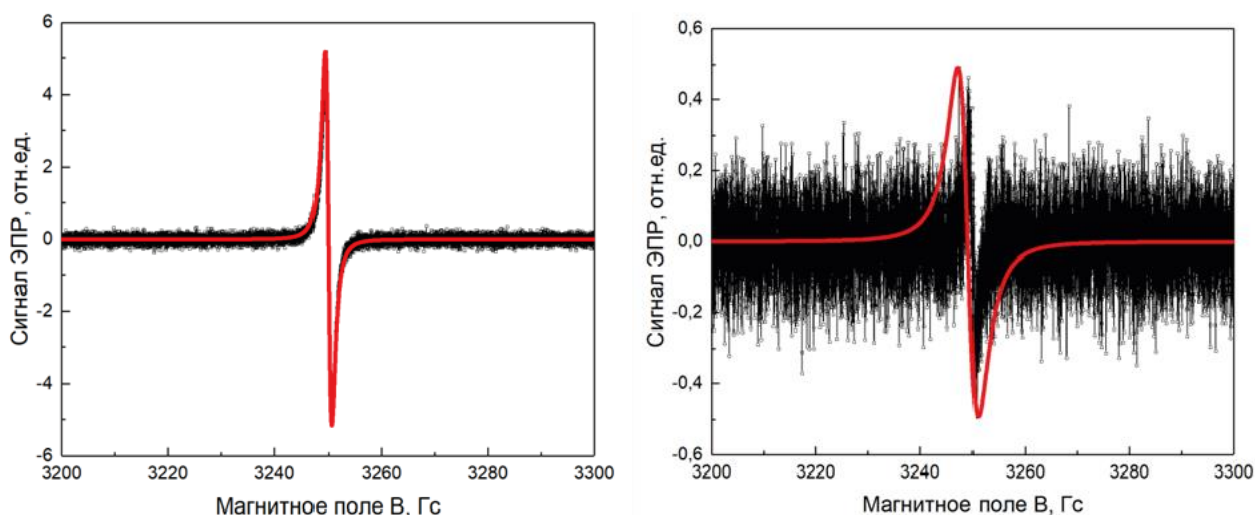


Рис. 2. Зашумленные спектры ЭПР и результат их обработки методом ММФО при различных значениях  $C = 10$  (слева) и  $C = 0.5$  (справа).

В таблице 2 показаны результаты определения параметров тцаллиана методом ММФО при различных значениях параметра формы  $q$  и различных соотношения сигнал/шум (параметр  $C$ ).

Таблица 2. Сравнение заданных параметров смоделированного спектра (функция Тцаллиса при дисперсии гауссова шума  $\sigma = 0,1$ ) и полученных методом минимизации функции ошибки.

Заданные значения				Вычисленные значения			
$\Gamma$ , Гс	$B_0$ , Гс	$q$	$C$	$\Gamma$ , Гс	$B_0$ , Гс	$q$	$C$
1	3250	2	10	1,07	3249,97	2,00	10,35
1	3250	2	7	1,07	3249,97	2,00	7,35
1	3250	2	4	1,07	3249,97	2,00	4,35
1	3250	2	2	1,48	3250,00	2,00	2,38
1	3250	2	1	1,48	3250,04	2,00	1,41
1	3250	2	0,5	3,26	3249,15	2,00	0,98
1	3250	2	0,3	3,26	3249,15	2,00	0,95
1	3250	2	0,1	3,01	3232,43	2,00	0,92
1	3250	1,5	10	1,48	3250,04	2,00	10,44
1	3250	1,5	0,5	3,26	3249,15	1,5	0,98

Аналогичный анализ был проведен методом максимального правдоподобия (рис. 3 и табл. 3).



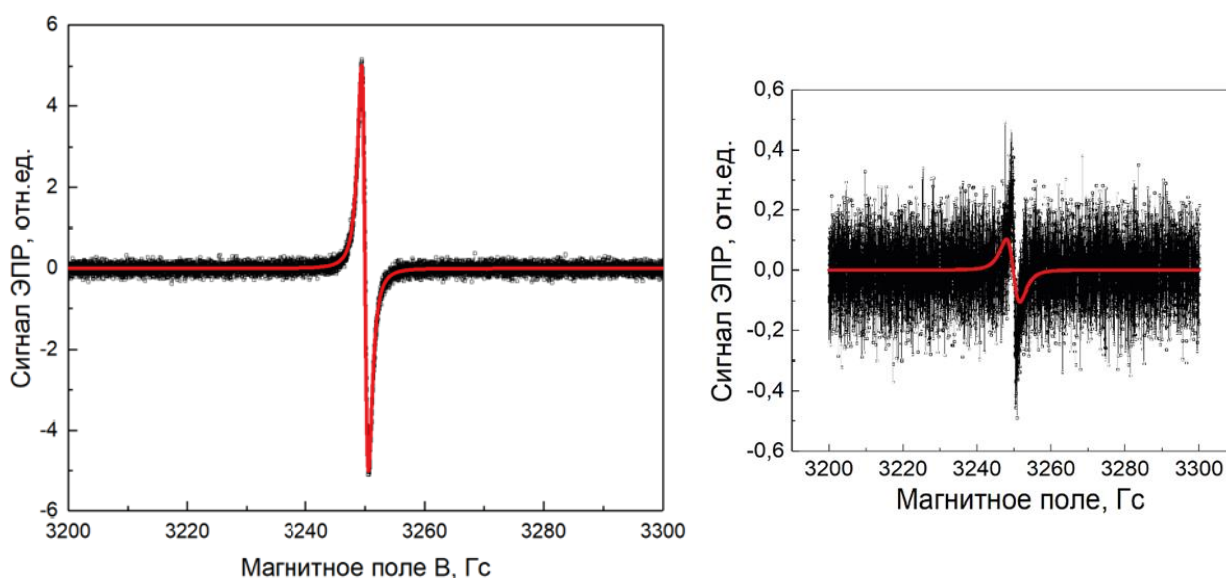


Рис. 3. Зашумленные спектры ЭПР и результат их обработки методом ММФО при различных значениях  $C = 10$  (слева) и  $C = 0.5$  (справа).

Таблица 3. Сравнение заданных параметров смоделированного спектра и полученных методом максимального правдоподобия при различной величине дисперсии гауссова шума.

Заданные значения					Вычисленные значения			
Г, Гс	$B_0$ , Гс	q	$\sigma$	C	Г, Гс	$B_0$ , Гс	q	C
1	3250	2	0,1	0,5	2,70	3250	1,605	0,21
1	3250	2	0,1	10	1,01	3250	2,017	10,02
1	3250	2	0,2	0,5	1,10	3250	2,20	0,50
1	3250	2	0,2	10	1,00	3250	2,00	10,01
1	3250	2	0,3	0,5	0,96	3250	2,08	0,51
1	3250	2	0,3	10	1,00	3250	2,00	10,01

Изучение таблиц 2 и 3 показывает, что оба метода (метод минимизации функции ошибки и метод максимального правдоподобия) позволяют определить параметры тцаллиана с примерно одинаковой и достаточно высокой точностью при слабой зашумленности симулированного спектра. Однако при высокой зашумленности метод максимального правдоподобия позволяет определить параметры тцаллиана с более высокой точностью, чем ММФО.

#### 4. Анализ экспериментальных зашумленных спектров ЭПР

В качестве тестового сигнала для исследования зашумленных экспериментальных спектров использовался сигнал свободного радикала калибровочного образца “strong pitch” фирмы Varian. На рисунке 4 показаны спектры этого образца, записанные при различных значениях коэффициента усиления и, как следствие, при различном отношении сигнал/шум.

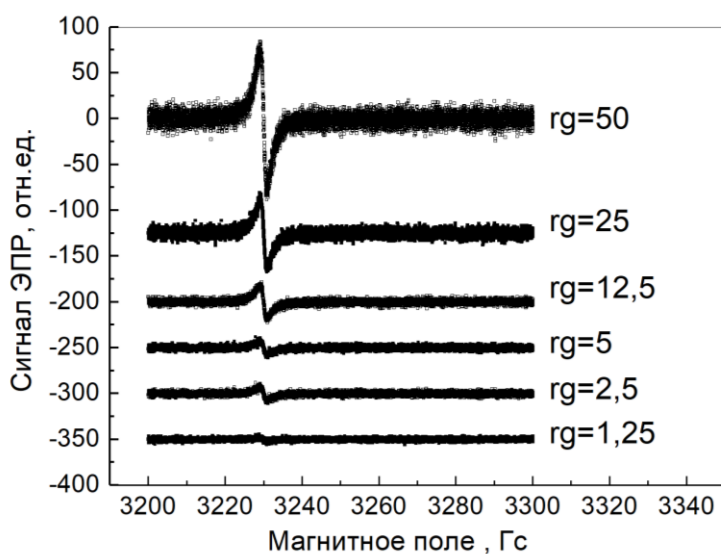


Рис. 4. Экспериментальные спектры ЭПР при различных значениях коэффициента усиления (receiver gain,  $rg$ ), мощности 1 Вт и амплитуде модуляции 0,5 Гс.

Для анализа экспериментальных спектров применялись методы ММФО и ММП с подгонкой тцаллианом. Дисперсия шумового сигнала рассчитывалась следующим образом – после минимизации функций, используемых в ММФО и ММП, из спектра вычитался чистый сигнал с найденными параметрами линии. Таким образом получался сигнал шума, который затем анализировался так же, как собственный шумовой сигнал спектрометра, описанный в разделе 1. В частности, было найдено значение среднеквадратичного отклонения для шумового сигнала ( $\approx 0.1$ ).

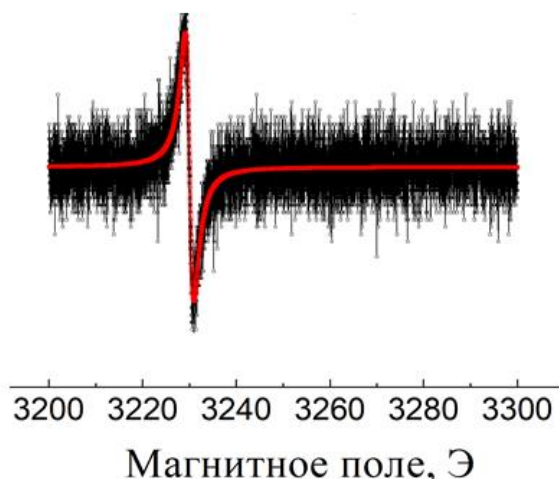


Рис. 5. Пример подгонки зашумленного экспериментального спектра тцалланом (сплошная линия) методом максимального правдоподобия при отношении сигнал/шум = 11.6.

Результаты обработки экспериментальных спектров методом минимизации функции отклонения (для метода максимального правдоподобия результаты близкие к приведенным) при различных значениях отношения сигнал/шум (SNR) приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты обработки экспериментальных спектров методом минимизации функции отклонения.

Заданные значения			Вычисленные значения				
Мощность, Вт	Коэфф. усиления	Амплитуда модуляции, Гс	$\Gamma$ , Гс	$B_0$ , Гс	$q$	SNR	$\sigma$
10	50	0,5	2,43	3230	3,20	4,13	0,13
1	50	0,5	2,15	3230	2,82	1,64	0,12
1	1,25	0,5	1,59	3230	2,04	0,16	0,15
10	50	2	2,43	3230	2,77	15,60	0,08
10	50	1	2,44	3230	3,10	8,07	0,10
1	5	0,5	2,05	3230	2,64	0,60	0,15
1	12,5	0,5	2,18	3230	2,86	1,16	0,14
1	25	0,5	2,11	3230	2,77	1,25	0,12
5	50	0,5	2,31	3230	3,05	3,32	0,12

Из таблицы 4 видно, что даже при сильной ( $SNR \approx 1$ ) зашумленности спектра методами ММФО и ММП позволяет определить параметры синглетной линии с разумной точностью.

В работе проверялись и другие способы анализа зашумленных спектров ЭПР, в частности, метод интегрирования и метод сглаживания.

Результаты применения комбинации методов обработки – метода минимизации функции отклонения с предварительной обработкой методом интегрирования показали, что если отношение сигнал/шум мало, то при интегрировании форма линии поглощения искажается и становится невозможным минимизировать функцию отклонения. Если отношение сигнал/шум достаточно большое, то метод интегрирования уменьшает шум, но параметры подгоночного тцаллиана отличаются от результатов, получаемых без применения предварительного интегрирования, что связано, во-видимому, с искажением формы линии при интегрировании.

Использование предварительного сглаживания зашумленного спектра (методом скользящего среднего или методом Савицкого-Голея) практически не изменяет точность определения параметров тцаллиана методами ММФО и МФП.

## **Заключение**

В работе проведен сравнительный анализ методов расчета параметров симулированных и экспериментальных синглетных спектров ЭПР при различной степени зашумленности. Также были исследованы характеристики собственного шума спектрометра ЭПР и продемонстрирован гауссов характер его распределения. По результатам работы можно заключить, что часто используемый метод минимизации функции ошибки при высокой зашумленности спектров уступает в точности методу максимального правдоподобия. Однако последний метод также не лишен недостатков – для его использования нужно предварительно изучить собственный шум экспериментальной установки.

## Литература

1. Klein M. P., Barton Jr G. W. Enhancement of signal-to-noise ratio by continuous averaging: application to magnetic resonance //Review of Scientific Instruments. – 1963. – Т. 34. – №. 7. – С. 754-759.
2. Mendelevich L. V., Koksharov Y. A. Analytical Formula for the Relation between the Experimental and Theoretical Parameters of the Tsallis Spectral Line //Journal of Communications Technology and Electronics. – 2023. – Т. 68. – №. 5. – С. 496-502.
3. Snyman J. A. New gradient-based trajectory and approximation methods //Practical mathematical optimization: an introduction to basic optimization theory and classical and new gradient-based algorithms. – 2005. – С. 97-150.
4. Press W. H. et al. Numerical recipes. – Cambridge University Press, London, England, 1988. – С. 289-293.
5. Duc N. T., Frapart Y. M., Thiao-Té S. L. Estimation of spectrum parameters for quantitative EPR in the derivative limit //2017 International Conference on Advanced Technologies for Communications (ATC). – IEEE, 2017. – С. 214-219.

### Для цитирования:

Воробьева Е.А., Кокшаров Ю.А., Таранов И.В., Гуляев Ю.В. Анализ зашумленных спектров электронного парамагнитного резонанса. // Журнал радиоэлектроники. – 2024. – №. 11. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.11.20>