

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

Препринт № 832Ф

**ОБРАБОТКА ДАННЫХ
ИНФРАКРАСНОЙ
ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ**

методическое пособие

Крылов А. С., Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В.

Красноярск 2005

Крылов А. С., Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В.

Обработка данных инфракрасной Фурье-спектроскопии.

Методическое пособие. Препринт № 832 Ф.

Красноярск, Институт физики СО РАН, 2005. – 48 стр.

В методическом пособии изложены основные принципы, методы и алгоритмы сбора и обработки данных, используемые при экспериментальной Фурье-спектроскопии, главным образом – в инфракрасной области спектра. Часть 1 посвящена описанию особенностей сбора и оцифровки данных при интерференционной Фурье-спектроскопии, в части 2 даны методы преобразования интерферограмм в «традиционный» оптический спектр – зависимость интенсивности от волнового числа, в части 3 приведены некоторые распространенные методы последующей обработки спектров, основанные на применении преобразования Фурье. Пособие подготовлено с использованием технической документации, предоставляемой широко известной фирмой-изготовителем Фурье-спектрометров (Bruker GmbH, Германия) и предназначено для научных сотрудников, аспирантов и студентов физических и физико-химических специальностей, выполняющих такие работы на базе приборного парка Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН.

Рецензент

доктор физико-математических наук, профессор

И. Н. Флеров

© Институт физики
им. Л. В. Киренского СО РАН, 2005

Оглавление

Часть 1:

Сбор данных в Фурье спектроскопии и преобразование Фурье..... 4

1. Введение	4
2. Генерация исходных данных	4
3. Преимущества Фурье-ИК спектроскопии.....	7
4. Преобразование Фурье.....	8
5. Специфика обработки спектров пропускания	10
6. Разрешение Фурье-спектроскопии	11
7. Дополнение интерферограммы нулями	12
Литература к части 1	13

Часть 2:

Расчет спектра по интерферограмме 15

1. Эффект отображения	15
1.1. Перекрытие отображений.....	17
1.2. Субдискретизация	18
2. Влияние ограниченной длины интерферограммы: утечка.....	20
2.1. Свертка	20
2.2. Подавление утечки: аподизация	22
2.3. Аподизация и разрешение	24
3. Фазовая коррекция.....	25
3.1. Причины появления ненулевой фазы.....	26
Литература к части 2	30

Часть 3.

Обработка спектральных данных 31

1. Проблема «духов» или интерференционных полос.....	31
1.1. Математическое описание интерференционных полос.....	33
1.2. Использование интерференционных полос для определения толщины..	34
1.3. Методы устранения интерференционных полос.....	36
1.3.1. Экспериментальное решение проблемы интерференционных полос.....	37
1.3.2. Численное решение проблемы интерференционных полос.....	38
2. Соотношение процедур сглаживания и аподизации.....	40
2.1. Сглаживание интерферограмм: цифровая фильтрация	41
3. Разделение контуров (деконволюция).....	43
4. Моделирование спектра	46
Литература к части 3	47

Часть 1:

Сбор данных в Фурье спектроскопии и преобразование Фурье

1. Введение

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является одним из наиболее мощных аналитических методов и повседневно используется в фундаментальных и прикладных исследованиях, а также и для контроля производственных процессов. Наиболее широко применяемая в настоящее время методика спектрального анализа в инфракрасной (ИК) области – Фурье-ИК спектроскопия – имеет некоторые специфические особенности, не всегда известные специалистам, привыкшим к использованию стандартных дифракционных приборов. Одна из основных причин этого заключается в том, что здесь формирование спектрального контура происходит не в результате прямой установки ширины щелей, скорости сканирования и других привычных физических параметров, а требует применения математических преобразований, таких, как Фурье-преобразование, фазовая коррекция и аподизация, которые могут затруднять понимание Фурье-ИК методики. В то же время параметры современных Фурье-ИК спектрометров среднего и нижнего ценового диапазона по своим параметрам стали сравнимы с традиционными дифракционными спектрометрами и сейчас используются во многих аналитических лабораториях. Необходимым компонентом этих приборов, наряду с оптикой, является управляющий компьютер, используемый как для управления процессом получения спектра, так и для обработки данных. Поскольку правильное использование программного обеспечения во многом определяет качество получаемого спектра, необходимо, чтобы пользователь был знаком с принципами использования Фурье-преобразования для сбора и обработки данных. В то же время, за редким исключением (см, например [1–3]), в литературе отсутствует достаточно подробное описание используемых при этом методик, и данное пособие предназначено для того, чтобы в какой-то степени заполнить этот пробел.

2. Генерация исходных данных

Основной оптической частью Фурье-ИК спектрометра является интерферометр. Схема идеализированного интерферометра Майкельсона показана на рис. 1.1.

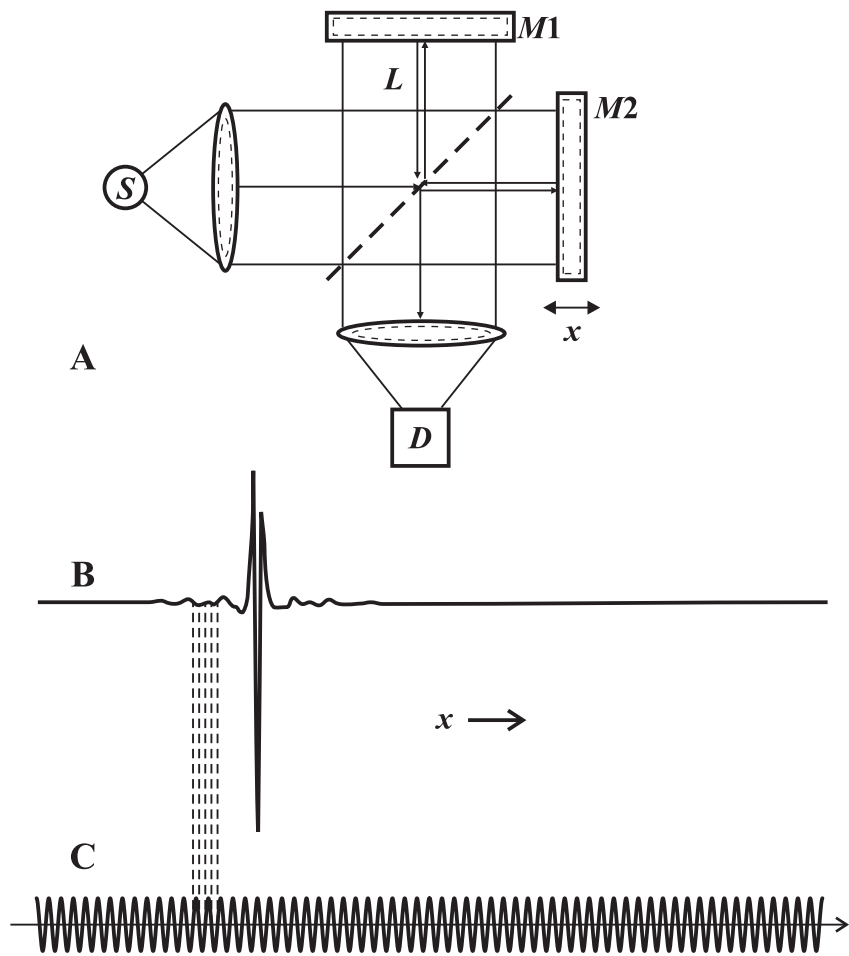


Рис. 1.1.

- А) Схематический интерферометр Майкельсона. S – источник, D – детектор, $M1$ – неподвижное зеркало, $M2$ – подвижное зеркало, X – смещение зеркала.
- В) Сигнал (интерферограмма), измеренный детектором D .
- С) Интерференционная картина от He-Ne лазера. Ее переходы через нуль определяют точки, по которым строится интерферограмма (пунктирные линии).

Инфракрасное излучение, испускаемое источником (в качестве которого может случить глобар, раскаленная металлическая проволока и др.) направляется на светоделитель, который (в идеальном случае) половину излучения пропускает, а половину – отражает.

Отраженная часть пучка, пройдя расстояние L , попадает на неподвижное зеркало $M1$, отражается от него и вновь попадает на светоделитель, с общей длиной пробега $2L$. Аналогичное происходит с прошедшей частью пучка. Однако так как отражающее зеркало $M2$ не зафиксировано на расстоянии L , а может с высокой точностью перемещаться вблизи этого положения на расстояние x , общая длина пробега этого луча равна $2(L + x)$. Таким образом, когда две части исходного пучка вновь сойдутся на светоделителе, они будут обладать оптической разностью хода или оптической задержкой $2x$, а так как эти

части исходного пучка пространственно когерентны, они при этом будут интерферировать.

Луч, вышедший из интерферометра, проходит через отсек с образцом и в конечном счете фокусируется на детектор D . Таким образом, интенсивность, измеряемая детектором, является интенсивностью $I(x)$ интерференции ИК лучей, и зависит от смещения подвижного зеркала x – это так называемая интерферограмма (рис. 1.1В).

Интерференционная картина, регистрируемая детектором в случае отдельной узкой спектральной линии, показана на рис. 1.2А. В интерферометре возникают и рекомбинируют две волны, обладающие относительной разностью фаз, зависящей от смещения подвижного зеркала. Эти волны интерферируют конструктивно, то есть вызывая максимальный сигнал детектора, если их оптическая задержка кратна длине волны λ , т. е. если

$$2x = n\lambda, (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (1.1)$$

Минимальный сигнал детектора (разрушительная интерференция) возникает, если $2x$ является произведением $\lambda/2$ на нечетное число. Полная зависимость $I(x)$ от x определяется функцией:

$$I(x) = S(\nu)\cos(2\pi\nu x), \quad (1.2)$$

где мы ввели волновое число $\nu = 1/\lambda$, которое чаще используется в спектроскопии, а $S(\nu)$ – интенсивность монохроматической линии, соответствующей волновому числу ν .

Уравнение (1.2) широко используется при практических измерениях, так как позволяет с высокой точностью определить положение подвижного зеркала. Все современные Фурье-спектрометры используют интерференционную картину монохроматического излучения He-Ne лазера для контроля оптической разности хода. Эта интерференционная картина показана на рис. 1.1С. На нем показано, что интенсивность ИК-интерферограммы измеряется (оцифровывается) в точках x , соответствующих переходам через нуль интерферограммы излучения He-Ne лазера. Точность интервала между выборками Δx (то есть равенство расстояний между двумя проходами интерферограммы через нуль) определяется исключительно точностью и стабильностью длины волны He-Ne лазера. Так как интервал между выборками $\Delta \nu$ в спектре обратно пропорционален Δx , то погрешность $\Delta \nu$ того же порядка, что и погрешность Δx . Таким образом, Фурье-спектрометры обладают встроенной калибровкой волнового числа с высокой точностью (практически около 0.01 см^{-1}). Это их достоинство в литературе известно как преимущество Конна (Connes advantage).

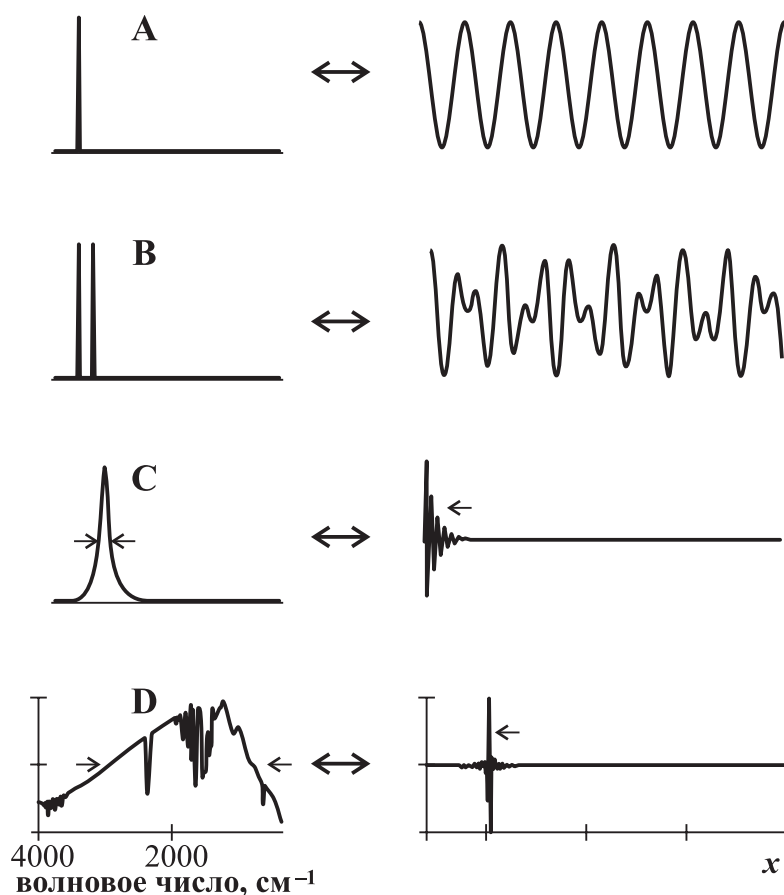


Рис. 1.2.

Примеры спектров (слева) и соответствующих ему интерферограмм (справа).

А) Одна монохроматическая линия. В) Две монохроматических линии.

С) Лоренцева линия. Д) Широкий спектр полихроматического источника.

3. Преимущества Фурье-ИК спектроскопии

Кроме высокой точности определения волнового числа, Фурье-ИК спектроскопия имеет и другие достоинства перед традиционной дисперсионной ИК-спектроскопией.

Так называемое преимущество пропускания (оптической силы, светосилы, Jacquinot advantage) связано с тем, что площадь круглой щели, используемой в Фурье-спектрометрах, значительно больше, чем у узкой щели дифракционных спектрометров; это позволяет получить на детекторе световые потоки большей мощности.

В традиционных спектрометрах спектр $S(\nu)$ измеряется непосредственно регистрацией интенсивности при различных значениях ν , которые последовательно устанавливаются монохроматором. В Фурье-спектрометрах все частоты из источника попадают на детектор одно-

временно. Это – так называемое преимущество мультиплексирования (Fellget advantage).

Время измерения в Фурье-спектроскопии – это время, необходимое, чтобы передвинуть зеркало $M2$ на расстояние, пропорциональное требуемому разрешению. Поскольку зеркало может передвигаться с достаточно высокой скоростью, полный спектр излучения может быть получен за доли секунды. Это достоинство оказывается принципиально важным при исследовании динамических процессов, когда необходимо регистрировать значительные участки спектра (при относительно невысоком разрешении) за ограниченное время [2].

В конечном счете, возможности мультиплексирования и повышенная светосила Фурье-спектрометров позволяют получить более высокую разрешающую способность, чем у дисперсионных спектральных приборов.

Более подробное сравнение характеристик Фурье- и дисперсионных спектрометров приведено в [2].

4. Преобразование Фурье

В результате сбора данных мы получаем оцифрованную интерферограмму (двумерный массив) $I(x)$, которая может быть преобразована в спектр посредством математической операции, именуемой преобразованием Фурье (ФП). Строго говоря, ФП определяет частотные компоненты непрерывной волны. Однако, если волна (интерферограмма) представлена дискретным набором N равноудаленных точек, то используется дискретное Фурье-преобразование (ДФП):

$$S(k\Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x) \exp(i2\pi k n/N) , \quad (1.3)$$

где непрерывные переменные x , ν были заменены на $n\Delta x$ и $k\Delta\nu$, соответственно. Спектральный интервал дискретизации $\Delta\nu$ связан с Δx соотношением:

$$\Delta\nu = 1/(N\Delta x). \quad (1.4)$$

ДФП представляет заданную функцию как суперпозицию синусов и косинусов. Получаемая в результате функция $S(k\Delta\nu)$ представляет собой набор коэффициентов (называемых коэффициентами Фурье) этого разложения. С другой стороны, если набор $S(k\Delta\nu)$ коэффициентов Фурье известен, то можно легко восстановить интерферограмму $I(n\Delta x)$, умножая их на соответствующие синусы и косинусы и деля на нормирующий коэффициент – число точек N . Соответствующее пре-

образование называется обратным дискретным преобразованием Фурье (ОДПФ):

$$I(n\Delta x) = (1/N) \sum_{n=0}^{N-1} S(k\Delta \nu) \exp(-i2\pi nk/N). \quad (1.5)$$

Преобразование (1.5) проиллюстрировано на рис. 1.2А и 1.2В для простых спектров с одной или двумя монохроматическими линиями. Для ограниченного числа функций типа лоренцева контура (рис. 1.2С) соответствующее ФП может быть получено аналитически. Однако в общем случае ДФП и ОДФП могут быть вычислены только численно.

Тем не менее существуют простые и полезные закономерности, связывающие функции $I(n\Delta x)$ и $S(k\Delta \nu)$.

Как хорошо видно на рис. 1.2С, конечная спектральная ширина линии (что всегда имеет место в реальном эксперименте) приводит к появлению затухания на интерферограмме – и чем шире линия, тем быстрее падает интенсивность интерферограммы.

Сравнение ширин на половине высоте (width at half height, WНН) $I(n\Delta x)$ и $S(k\Delta \nu)$ приводит к другой родственной закономерности: WНН «колоколообразной» линии и ширина ее ПФ обратно пропорциональны. Это правило объясняет, почему на рис. 1.2D интерферограмма широкой спектральной полосы имеет вид очень острого пика вблизи нулевой разности хода $x = 0$, тогда как крылья интерферограммы, которые содержат наиболее полезную информацию о форме этой полосы, имеют очень низкую амплитуду. Это приводит к необходимости использования аналого-цифровых преобразователей с широким динамическим диапазоном. Как правило, в Фурье-спектрометрах используются 15- или 16-разрядные АЦП.

При $n = 0$ экспонента в (5) равна единице. Это означает, что $I(0)$, измеренная в центре интерферограммы, равна сумме интенсивностей всех N спектральных точек, деленной на N ; иначе говоря, это средняя интенсивность спектра.

На практике уравнение (1.3) редко используется непосредственно, потому что оно весьма избыточно. Вместо него используются многочисленные варианты так называемого быстрого преобразования Фурье, наиболее распространенным из которых является алгоритм Кули–Туки (Cooley–Tukey). Целью этих алгоритмов является значительное сокращение количества умножений комплексных переменных и вычислений синусов и косинусов, что ведет к значительной экономии времени вычислений. Результатом этих упрощений является то, что число точек N интерферограммы не может быть выбрано произвольно, а зависит от алгоритма. В случае алгоритма Cooley-Tukey, который с некоторыми модификациями используется в большинстве

Фурье-спектрометров, N должно быть степенью 2. Отсюда и из отношения (4) следует, что спектры, полученные на Фурье-спектрометре с лазерной калибровкой, будут иметь шаг по волновому числу, равный $\Delta\nu = m$ (волновое число лазерного излучения)/ 2^N .

5. Специфика обработки спектров пропускания

Что бы получить спектр пропускания, необходимо выполнить три операции, показанные на рис. 1.3А:

- Получить интерферограмму излучения источника без образца, что позволит определить так называемый одноканальный опорный спектр $R(\nu)$ – на рис. 1.3А.
- Получить интерферограмму с установленным образцом, что позволит определить так называемый одноканальный спектр образца $S(\nu)$ – на рис. 1.3В. $S(\nu)$ выглядит подобно $R(\nu)$, но имеет меньшую интенсивность при тех волновых числах, которые соответствуют поглощению образца.
- Конечный коэффициент пропускания спектра $T(\nu)$ определяется, как отношение $T(\nu) = S(\nu)/R(\nu)$ – рис. 1.3С.

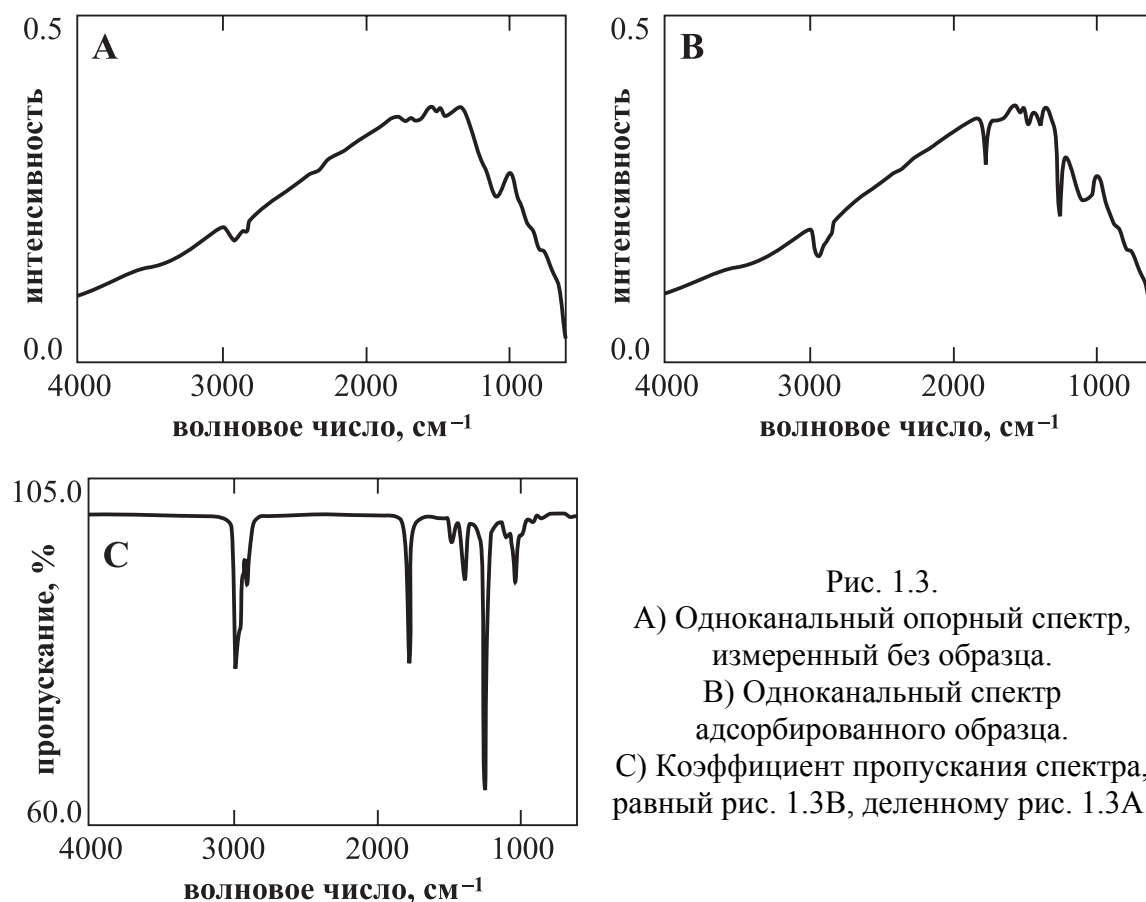


Рис. 1.3.

- А) Одноканальный опорный спектр, измеренный без образца.
 В) Одноканальный спектр адсорбированного образца.
 С) Коэффициент пропускания спектра, равный рис. 1.3В, деленному рис. 1.3А.

После того, как получен нормированный спектр пропускания, дальнейшая обработка данных не отличается от обработки оцифрованного спектра от дисперсионного прибора.

6. Разрешение Фурье-спектроскопии

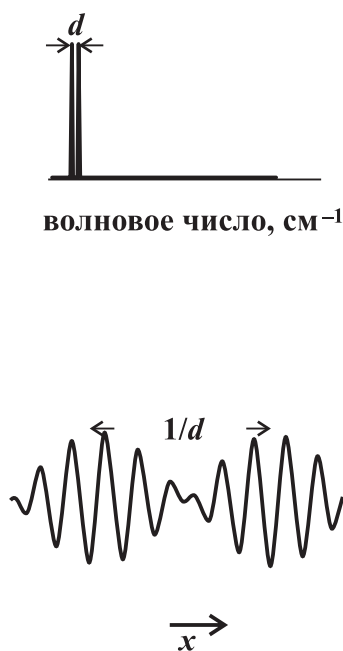


Рис. 1.4.

Две близкорасположенные линии на расстоянии d (сверху) приводят к появлению регулярной, с периодом $1/d$, структуры на интерферограмме (снизу).

На рис. 1.4 показана интерферограмма спектра, состоящая из двух узких линий, находящихся на спектральном (по волновому числу) расстоянии d . Интерферограмма представляет собой периодически модулированную структуру с периодом $1/d$. Чем ближе расположены линии в спектре, тем длиннее становится период этой модуляции. Это соответствует известному критерию Рэля, согласно которому для того, чтобы разрешить две спектральные линии на расстоянии d , необходимо получить интерферограмму длиной не менее $1/d$.

Практические последствия влияния увеличения длины интерферограммы на спектральное разрешение, полученные на спектрометре Bruker IFS-88 при регистрации излучения широкополосного детектора МСТ, показаны на рис. 1.5. Интерферограмма на рис. 1.5А представляет первые 2048 из 8196 точек. Спектр рис. 1.5В был получен преобразованием только первых 512 точек интерферограммы, что соответствует разрешению 32 см^{-1} . Спектр рис. 1.5С получен в результате преобразования всех 8196 точек. Отчетливо видно, что увеличение длины интерферограммы позволяет разрешить многочисленные тонкие особенности исследуемого спектра.

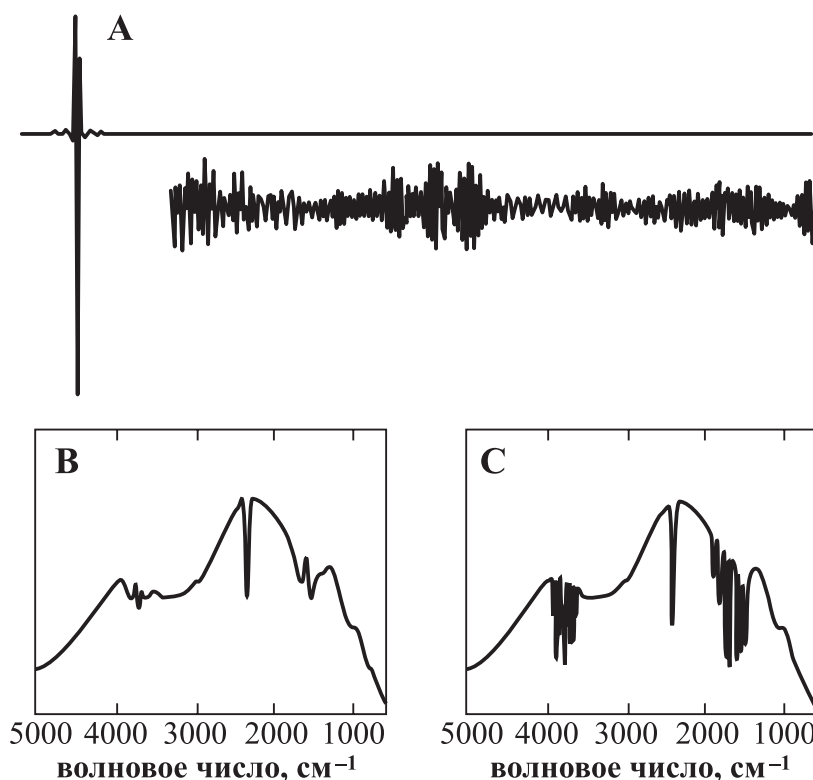


Рис. 1.5.

- А) Первые 2048 точек интерферограммы, состоящих из общих 8196 точек.
Сигнал в крыльях усилен в 100 раз.
- В) ПФ первых 512 точек интерферограммы рис. 1.5А,
соответствующее разрешению 32 см^{-1} .
- С) ПФ всех 8196 точек интерферограммы рис. 1.5А,
соответствующее разрешению 2 см^{-1} .

7. Дополнение интерферограммы нулями

Необходимо отметить, что ДПФ является только приближением непрерывного ПФ, хотя и весьма хорошим приближением, если использовать его корректно. Некорректное использование уравнения (3) может привести к трем хорошо известным спектральным артефактам: эффект частотола (picket-fence), эффект наложения (aliasing), и утечка (leakage).

Эффект частотола становится наиболее заметным, когда спектр содержит узкие линии, положения которых не совпадают с частотами точек дискретизации спектра $k\Delta\nu$. В наихудшем случае, когда максимум линии лежит точно посередине между двумя точками дискретизации, ошибочное занижение сигнала может достигать до 36 %. Спектр выглядит так, как будто мы смотрим на него сквозь частотол, который «вырезает» участки спектра, оказавшиеся позади «кольеv» – участков

между точками дискретизации. Эффект менее заметен, если линии исследуемого спектра достаточно широки и охватывают несколько точек дискретизации.

Эффект частотола может быть устранен, если к концу интерферограммы перед ДФП добавить некоторое количество точек с нулевой интенсивностью, увеличив таким образом число точек (на единицу волнового числа) в спектре. Дополнение интерферограммы нулями эквивалентно интерполяции спектра и снижает ошибку преобразования. Таким образом, на практике рекомендуется всегда по крайней мере удваивать начальный размер интерферограммы путем дополнения ее нулями, (установить параметр заполнения нулями $ZFF = 2$). В тех случаях, однако, где ожидаемая ширина линий близка к спектральному шагу дискретизации (как, например, в спектрах газов), значение ZFF может достигать 8.

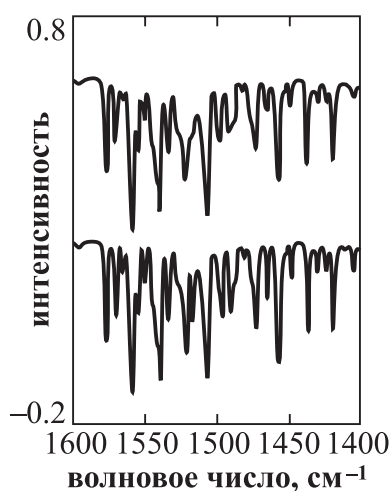


Рис. 1.6.

Эффект частотола в полосе частот водяного пара.

Верхняя часть: нет дополнения нулями, полосы частот выглядят крайне невыразительно. Нижняя часть: спектр дополнен нулями, используя $ZFF = 8$.

Влияние дополнения интерферограммы нулями на полосы частот водяного пара продемонстрировано на рис. 1.6. В верхней части показан спектр, полученный после преобразования интерферограммы без дополнения. Спектр в нижней части дополнен нулями используя $ZFF = 8$. Линии на верхнем спектре выглядят сильно искаженными, в отличие от гладких контуров нижнего спектра.

Необходимо отметить, что дополнение нулями не приводит к появлению ошибок в измерениях, так как не искажает инструментальную форму линии. Это является существенным преимуществом данного метода по сравнению с методом полиномиальной интерполяции, который искажает спектральный контур.

Эффекты наложения, утечки, аподизации и коррекции фазы будут обсуждаться в следующих частях.

Литература к части 1

- [1] J. Gronholz, W. Herres. Understanding FT-IR Data Processing. Reprint 1(84), 3(88), Dr. Alfred Huething Publishers, Karlsruhe, 1985.

- [2] W. Herres. Capillary GC-FTIR Analysis of Volatiles: HRGC-FTIR. In Proceedings «Analysis of Volatiles», P. Schreier (ed.), Walter de Gruyter & Co., Berlin (1984).
- [3] R. J. Bell. Introductory Fourier Transform Spectroscopy. Academic Press, New York (1972).
- [4] G. D. Bergland, IEEE Spectrum, **6**, (1969) 41–52.

Часть 2: Расчет спектра по интерферограмме

1. Эффект отображения

В части 1 было показано, что в результате дискретизации непрерывной интерферограммы и использования дискретного варианта ФП (ДФП) могут возникать артефакты, такие как эффект частотола, если не приняты специальные меры. Другим возможным источником ошибок при использовании ДФП является эффект отображения.

Что бы понять причины возникновения этого эффекта, вспомним основное уравнение ДФП

$$S(k\Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} \exp(i2\pi kn / N) I(n\Delta x) \quad (2.1)$$

которое описывает, каким образом традиционный спектр – зависимость интенсивности от дискретного волнового числа $k\Delta\nu$ – рассчитывается исходя из результатов дискретной интерферограммы – зависимости интенсивности от оптической разности хода $n\Delta x$. В практических вычислениях и n и k пробегает от 0 до $N-1$, т. е. в результате ДФП мы получаем спектр из N точек (обычно комплексных) из исходной интерферограммы, состоящей из точек N (обычно действительных). Таким образом, вместо ожидаемого спектра (рис. 2.1А) в результате ДФП мы получим спектр плюс его зеркальное отображение (рис. 2.1В). Первые $N/2$ точек представляют собой ожидаемый спектр, а вторая часть, начиная с индекса точки $k = N/2$, представляет собой его зеркальное отражение. Для практических вычислений это означает, что ДФП интерферограммы из N точек дает в результате только $N/2$ физически значимых точек в спектре; вторая половина, еще $N/2$ точек, являются избыточными и могут быть опущены. Этот результат легко получить из уравнения (2.1), если заменить индекс k на $N - k$. Используя тождество

$$\begin{aligned} \exp(i2\pi k) &= \exp(i2\pi)^k \\ &= 1^k \\ &= 1 \end{aligned} \quad (2.2)$$

получаем условие зеркальной симметрии спектра

$$S(N - k) = S(-k) \quad (2.3)$$

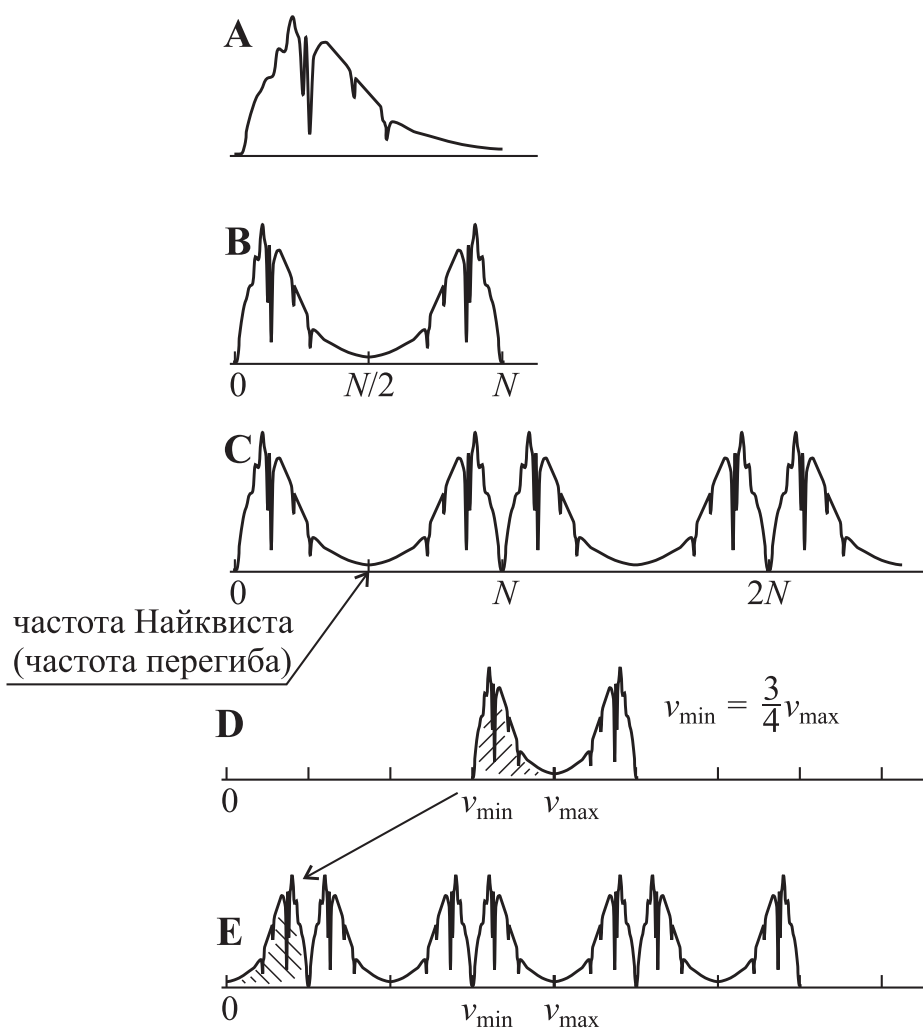


Рис. 2.1. Эффекты дискретизации.

А) Ожидаемая форма спектра.

В) ДФП приводит к появлению спектра и его зеркального отражения. Только первые $N/2$ точек несут содержательную информацию. Вторая половина точек избыточна и может быть опущена.

С) Отображение: спектр рис. 2.1В периодически воспроизводится о оси волновых чисел. Отображение приводит к появлению ошибки, если интенсивность спектра отлична от нуля при максимальном волновом числе ν_{\max} и это волновое число – верхняя граница спектра – выше волнового числа Найквиста ν_f . Это возникает, если нарушается условие на шаг дискретизации интерферограммы $\Delta x < 1/(2\nu_{\max})$.

Д) Интенсивность спектра обращается в нуль на границах ν_{\min} и ν_{\max} . Это позволяет увеличить шаг дискретизации.

Е) Субдискретизация приводит к появлению отображений рассчитываемых спектров. ДФП определяет отображение с минимальным волновым числом (вместо «правильного»). Спектр должен обращаться в нуль вне интервала, определенного верхним и нижним числами Найквиста.

при этом положение плоскости зеркального отражения соответствует волновому числу (частоте) Найквиста (частоте перегиба) ν_f :

$$\begin{aligned}\nu_f &= (N/2)\Delta\nu \\ &= 1/(2\Delta x).\end{aligned}\tag{2.4}$$

Более того, уравнение (2.1) верно не только для индексов k от 0 до $N-1$, но и для всех целых чисел, включая отрицательные. В частности, если заменить k в (2.1) на $k + mN$, получим равенство:

$$S(k + mN) = S(k),\tag{2.5}$$

означающее, что зеркально-симметричная последовательность N -точек рис. 2.1В бесконечно периодически повторяется, как показано на рис. 2.1С.

Эти повторения исходного спектра и его зеркальных отражений на ось волнового числа называются отображениями.

1.1. Перекрывание отображений

Из рис. 2.1В и 1С видно, что спектр может быть вычислен корректно только в том случае, если он не перекрывается со своими зеркально-симметричными отображениями. Этого можно избежать, если интенсивность спектра обращается в нуль, начиная с волнового числа ν_{\max} , которое меньше, чем волновое число Найквиста ν_f :

$$\begin{aligned}\nu_{\max} &\leq \nu_f = (N/2)\Delta\nu \\ &= 1/(2\Delta x).\end{aligned}\tag{2.6}$$

Напомним, что, согласно [1],

$$\Delta\nu = 1/(N\Delta x).\tag{2.7}$$

Если же спектр содержит ненулевой вклад в диапазоне волновых чисел, например, на 200 см^{-1} , выше волнового числа Найквиста ν_f , то эта часть спектра будет «отражена» и проявится в области на 200 см^{-1} ниже волнового числа Найквиста. Это – так называемый артефакт (ошибка) отображения.

Чем меньше шаг дискретизации интерферограммы Δx , тем выше по волновому числу возникают отображения спектра и тем меньше вероятность появления ошибки из-за их наложения. Однако уменьшение шага дискретизации Δx приводит к увеличению числа точек N и, следовательно, увеличивает объем памяти, необходимый для хранения данных, и время их обработки. Поэтому для заданного диапазона волновых чисел необходимо оптимизировать шаг дискретизации интерферограммы таким образом, чтобы избежать возможных наложений отображений спектра.

Как пояснялось в части 1, в Фурье-спектроскопии точки дискретизации определяются нулями интерференции излучения He-Ne лазера, длина волны которого $\lambda = 1/15800$ см. Поскольку расстояние между нулями интерференционной картины равно $\lambda/2$, минимальный возможный шаг дискретизации интерферограммы $\Delta x_{\min} = 1/31600$ см. С учетом (2.4) это соответствует волновому числу Найквиста 15800 см^{-1} , т. е. максимальная ширина спектра, которая может быть достигнута без наложения отображений, равна 15800 см^{-1} . Для получения более протяженных спектров необходимо использовать более высокочастотные лазеры (например, с удвоением частоты).

Очень часто исследуемая спектральная область много меньше 15800 см^{-1} ; например, для спектров среднего ИК диапазона ν_{\max} обычно меньше 4500 см^{-1} , а в далеком ИК – менее 200 см^{-1} . В таком случае можно выбрать Δx , равное $m\Delta x_{\min}$, что ведет к m -кратному сокращению размера интерферограммы.

1.2. Субдискретизация

Еще большее сокращение размера данных возможно, если интенсивность спектра обращается в нуль ниже некоторого волнового числа ν_{\min} и, если эта нижняя граница ν_{\min} отлична от нуля (что предполагалось выше). Если спектр, ограниченный волновыми числами ν_{\min} и ν_{\max} , лежит между нижним и верхним волновыми числами Найквиста ν_{fL} и ν_{fU} , которые связаны соотношением:

$$\nu_{fL} = \frac{n-1}{n} \nu_{fU}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.8)$$

то результат его воспроизведения с помощью ДФП будет выглядеть, как показано на рис. 2.1D (для случая $n = 4$).

Верхнее волновое число Найквиста может быть натуральной дробью или целым кратным волнового числа He-Ne лазера:

$$\nu_{fU} = fr \times 15800, \quad (fr = \dots, 1/3, 1/2, 1, 2, 3, \dots) \quad (2.9)$$

Если мы увеличим интервал дискретизации в n раз, в расчетном спектре возникнут отображения, которые заполнят ранее пустую область от нуля до ν_{fL} , как показано на рис. 2.1E. Поскольку все эти отображения идентичны (за исключением того, разумеется, что у них различны абсолютные значения волновых чисел и направления оси абсцисс), то вместо того, чтобы вычислять спектр по N точкам, можно выполнить ДФП по N/n точкам интерферограммы и затем скорректировать волновое число у полученного спектра. Это сокращение числа точек на интерферограмме в n раз (по сравнению с обычным случаем, когда $\nu_{\min} = 0$), называется субдискретизацией.

Таблица 2.1.

**Возможные значения волнового числа Найквиста
в зависимости от шага дискретизации**

Шаг (интервал) дискретизации интерферограммы равен $2^{\text{SSP}}/31600$ [см], где SSP – параметр дискретизации (sample spacing parameter). Предполагаемая длина волны лазера – 15800 см^{-1} . BW – диапазон возможных волновых чисел, то есть разность верхнего и нижнего волновых чисел Найквиста. Субдискретизация происходит, если в равенстве (2.8) $n > 1$. Рассмотрены случаи до $n = 4$.

SSP	n	RW [см^{-1}]	ν_{FL} [см^{-1}]	ν_{FU} [см^{-1}]
0	1	15800.000	0.000	15800.000
0	2	13800.000	15800.000	31600.000
0	3	15800.000	31600.000	47400.000
0	4	15800.000	47400.000	63200.000
1	1	7900.000	0.000	7900.000
1	2	7900.000	7900.000	15800.000
1	3	7900.000	15800.000	23700.000
1	4	7900.000	23700.000	31600.000
2	1	3950.000	0.000	3950.000
2	2	3950.000	3950.000	7900.000
2	3	3950.000	7900.000	11850.000
2	4	3950.000	11850.000	15800.000
3	1	1975.000	0.000	1975.000
3	2	1975.000	1975.000	3950.000
3	3	1975.000	3950.000	5925.000
3	4	1975.000	5925.000	7900.000
4	1	987.500	0.000	987.500
4	2	987.500	987.500	1975.000
4	3	987.500	1975.000	2962.500
4	4	987.500	2962.500	3950.000
5	1	493.750	0.000	493.750
5	2	493.750	493.750	987.500
5	3	493.750	987.500	1481.250
5	4	493.750	1481.250	1975.000
6	1	246.875	0.000	246.875
6	2	246.875	246.875	493.750
6	3	246.875	493.750	740.625
6	4	246.875	740.625	987.500
7	1	123.437	0.000	123.437
7	2	123.437	123.437	246.875
7	3	123.437	246.875	370.312
7	4	123.437	370.312	493.750

Следует отметить, что субдискретизация дает возможность измерений с ν_{\max} , превышающими волновое число лазера, потому что в этом случае ограничение на интервал дискретизации определяется только разницей $\nu_{fU} - \nu_{fL}$ а не абсолютными значениями волновых чисел Найквиста:

$$\Delta x \leq \frac{1}{2|\nu_{fU} - \nu_{fL}|}. \quad (2.10)$$

Программное обеспечение современных Фурье-спектрометров автоматически оптимизирует интервалы дискретизации и субдискретизации, так что оператор обычно должен только ввести верхнюю и нижнюю границы исследуемой спектральной области. Единственное, что требуется при этом от оператора – обеспечить, чтобы интенсивность исследуемого спектра действительно была нулевой вне исследуемого спектрального диапазона; в некоторых случаях для этого может потребоваться установка соответствующих фильтров.

По техническим причинам в ряде случаев интервал дискретизации можно увеличивать только в целое число раз, равное степени 2. Возможные волновые числа Найквиста для этого наиболее распространенного случая даны в таблице 2.1.

2. Влияние ограниченной длины интерферограммы: утечка

В отличие от эффектов частотола и отображения, утечка не связана с использованием цифровой версии непрерывной интерферограммы. Утечка объясняется ограничением размера интерферограммы из-за физических ограничений оптической разности хода.

С точки зрения математики влияние ограничения длины интерферограммы на получаемый спектр удобно описывать с использованием понятия свертки.

2.1. Свертка

Математически интерферограмма $I_L(x)$, которая ограничена оптической разностью хода $x = L$, может быть получена умножением интерферограммы $I_i(x)$ бесконечной длины на прямоугольную функцию $B(x)$, которая равна нулю при $x > L$ и единице – при x меньших или равных L , т. е.:

$$I_L(x) = I_i(x) B(x). \quad (2.11)$$

В соответствии с теоремой о свертке, Фурье-преобразование произведения двух функций определяется сверткой (обозначается симво-

лом \circ) их индивидуальных Фурье-образов, т. е. если $S_i(\nu)$ и $b(\nu)$ являются Фурье-образами $I_i(x)$ и $B(x)$, соответственно:

$$S_i(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i2\pi\nu x) I_i(x) dx, \quad (2.12)$$

$$b(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i2\pi\nu x) B(x) dx,$$

то справедливо следующее соотношение для Фурье-образа $S_L(\nu)$ усеченной интерферограммы $I_L(x)$:

$$S_L(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i2\pi\nu x) I_L(x) dx$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i2\pi\nu x) I_i(x) B(x) dx \quad (2.13)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} S_i(k) b(\nu - k) dk$$

$$= S_i(\nu) \square b(\nu)$$

В соответствии с (2.13) спектр $S_L(\nu)$ от ограниченной интерферограммы таким образом может быть получен как свертка спектра $S_i(\nu)$ интерферограммы, соответствующей бесконечной оптической разности хода (и, следовательно, бесконечному разрешению, см. часть 1) и функцией «инструментальной формы линии», или «аппаратной функции прибора» $b(\nu)$. Если естественная форма спектральной линии определяется физическими причинами, то ее «инструментальная форма» определяется исключительно ограниченным разрешением Фурье-спектрометра.

Аналитический вид инструментальной формы линии, связанной с ограничением длины интерферограммы может быть получен путем Фурье-преобразования дельта-функции на ограниченной области интегрирования. Результатом является хорошо известная *sinc* функция:

$$b(\nu) = L \operatorname{sinc}(2\nu L)$$

$$= L \sin(2\pi\nu L) / (2\pi\nu L), \quad (14)$$

которая показана на рис. 2.2. Видно, что кроме основного максимума, расположенного в центре около $\nu = 0$, у нее имеются многочисленные дополнительные пики, называемые боковыми лепестками (*lobes, feet*). Эти боковые лепестки вызывают «утечку» интенсивности спектральной линии: ее интенсивность оказывается не локализована в пределах

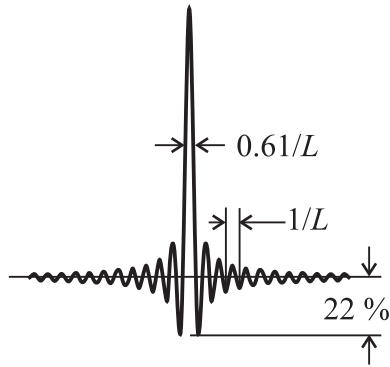


Рис. 2.2.
Фурье-образ прямоугольной функции
обрезания интерферограммы – sinc
функция.

одного контура, но частично «перетекает» в эти боковые лепестки. Амплитуда первого, наибольшего, бокового лепестка составляет в максимуме 22 % от амплитуды центрального максимума.

Поскольку боковые лепестки не несут физически значимой информации, а представляют собой артефакт, вызванный резким обрывом интерферограммы при $x = L$, желательно понизить их амплитуду. Процедура, который понижает их амплитуду, называется аподизацией.

2.2. Подавление утечки: аподизация

Решение проблемы утечки состоит в том, чтобы обрезать интерферограмму не так резко, как это делает прямоугольная функция; иначе говоря, надо подобрать функцию аподизации (обрезки) таким образом, чтобы ее Фурье-образ содержал как можно меньшее число малоинтенсивных боковых лепестков. В настоящее время для этой цели используется большой набор таких функций, обзор свойств которых приведен, например, в обзоре [2]; несколько примеров показано на рис. 2.3.

Аналитический вид показанных функций аподизации:

Треугольная (*TR*):

$$TR(x) = 1 - n/L, \text{ (при } n = 0, 1, \dots, L) \quad (2.15)$$

Трапецевидная или четырехточечная (*FP*):

$$FP(x) = \begin{cases} 1 & \text{(при } n = 0, 1, \dots, BPC) \\ 1 - (n - BPC)/(BPD - BPC) & \text{(при } n = BPC, \dots, BPC) \end{cases} \quad (2.16)$$

Эта функция равна единице от начала интерферограммы до первой точки обрыва *BPC*, затем она совпадает с треугольником между точками обрыва *BPC* и *BPD*. На рис. 2.3С выбрано $BPD = L$.

Функция Хемминга (Hamming) или Хаппа–Гензеля (Harr-Genzel) (HG):

$$HG(x) = 0.54 + 0.46\cos(\pi n/L), \text{ (при } n = 0, 1, \dots, L) \quad (2.17)$$

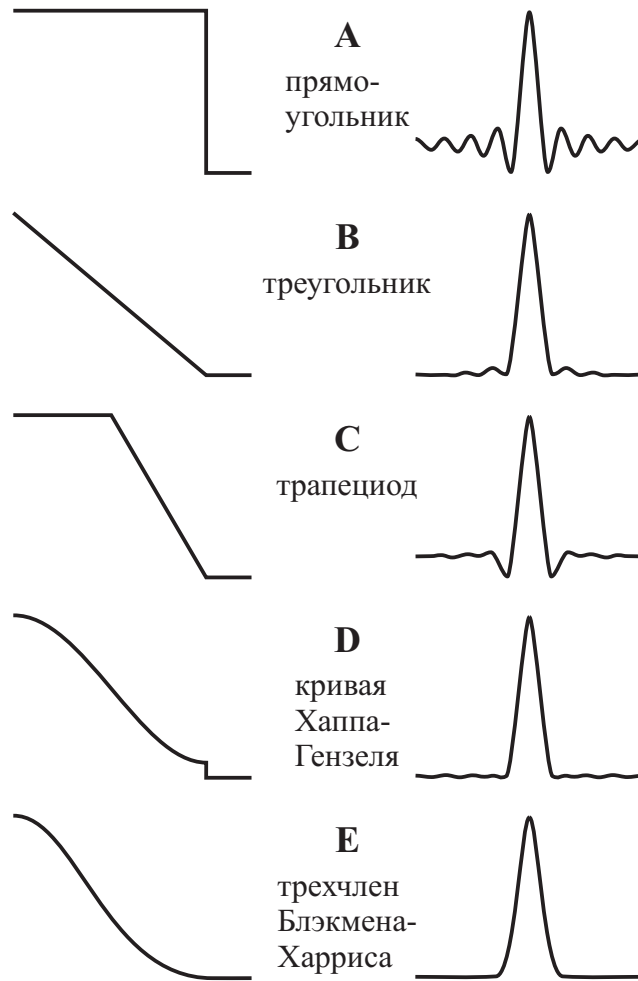


Рис. 2.3. Некоторые функции аподизации (слева) и соответствующие им инструментальные формы линий (справа). В Фурье-спектроскопии наиболее часто используются варианты А–D.

Это полупериод косинуса на постоянной подставке. В отличие от предыдущих функций, в этом случае амплитуда на границе интерферограммы $x = L$ является ненулевой и составляет 8 % от максимума. Коэффициенты 0.54 и 0.46 подобраны так, чтобы обеспечить максимальное подавление первого, наибольшего бокового лепестка.

Трех- и четырехчленная функция Блэкмана–Харриса (Blackmann-Harris (BH):

$$\begin{aligned}
 BH(x) = & A_0 + A_1 \cos(\pi n / L) \\
 & + A_2 \cos(2\pi n / L) \\
 & + A_3 \cos(3\pi n / L)
 \end{aligned}
 \tag{2.18}$$

(при $n = 0, 1, \dots, L$)

Этот полином является обобщением функции Хаппа–Гензеля. Его коэффициенты были численно оптимизированы таким образом, чтобы

обеспечить максимальное подавление боковых лепестков за счет увеличения центрального максимума [2]:

	Трехчленный BH	Четырехчленный BH
$A0$	0.42323	0.35875
$A1$	0.49755	0.48829
$A2$	0.07922	0.14128
$A3$	0.0	0.01168

Показанный на рис. 2.3Е пример соответствует трехчленной функции Блэкмэна–Харриса.

2.3. Аподизация и разрешение

Как и ожидалось (см. рис. 2.3), все функции аподизации приводят инструментальную форму линии к виду с меньшими боковыми лепестками, чем у функции sinc. Однако в результате этого, как хорошо видно на том же рисунке, центральные максимумы всех этих инструментальных контуров оказываются уширены (рис. 2.3А). Ширина на половине высоты (width at half height, WHH) инструментальной формы линии определяет наилучшее разрешение, доступное при использовании данной функции аподизации. В соответствии с критерием Релея, чтобы две спектральные линии проявились в спектре как разрешенные (то есть чтобы между ними наблюдался провал интенсивности), они должны отстоять друг от друга на расстояние, не меньшее их WHH. Поскольку подавление боковых лепестков всегда приводит к уширению основного максимума аппаратного контура, то снижение утечки интенсивности в боковые лепестки достигается ценой ухудшения разрешения.

Выбор конкретной функции аподизации зависит, следовательно, от того, с какой целью она применяется. Для достижения максимального разрешения $0.61/L$ следует использовать прямоугольную обрезку (что эквивалентно отсутствию аподизации). Если считать, что потеря разрешения на 50 % (по сравнению с максимальным) допустима, то можно рекомендовать аподизацию по Хаппу–Гензелю, или, еще лучше, использование трехчленной функции Блэкмэна–Харриса. Если интерферограмма содержит сильные низкочастотные компоненты, это может привести к появлению характерных волнообразных шумов в спектре. Чтобы подавить эти волны, желательно использовать функции аподизации, которые близки к нулю в конце интерферограммы, такие, как треугольная, трапециевидная или функции Блэкмэна–Харриса. Поскольку инструментальный контур, соответствующий функции Блэкмэна–Харриса, обладает почти той же шириной, что треугольная функция и функция Хаппа–Гензеля (около $0.9/L$), но в то

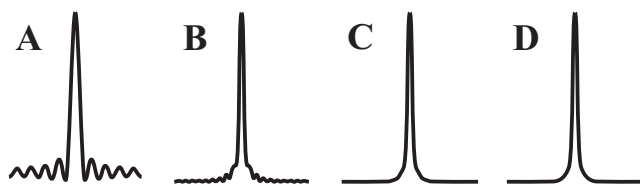


Рис. 2.4.
Изменение формы регистрируемой спектральной линии в зависимости от разрешения. Естественная форма регистрируемой линии – лоренцева, используется прямоугольная функция аподизации, разрешение возрастает от А к D.

же время она обеспечивает максимальное подавление боковых лепестков и быстро стремится к нулю на краю интерферограммы, ее можно считать наилучшей из этих трех функций аподизации.

Экспериментально измеряемая форма спектральной линии при ограниченном разрешении всегда является сверткой естественного и инструментального контуров, что продемонстрировано на рис. 2.4, где показана одна и та же спектральная линия (с лоренцевым естественным контуром), записанная при различных разрешениях. Инструментальный контур соответствует прямоугольной функции аподизации. Как видно на рисунке, форма регистрируемой линии становится близкой к естественной только тогда, когда ширина инструментального контура становится много меньше естественной.

В заключение следует отметить, что инструментальная форма линии с боковыми лепестками, несомненно, также существует и у дисперсионных спектральных приборов. Аппаратный контур щели дифракционных спектрометров соответствует инструментальной функции с треугольной либо (при больших ширинах щели) трапецевидной аподизацией. Различие между Фурье- и дифракционной спектроскопией в смысле аподизации заключается в том, что Фурье-спектроскопия позволяет выбрать функцию аподизации, соответствующую специфике задачи, тогда как в дисперсионной спектроскопии она определяется конструкцией спектрального прибора.

3. Фазовая коррекция

Последний вид математической обработки, который выполняется при преобразовании интерферограммы в спектр, – фазовая коррекция.

Фазовая коррекция необходима в связи с тем, что результатом ФП измеренной интерферограммы является комплексная функция спектра $C(\nu)$, а не действительная спектральная функция $S(\nu)$, получаемая при использовании традиционных дисперсионных спектрометров.

Комплексная спектральная функция $C(\nu)$ может быть представлен в виде суммы:

$$C(\nu) = R(\nu) + iI(\nu) \quad (2.19)$$

ее действительной $R(\nu)$ и мнимой $I(\nu)$ частей, либо в виде произведения:

$$C(\nu) = S(\nu)\exp(i\varphi(\nu)). \quad (2.20)$$

Здесь амплитуда $S(\nu)$ – действительная спектральная функция, а экспоненциальный множитель содержит фазу $\varphi(\nu)$, которая в общем случае также зависит от волнового числа.

Цель процедуры фазовой коррекции заключается в том, чтобы получить амплитудный спектр $S(\nu)$ из комплексной функции $C(\nu)$ – результата Фурье-преобразования интерферограммы.

Это может быть сделано либо вычислением квадратного корня «спектра мощности» $P(\nu) = C(\nu)C^*(\nu)$:

$$\begin{aligned} S(\nu) &= \left(C(\nu)C^*(\nu) \right)^{1/2} \\ &= \left(R^2(\nu) + I^2(\nu) \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

или умножая $C(\nu)$ на инвертированный фазовый множитель и беря действительную часть результата:

$$S(\nu) = \operatorname{Re}(C(\nu)\exp(-i\varphi(\nu))). \quad (2.22)$$

Фаза $\varphi(\nu)$ в экспоненте $\exp(-i\varphi(\nu))$ может быть вычислена из отношения

$$\varphi(\nu) = \arctg(I(\nu)/R(\nu)). \quad (2.23)$$

Уравнения (2.21) и (2.22) математически эквивалентны; однако, выполняемые с их использованием расчеты по разному реагируют на погрешности, которые всегда присутствуют в реальных экспериментальных данных. Вклад шумов в (2.21) всегда положителен и в худшем случае в $\sqrt{2}$ больше, чем полученный из выражения (2.22), в котором учитывается знак шума. Менее чувствительная к шумам процедура (2.22) известна как мультипликативная фазовая коррекция или метод Мерца (Mertz) [3].

3.1. Причины появления ненулевой фазы

Причиной появления комплексных величин в рассчитанном спектре $C(\nu)$ после преобразования Фурье является то, что экспериментальная интерферограмма, которая используется при преобразовании, не является зеркально симметричной относительно точки $x = 0$. Асимметрия входных данных ФП может возникать по следующим причинам:

а). В получаемой дискретной интерферограмме в большинстве случаев отсутствует точка, которая бы точно соответствовала нулевой разности хода. В результате возникает линейная зависимость фазы от волнового числа ν .

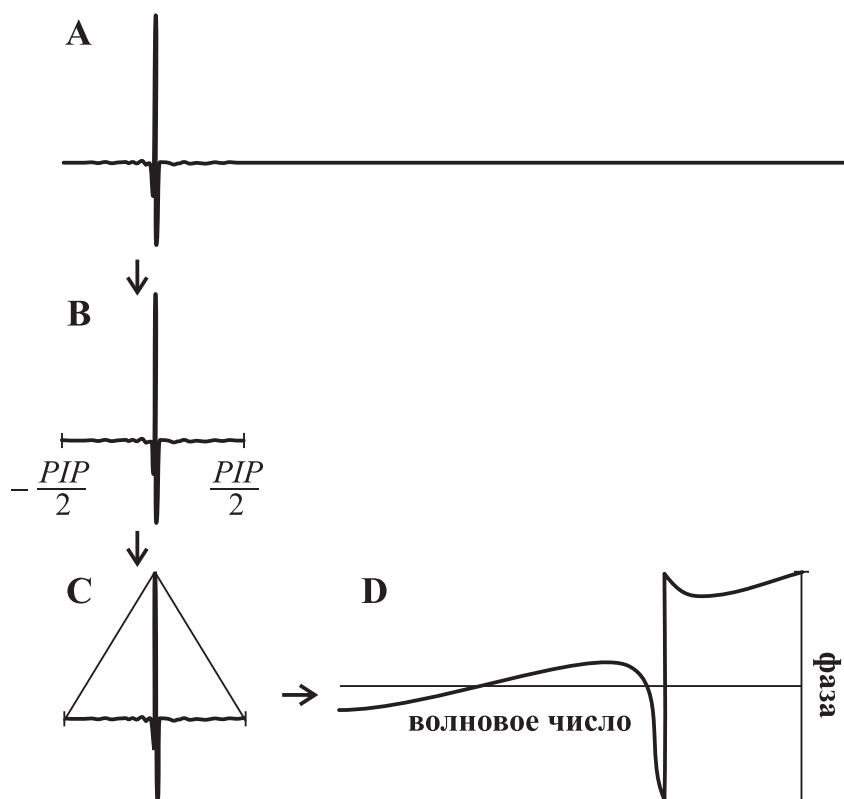


Рис. 2.5. Вычисление фазы.

- А) Полная интерферограмма. Очевидна асимметрия интервала разности хода.
 В) PIP – количество симметричных относительно центрального максимума точек, использованных для расчета спектра фазы (зависимости фазы от волнового числа).
 С) Симметричная часть интерферограммы аподизирована (с помощью треугольной функции), дополнена нулями и с ней выполнено преобразование Фурье.
 D) Спектр фазы, рассчитанный с использованием выражения (2.23), и интерполированный на весь спектральный интервал.

б). Интервал разностей хода, в котором измеряется интерферограмма, обычно асимметричен – с одной стороны от нуля интерферограмма регистрируется достаточно далеко, а с другой регистрируются, в лучшем случае, несколько сотен точек.

в). Интерферограмма может быть изначально асимметрична. Это может быть вызвано зависимостью параметров оптической системы, детектора/усилителя, либо электронных фильтров от волнового числа.

На рис. 2.5 показано, каким образом можно определить зависимость фазы от волнового числа, обусловленную причинами а) и б), используя короткий, симметричный относительно центрального максимума, участок интерферограммы, содержащий PIP точек (по $PIP/2$ точек с каждой стороны от центрального максимума). После аподизации весь интервал оптических разностей хода дополняется нулями симметрично в обе стороны от нуля на полную протяженность, и выполняется Фурье-преобразование полученной интерферограммы – в

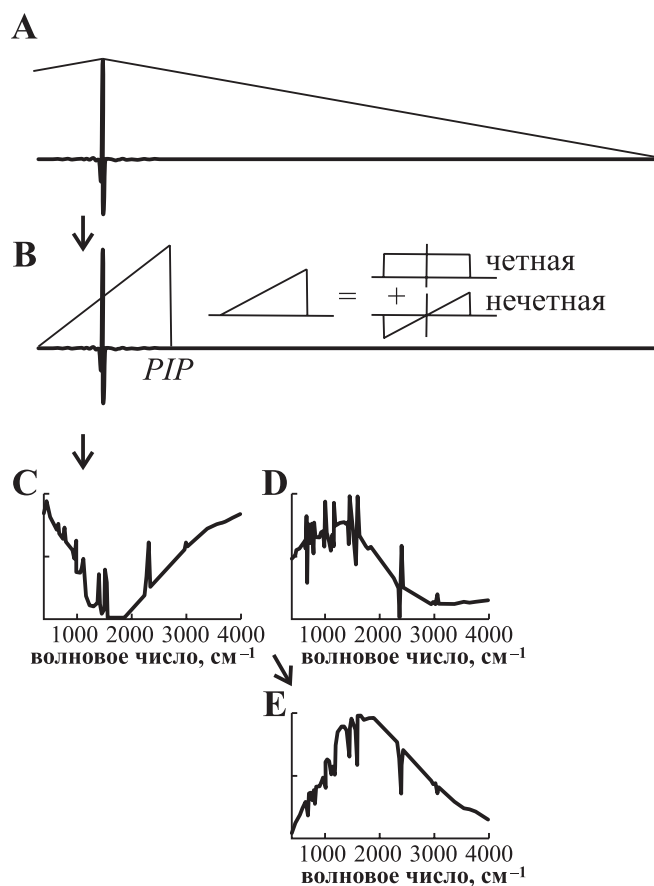


Рис. 2.6. Последовательность расчета спектра по интерферограмме.

А) Асимметричная интерферограмма аподизирована, чтобы снизить утечку. В) После аподизации в спектре выделяется симметричная часть ширины PIP , которая умножается на линейно возрастающую функцию (показана в левой части интерферограммы). Эта функция может быть представлена в виде суммы четной и нечетной частей – четное слагаемое позволяет избежать двойного учета вкладов PIP -диапазона. Этот массив данных дополняется нулями и выполняется его Фурье-преобразование. С) Действительная часть результата ДФП полной интерферограммы до фазовой коррекции. D) Мнимая часть результата ДФП полной интерферограммы о фазовой коррекции. Е) Окончательный спектр, полученный после фазовой коррекции с использованием интерполированного спектра фазы (рис. 2.5D) в соответствии с (2.22).

результате мы получаем зависимость фазы от волнового числа, правда, с низким разрешением. Однако, поскольку фаза является медленно меняющейся функцией ν (за исключением областей сильной дисперсии светоделиателя или фильтров спектрометра), то и низкое разрешение полученной зависимости является вполне приемлемым. Полученная зависимость является дискретной, но недостающие точки на ней могут быть получены простой интерполяцией.

Вся последовательность расчета конечного спектра проиллюстрирована на рис. 2.6. После аподизации полной интерферограммы из нее выбирается короткая симметричная относительно центра часть, кото-

рая домножается на линейно возрастающую функцию (чтобы не учитывать ее действительную часть дважды). Чтобы подробнее пояснить роль этого этапа, представим эту функцию в виде суммы четной прямоугольной функции высоты 0.5 и нечетной линейной функции, проходящей через начало координат (рис. 2.6В). В силу свойств симметрии преобразования Фурье, четная прямоугольная функция дает вклад только в действительную часть Фурье-образа и соответствует умножению всех точек выделенного симметричного интервала на 1/2, тогда как нечетная линейная часть дает вклад только в мнимую часть Фурье-образа. В то же время это линейное слагаемое позволяет избежать скачка на границе выделенного симметричного интервала, который привел бы к появлению волнообразных шумов в конечном спектре.

После умножения данных симметризованного массива на линейную функцию и выбранную функцию аподизации, он дополняется нулями, и выполняется его преобразование Фурье. Полученный комплексный массив $C(\nu)$ затем, следуя (22), умножается на комплексную экспоненту $\exp(-i\varphi(\nu))$, которая получена интерполяцией спектра фазы низкого разрешения.

После фазовой коррекции, скорректированная действительная часть $R'(\nu)$ равна:

$$R'(\nu) = R(\nu)\cos(\varphi(\nu)) - I(\nu)\sin(\varphi(\nu))$$

и представляет собой конечный одноканальный спектр $S(\nu)$, который сохраняется для дальнейшей обработки. Откорректированная мнимая часть $I'(\nu)$:

$$I'(\nu) = R(\nu)\sin(\varphi(\nu)) + I(\nu)\cos(\varphi(\nu))$$

возникает из-за асимметрии данных на границе $-PI/2$ симметризованного участка интерферограммы и линейной функции, как показано на рис. 2.7. Величина $I'(\nu)$ была бы тождественно равна нулю, если бы изначально была использована симметричная интерферограмма. Обычно откорректированная мнимая часть спектра опускается или вообще не вычисляется, чтобы сократить время обработки данных.

То факт, что $I'(\nu)$ не равна нулю даже после фазовой коррекции,

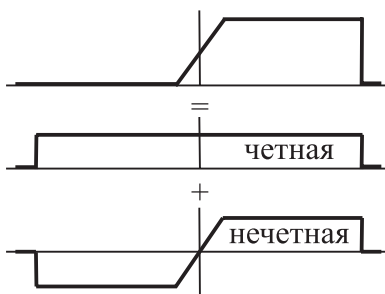


Рис. 2.7.

Представление функции одностороннего выделения данных в виде суммы четного и нечетного слагаемых. Четный вклад соответствует симметричной интерферограмме, нечетная часть дает вклад только в мнимую часть комплексного спектра.

показывает, что прямое вычисление $S(\nu)$ из спектра мощности, согласно (2.21), при использовании асимметричных интерферограмм будет приводить к ошибочным результатам, потому что эта методика учитывает все вклады в $I(\nu)$, включая и те, которые возникают на границе выделяемого симметричного отрезка интерферограммы в точке $-PI/2$. Этот метод может быть применим только в интерферограммах с симметричной двухсторонней записью.

На этом мы заканчиваем обсуждение стандартных процедур, выполняемых при преобразовании интерферограммы в спектр. В следующей части будут рассмотрены некоторые основанные на Фурье-преобразовании методики, применяемые для обработки данных ИК спектроскопии.

Литература к части 2

- [1] W. Herres and J.Gronholz, *Comp. Appl. Lab.* **2** (1984) 216.
- [2] F. J. Harris, *Proceedings of the IEEE*, **66** (1978) 51.
- [3] L. Mertz, *Infrared Phys.* **7** (1967) 17.

Часть 3. Обработка спектральных данных

В предыдущих разделах мы рассмотрели особенности сбора данных в Фурье-спектроскопии и методы получения спектра на основе этих данных (см. также [1,2]). Для проведения описанных там расчетов за разумное время необходим достаточно мощный компьютер – иногда наличие современного компьютера в составе любого Фурье-спектрометра называют даже еще одним преимуществом Фурье-спектроскопии. Естественно, было бы рационально использовать эти вычислительные возможности не только для получения спектра, но и его последующей обработки. В этой части мы обсудим некоторые алгоритмы такой дополнительной обработки как полученной интерферограммы (в пространстве разностей хода), так и конечного спектра (в пространстве волновых векторов).

1. Проблема «духов» или интерференционных полос

Появление синусоидальной модуляции интенсивности фоновой линии спектра, называемых также интерференционными полосами, хорошо известны спектроскопистам. Эти интерференционные полосы или «линии оптического канала спектрометра» является результатом многократных отражений луча между плоскопараллельными поверхностями в оптической части спектрометра: это могут быть, например, плоско-параллельные грани образца или окна жидкостной кюветы. Они могут достаточно серьезно исказить исследуемый спектр, как это продемонстрировано на рис. 3.1А на примере спектра пропускания кремниевой пластины. Как отмечалось, например, в [1], интерференционные полосы постоянной частоты в зависимости интенсивности от волнового числа являются быть результатом наличия единичного «пика» или узкого максимума в соответствующей интерферограмме. Действительно, интерферограмма образца от которой получен спектр, показанный на рис. 3.1А, содержит «дух», или «эхо-пик» на расстоянии 4206 точек от центрального максимума (см. рис. 3.1В). Эта интерферограмма была получена при разрешении 2 см^{-1} и содержит из 8192 точек. Преобразование Фурье полной интерферограммы, включающей этот эхо-пик, дает спектр, показанный на рис. 3.1А, тогда как снижение разрешения до 4 см^{-1} (что эквивалентно интерферограмме из 4096 точек) обрезает интерферограмму перед эхо-пиком, что дает в результате спектр, свободный от «духов» – рис. 3.1С.

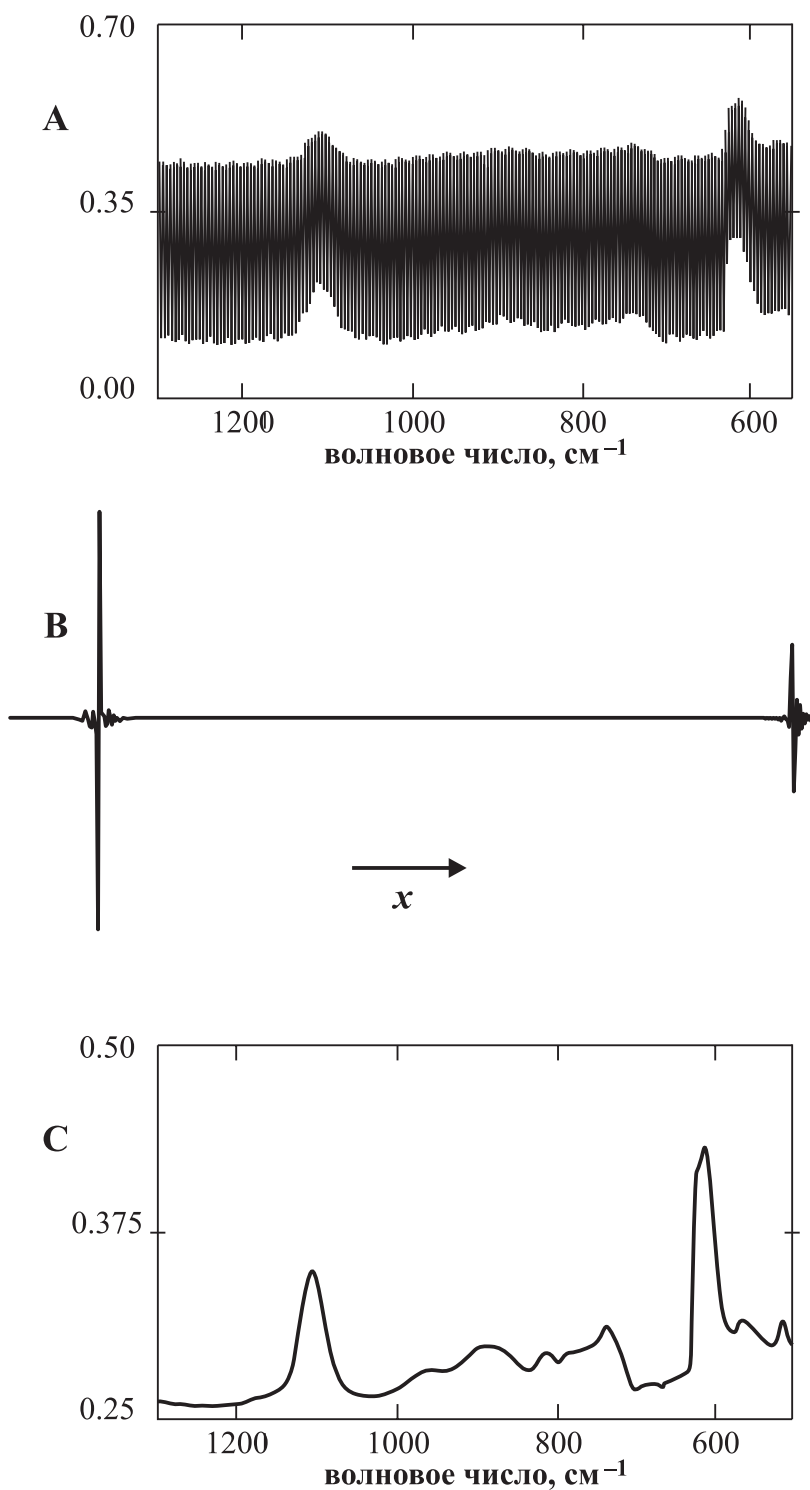


Рис. 3.1.

- A) Спектр поглощения кремниевой пластины, полученный при использовании всей интерферограммы, показанной на рис. 3.1В (8 К точек – разрешение 2 см^{-1}).
- В) Оцифрованная интерферограмма кремниевой пластины. Спектральное разрешение – 2 см^{-1} . Расстояние от центрального максимума до эхо-пика (справа) – 4206 точек (шкала по ординате сильно растянута).
- С) Спектр той же пластины, полученный из той же интерферограммы при использовании только 4 К точек (соответствующее разрешение – 4 см^{-1}).

Приведенный пример ясно показывает, что от интерференционных полос в спектре можно легко избавиться, отбрасывая все точки интерферограммы от эхо-пика до ее конца. Этого можно добиться, либо выбирая низкое оптическое разрешение во время сбора данных, либо используя аподизацию с трапецеидальной функцией (см. рис. 2.3 в части 2, а также [2]), параметры которой подобраны таким образом, чтобы все точки от эхо-пика до конца интерферограммы занулились.

1.1. Математическое описание интерференционных полос

Одноканальный спектр $S(\nu)$ ИК-излучения, прошедшего через пластину с многократным отражением, может быть вычислен из фонового спектра $B(\nu)$, коэффициента отражения по мощности $R(\nu)$, показателя преломления $n(\nu)$, коэффициента поглощения $a(\nu)$, изменения фазы $\varphi(\nu)$, происходящего при каждом внутреннем отражении, и толщины пластины d . Результат такого вычисления – хорошо известная формула Эйри [3], которая обобщена с учетом потерь интенсивности на поглощение и приведена к виду, более удобному для преобразования Фурье:

$$S(\nu) = S_0 + 2S_0 \sum_{k=1}^{\infty} \{R(\nu) \exp(-ad)\}^k \cos(4\pi kn(\nu)d + 2k\varphi(\nu)) \quad (3.1)$$

где

$$S_0(\nu) = B(\nu) \frac{(1 - R(\nu))^2 \exp(-ad)}{1 - R^2(\nu) \exp(-2ad)}. \quad (2)$$

Из выражения (3.1) хорошо видно, что результирующий спектр может быть представлен суммой спектра $S_0(\nu)$, свободного интерференционных полос, и бесконечным числом интерференционных слагаемых. Из-за фактора $\{R(\nu) \exp(-ad)\}^k$ интенсивность интерференционного слагаемого k -го порядка уменьшается с повышением порядка k , потому что $R^k(\nu)$ всегда меньше единицы.

Используя обратное преобразование Фурье, из (3.1) можно получить выражение для интерферограммы, соответствующей $S(\nu)$. Для простоты будем считать, что показатель преломления $n(\nu)$ и фаза $\varphi(\nu)$, стоящие в аргументе косинуса в (3.1), не зависят от волнового числа ν . Для этого упрощенного случая получим:

$$\begin{aligned}
I(x) = & I_0(x) \\
& + 2 \sum_{k=1}^{\infty} I_k(x) \circ I_0[x - (2nkd + 2k\varphi)] \\
& + 2 \sum_{k=1}^{\infty} I_k(x) \circ I_0[x + (2nkd + 2k\varphi)].
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Этот результат показывает, что содержащиеся косинусы интерференционные члены в спектральной зависимости соответствуют дополнительным «духам» на интерферограмме, которые появляются на ней симметрично с обеих сторон центрального максимума на расстоянии $2nkd + 2k\varphi$. Форма этих эхо-пиков определяется сверткой основной интерферограммы $I_0(x)$ с «интерферограммой» $I_k(x)$, которая является обратным преобразованием Фурье от k -ой степени произведения спектра отражения $R(\nu)$ на спектр пропускания $T(\nu) = \exp(-ad)$. По такой же причине, что была приведена выше, интенсивность «духа» k -го порядка, по крайней мере в R^k раз меньше, чем центральный максимум. Из-за зависимости показателя преломления и фазы от волнового числа (то есть дисперсии), которыми мы пренебрегли в (3.3), эхо-пики обычно дополнительно уширены и искажены и оказаться еще меньше.

1.2. Использование интерференционных полос для определения толщины

Уравнение (3.3) показывает, что расстояние между центральным максимумом и эхо-пиками прямо пропорционально произведению показателя преломления n на толщину d . Если средний показатель преломления n известен, можно, следовательно, вычислить толщину элемента оптической системы, который является причиной появления «духов». Это возможность часто используется при контроле качества полупроводниковых структур для определения толщины эпитаксиальных слоев, нанесенных на допированную подложку. С другой стороны, если n и d известны, то расстояние X между основным пиком и первым эхо-пиком может быть вычислено как:

$$X = N\Delta x = 2nd,$$

или в безразмерных единицах (количество точек на интерферограмме):

$$N = 2nd(\Delta x)^{-1}, \tag{3.4}$$

где, как уже отмечалось ранее, как правило, для среднего ИК диапазона ($0-7900 \text{ см}^{-1}$) обратный шаг дискретизации интерферограммы $(\Delta x)^{-1} = 15800 \text{ см}^{-1}$.

Проблема «духов» на интерферограммах, несомненно, не ограничивается спектроскопией кремниевых пластин; с ней также можно столкнуться при измерениях с использованием стандартных таблеток из галогенидов щелочных металлов или исследованиях пленок, напыленных, например, на кристаллы KBr. Иногда спектр выглядит особенно «зашумленным» в области длинных волн, и только расширение диапазона интерферограммы показывает, что причиной этого является «слишком высокое совершенство» приготовления образца, т. е. плоскопараллельность исследуемой таблетки.

В таблице 3.1 приведены безразмерные расстояния N между центральным пиком интерферограммы и первым эхо-пиком для несколь-

Таблица 3.1.

Положение эхо-пиков для различных толщин подложки

Приведены расстояния от центрального максимума до эхо-пика в зависимости от толщин подложек четырех наиболее распространенных типов. В последнем столбце дано наилучшее разрешение, при котором еще не наблюдаются проявления интерференции, по крайней мере, на расстоянии 250 точек до центрального максимума и $2^N - 250$ после него. Предполагаемый спектральный диапазон – 7900 см^{-1} . Значение показателя преломления взято при 1000 см^{-1} .

Подложка	Толщина, см	Расстояние до центрального максимума, точек	Максимальное разрешение без интерференции, см^{-1}
KBr ($n = 1.53$)	0.05	2417	8
	0.1	4834	4
	0.15	7252	4
	0.2	9669	2
	0.3	14504	2
	0.5	24174	1
AgCl ($n = 1.98$)	0.05	3128	8
	0.1	6257	4
	0.15	9385	2
	0.2	12514	2
	0.3	18770	1
	0.5	31284	1
ZnSe ($n = 2.40$)	0.05	3792	8
	0.1	7584	4
	0.15	11386	2
	0.2	15168	2
	0.3	22752	1
	0.5	37920	0.5
Si ($n = 3.42$)	0.05	5403	4
	0.1	10807	2
	0.15	16211	1
	0.2	21614	1
	0.3	32421	1
	0.5	54036	0.5

ких толщин подложек четырех типов, наиболее часто используемых Фурье-спектроскопии инфракрасного диапазона. В ней также приведено максимальное разрешение, при котором еще не наблюдается появление эхо-пика. Таблица может быть использована для определения оптимальной комбинации толщины образца и разрешения для данной подложки.

1.3. Методы устранения интерференционных полос

Возникает естественный вопрос – существует ли универсальный метод устранения всех видов интерференционных полос, которые являются сильной помехой спектроскопии пленочных материалов? На рис. 3.2А показан спектр пропускания пленки технического полиэтилена. Хотя в спектре отчетливо наблюдается модуляция, соответствующий эхо-пик на интерферограмме образца (рис. 3.2В) едва заметен из-за существенно меньшего коэффициента отражения $R(\nu)$ полиэтилена по сравнению с кремнием и более сильной дисперсии, которая дополнительно уширяет эхо-пик и снижает его амплитуду. Кроме того, эхо-пик находится на расстоянии всего 267 точек от центрального максимума, так как толщина пленки составляет около пятидесяти микрон. По этой причине сокращение размера интерферограммы (что означает снижение разрешения) здесь, очевидно, не поможет, потому что приведет к чрезвычайно низкому разрешению спектра.

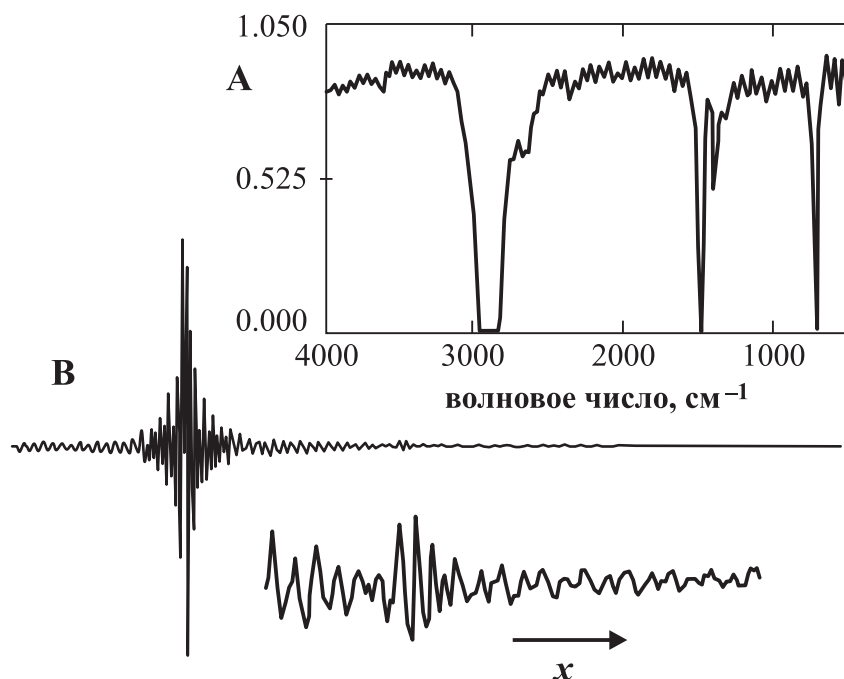


Рис. 3.2.

А) Спектр пропускания технической упаковочной пленки (получен на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-85). В) Соответствующая оцифрованная интерферограмма; масштаб по ординате увеличен, приведены только первые 1024 точки. На вставке – увеличенное изображение эхо-пика.

В тех случаях, когда уменьшение разрешения неприменимо, существует, по меньшей мере, два других решения проблемы интерференционных полос: экспериментальное и численное.

1.3.1. Экспериментальное решение проблемы интерференционных полос

Как следует из (3.1), все дополнительные интерференционные члены зануляются, если коэффициент отражения образца $R(\nu)$ равен нулю. Экспериментально этого можно добиться, если использовать поляризованное ИК-излучение. Пример этого показан на рис. 3.3А, где был измерен спектр той же самой полимерной пленки. С использованием поляризатора KRS-5 луч ИК-излучения был поляризован параллельно плоскости падения, а сама пленка была установлена под углом Брюстера к падающему лучу.

Поскольку коэффициент отражения для этой поляризации излучения стремится к минимуму (в идеале – к нулю) при падении под углом Брюстера, многократные отражения не возникают и влияние «спектра оптического канала прибора» также минимизируется. Результат этого эксперимента позволяет получить разностную интерферограмму (рис. 3.2В минус рис. 3.3В), на которой четко видна структура эхо-пика (см рис. 3.4).

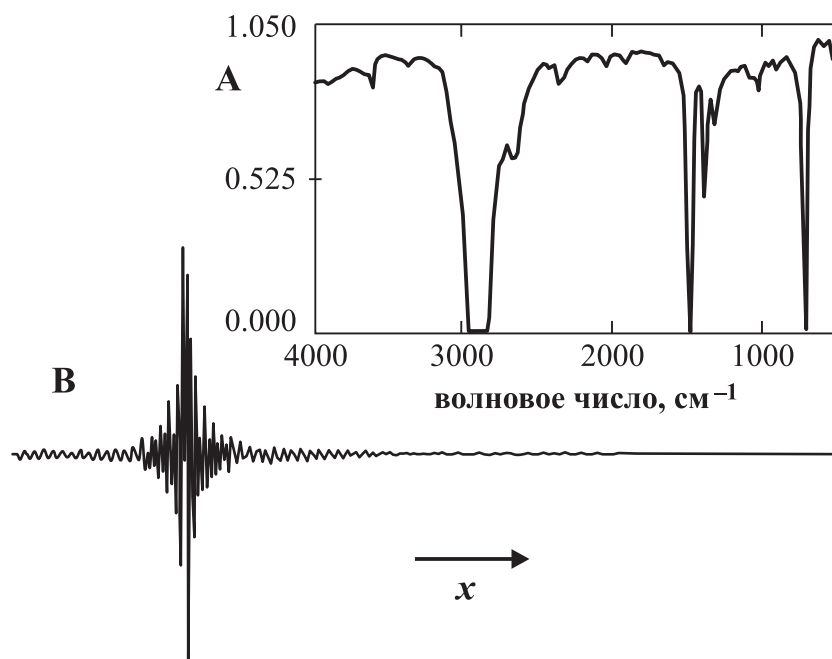


Рис. 3.3.

- А) Спектр пропускания той же пленки, что и на рис. 3.2, полученный с помощью поляризованного излучения, подающего под углом Брюстера (см. текст).
В) Соответствующая ей интерферограмма.

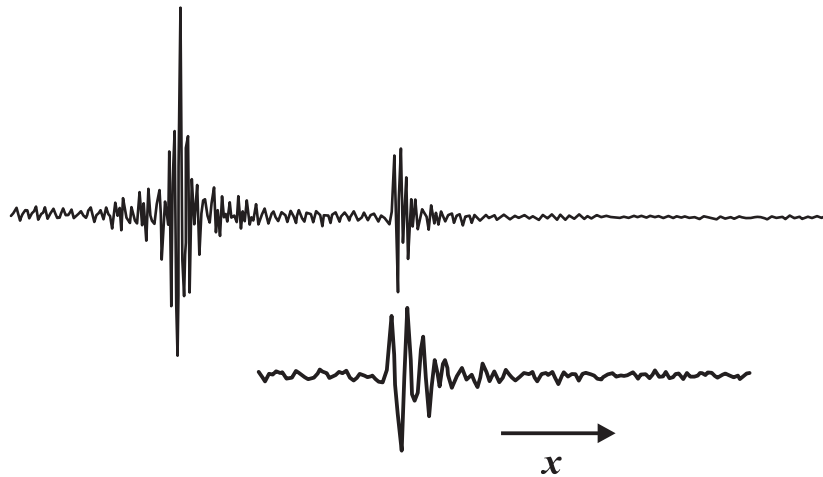


Рис. 3.4. Дифференциальная интерферограмма, рис. 3.2В минус рис. 3.3В. Ясно видна структура эхо-пика. На вставке – эхо-пик в увеличенном масштабе.

Другим экспериментальным методом решения проблемы интерференционных полос является измерение в условиях отстроенного полного отражения. Однако, в отличие от измерения под углом Брюстера, этот метод искажает относительные интенсивности линий спектра из-за того, что при нем глубина проникновения излучения в образец зависит от волнового числа.

1.3.2. Численное решение проблемы интерференционных полос

Паразитные осцилляции, вызванные многократными отражениями, простираются на большую часть спектра, но ограничены незначительной областью интерферограммы. В связи с этим, чтобы устранить их влияние на спектр, удобнее провести численную коррекцию интерферограммы. Как следует из (3.1) и (3.2), удаление интерференционных полос из спектра эквивалентно удалению эхо-пиков из интерферограммы. Согласно [4], это можно сделать заменой участков интерферограммы, содержащих эхо-пики, нулями, прямой линией или другой разумной гладкой интерполяцией. Используя интерферограмму рис. 3.2В в качестве исходных данных, на рис. 3.5А–С продемонстрировано замещение эхо-пика прямой линией. Как видно из рис. 3.5D–E, в отличие от экспериментального метода, таким путем не удается полностью устранить все осцилляции, но они радикально уменьшились по амплитуде, так что малоинтенсивные пики спектра, которые ранее были скрыты под осцилляциями, стали видны вполне отчетливо. Хотя замещение прямой линией является грубым «лобовым» методом, полученный результат вполне приемлем, хотя и должен применяться достаточно осторожно, так как иногда он может вносить в спектр дополнительные артефакты, типа создания или ликвидации расщепления линий.

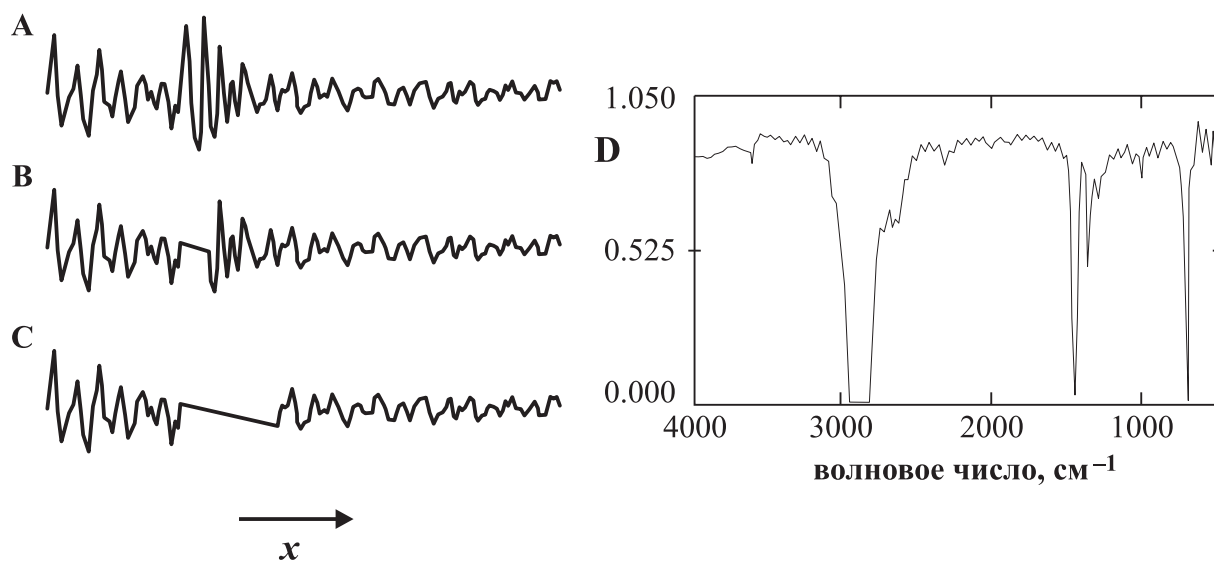
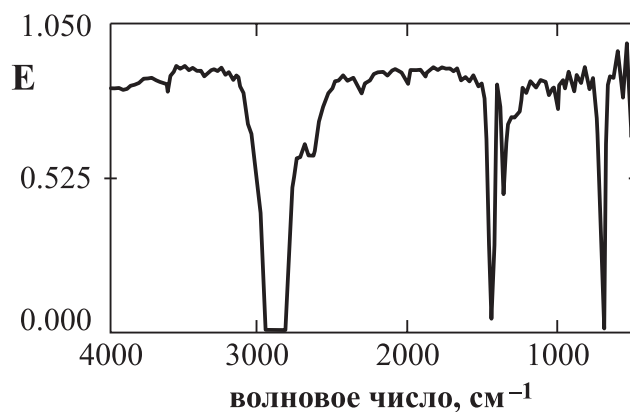


Рис. 3.5.

- А) Участок интерферограммы с рис. 3.2В, содержащий это-пик.
 В) Тот же участок интерферограммы, на котором точки 466–479 (14 штук) заменены прямой линией.
 С) То же, что и на предыдущем рисунке, но замена сделана для точек 466–514 (49 штук).
 D) Спектр, полученный после замены рис. 3.5В.
 E) Спектр, полученный после замены рис. 3.5С.



Предложенное численное решение проблемы интерференционных полос можно применить только в том случае, если эхо-пик достаточно интенсивен, чтобы его можно было выделить на интерферограмме, и если он расположен достаточно далеко от центрального максимума. Малая интенсивность эхо-пика может быть частично скомпенсирована расчетом его предполагаемого положения из (3.5), если и n и d известны, тогда как нарушение второго условия приводит к искажениям линии фона в спектре и не рекомендуется.

Прежде, чем перейти к следующему разделу, надо отметить, что даже «простое» измерение оптического поглощения таблетки KBr не вполне адекватно описывается описано привычной формулой

$$T(\nu) = \exp(-a(\nu)d)$$

с коэффициентом пропускания $T(\nu)$ и оптической плотностью $a(\nu)d$; даже в простейшем случае при отсутствии многократного отражения следует учесть дисперсию коэффициента отражения:

$$T(\nu) = (1 - R(\nu))^2 \exp(-a(\nu)d), \quad (3.5)$$

что соответствует учету двух отражений на двух границах образца. Множитель $(1 - R(\nu))^2$ служит причиной снижения интенсивности проходящего излучения и может также привести к изменениям положения и интенсивности одиночных линий, если зависимость $R(\nu)$ существенно немонотонна. Если же исследуемый образец плоскопараллелен, то возникают многократные отражения и следует учитывать полностью выражение (3.2) (с учетом также спектра фона $B(\nu)$). Таким образом результаты экспериментальных измерений пропускания всегда несут информацию как о коэффициенте пропускания, так и о коэффициенте отражения, и требуют коррекции с учетом коэффициента отражения. Коррекция на единичные или многократные отражения, то есть выделение дисперсионной зависимости оптической плотности $a(\nu)d$ из уравнений (3.5) или (3.2) – это отдельная задача, которую в принципе можно решать с использованием штатного компьютера Фурье-спектрометра. Более того, такая процедура является обязательной, если мы заинтересованы в точном определении оптических констант исследуемого вещества.

2. Соотношение процедур сглаживания и аподизации

Процедура аподизации до некоторой степени уже была описана в части 2. Как там было указано, аподизация означает умножение интерферограммы на некоторую убывающую функцию оптической разности хода x , что после Фурье-преобразования приводит к подавлению паразитных боковых лепестков аппаратной функции прибора при некотором снижении разрешения. Там же было показано, что умножение интерферограммы $I(x)$ на функцию аподизации $a(x)$ эквивалентно свертке спектра $S(\nu)$ с Фурье-образом $A(\nu)$ функции аподизации.

Там же, во второй части, были приведены три специальных функции аподизации (функция Хаппа–Гензеля и два многочлена Блэкмана–Харриса), которые в общем случае можно представить в виде:

$$BH(x) = A_0 + \sum_{n=1}^N A_n \cos(n\pi x / L).$$

Выполним Фурье преобразование интерферограммы, обработанной такой обобщенной функцией аподизации, и рассмотрим ее спектральное представление более подробно:

$$\begin{aligned}
S'(n\Delta\nu) = & A_0 S(n\Delta\nu) \\
& + A_1 [S((n-1)\Delta\nu) + S((n+1)\Delta\nu)] \\
& + A_2 [S((n-2)\Delta\nu) + S((n+2)\Delta\nu)] \\
& + \dots \\
& + A_N [S((n-N)\Delta\nu) + S((n+N)\Delta\nu)].
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Таким образом, чтобы рассчитать одну точку $S'(n\Delta\nu)$ аподизированного спектра, необходимо:

- умножить ординату точки $S(n\Delta\nu)$ неаподизированного спектра на A_0 ;
- умножить ординаты точек – ближайших соседей на A_1 ;
- умножить ординаты следующих соседей на A_1 и так далее, в зависимости от числа слагаемых функции аподизации – например, вплоть до $N = 3$ для четырехчленной функции Блэкмана–Харриса;
- просуммировать результаты.

Таким образом, каждая точка спектра после аподизации есть взвешенное среднее ближайших точек исходного спектра, при этом коэффициенты A_n играют роль весовых факторов. Такое взвешенное усреднение спектральных данных есть ничто иное, как их сглаживание, то есть аподизация интерферограммы эквивалентна сглаживанию спектра. Отметим, что использование именно этого специального класса функций аподизации допускает проведение аподизации уже после проведения преобразования Фурье – достаточно просто просуммировать соседние точки спектра с соответствующими весовыми множителями.

Сглаживание является важным инструментом снижения шумов в спектральных данных. Кроме аподизации, для сглаживания спектров часто применяется широко известный алгоритм Савицкого–Голея [5], достоинством которого является то, что в нем весовые коэффициенты являются фиксированными целыми константами (в то же время, поскольку этот алгоритм использует метод наименьших квадратов, то его эффективность существенно зависит от исходных данных). Использование целочисленной арифметики существенно сокращает время обработки данных.

2.1. Сглаживание интерферограмм: цифровая фильтрация

Влияние сглаживания интерферограммы на получающийся в результате спектр продемонстрировано на рис. 3.6. На рис. 3.6А показан исходный одноканальный спектр, на рис. 3.6В – спектр, полученный с использованием той же интерферорограммы, предварительно сгла-

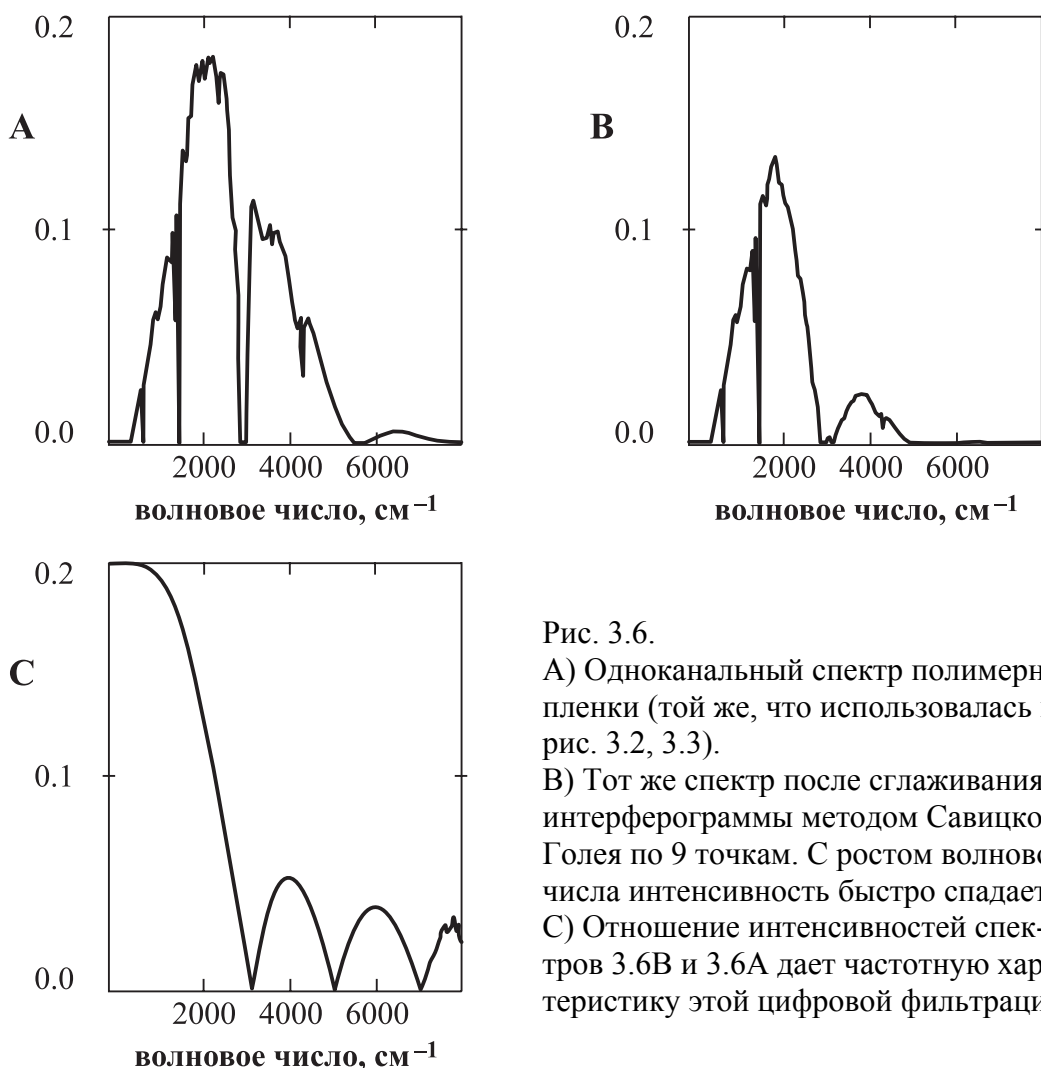


Рис. 3.6.

А) Одноканальный спектр полимерной пленки (той же, что использовалась на рис. 3.2, 3.3).

В) Тот же спектр после сглаживания интерферограммы методом Савицкого–Голея по 9 точкам. С ростом волнового числа интенсивность быстро падает.

С) Отношение интенсивностей спектров 3.6В и 3.6А дает частотную характеристику этой цифровой фильтрации.

женной методом Савицкого–Голея по 9 точкам, на рис. 3.6С – отношение этих двух зависимостей. Как видно из рисунка, сглаживание интерферограммы приводит к снижению интенсивности спектра в области больших волновых чисел, то есть оно воздействует как низкочастотный фильтр с частотным откликом, показанным на рис. 3.6С. Такое преобразование интерферограммы часто называют цифровой фильтрацией.

Формально такая цифровая фильтрация близка к аподизации, хотя цели этих процедур совершенно различны. При аподизации мы домножаем интерферограмму на функцию аподизации, чтобы получить определенную форму аппаратной функции (свертку), тогда как цифровая фильтрация – это свертка интерферограммы с некоторой функцией-фильтром, которая выполняется для получения определенного частотного отклика. На практике фильтр типа Савицкого–Голея применяется достаточно редко (здесь мы использовали его только в качестве иллюстрации), и фильтрующая функция выбирается исходя

из желаемого частотного отклика с помощью обратного преобразования Фурье желаемой частотной характеристики (при использовании нерекурсивных фильтров).

Достоинство цифровых фильтров, по сравнению с аналоговыми, заключается в большей гибкости, поскольку с их помощью можно получить любой желаемый частотный отклик. Единственной проблемой остается то, что даже при современных производительностях компьютеров необходимые преобразования могут занимать слишком много времени. Тем не менее, при не слишком быстром сканировании время эксперимента может оказаться сравнимым со временем такой обработки, и ее выполнение на том же управляющем компьютере спектрометра становится вполне разумным.

3. Разделение контуров (деконволюция)

Разделение контуров или деконволюция – еще один важный метод обработки спектров, основанный на применении преобразования Фурье. Его цель – уменьшить ширины всех линий в некотором спектральном диапазоне; в некоторых случаях это эквивалентно увеличению спектрального разрешения.

Данный метод основан на предположении, что исследуемый спектр $S(\nu)$ можно представить в виде свертки:

$$S(\nu) = S'(\nu) \circ L(\nu) \quad (3.7)$$

некоторого спектра $S'(\nu)$, состоящего из очень узких спектральных линий, и функции $L(\nu)$, ответственной за их уширение. Как уже обсуждалось в части 2, свертка спектров соответствует простому умножению их интерферограмм. В соответствии с этим после обратного преобразования Фурье из (3.7) получим произведение соответствующих Фурье-образов:

$$I(x) = I'(x)l(x), \quad (3.8)$$

откуда влияние уширения легко исключить простым делением на $l(x)$. «Неуширенный» спектр $S'(\nu)$ после этого можно получить прямым преобразованием Фурье.

В качестве простого примера рассмотрим спектр поглощения $S(\nu)$ в виде одиночного контура Лоренца, который можно представить в виде свертки бесконечно узкой дельта-функции:

$$S'(\nu) = \delta(\nu - \nu_0) \quad (3.9)$$

и функции, описывающей форму контура

$$L(v) = \frac{a/\pi}{a^2 + v^2}, \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} S(v) &= S'(v) \circ L(v) \\ &= \delta(v - v_0) \circ \frac{a/\pi}{a^2 + v^2} \\ &= \frac{a/\pi}{a^2 + (v - v_0)^2}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Как было проиллюстрировано на рис. 1.2А и 1.2С (см. также [1]), Фурье-образ дельта-функции – это косинус:

$$I'(x) = \cos(2\pi v_0 x) \quad (3.12)$$

тогда как лоренцеву контуру соответствует затухающий косинус – иначе говоря, косинус, умноженный на затухающую экспоненту:

$$l(x) = \exp(-2\pi a|x|) \quad (3.13)$$

то есть

$$\begin{aligned} I(x) &= I'(x)l(x) \\ &= \cos(2\pi v_0 x) \exp(-2\pi a|x|). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Деконволюция (то есть удаление затухающего множителя), таким образом, будет заключаться в умножении (3.14) на выражение, обратное (3.13):

$$1/l(x) = \exp(2\pi a|x|), \quad (3.15)$$

что даст нам сначала Фурье-образ $I'(x)$ и, после преобразования Фурье, – собственно искомый спектр $S'(v)$.

В приложении к реальным спектрам эта процедура оказывается не столь простой, поскольку изначально естественная форма $L(v)$ спектральных линий нам не известна. Мы можем только делать более или менее обоснованные предположения о ней (обычно предполагается, что естественная форма спектральных линий является, лоренцевой, гауссовой, либо их некоторой комбинацией – например, контуром Фойгта), и оценить характерную ширину этих контуров по внешнему виду экспериментального спектра.

Еще одна проблема, которая возникает при удалении этого затухания – это экспериментальные шумы. Они всегда присутствуют в экспериментальных данных, и могут резко усиливаться при проведении этой процедуры. Согласно [6], влияние шумов может быть несколько снижено аподизацией $I(x)$ с помощью треугольной функции

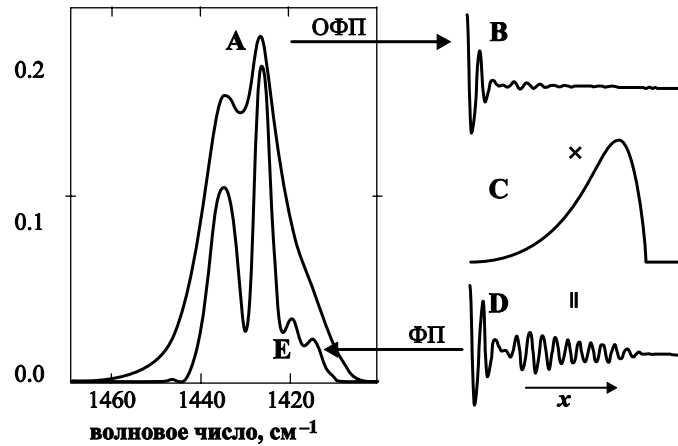


Рис 3.7. Последовательность процедуры деконволюции.

- А) Экспериментальный спектр с сильно перекрытыми широкими линиями.
 В) Фурье-образ (интерферограмма) этого спектра.
 С) Вид функции $1/l(x)$, использованной для «усиления» высокочастотной части интерферограммы. Эта функция представляет собой произведение монотонно возрастающей экспоненты, и убывающей треугольной функции (см. в тексте).
 Д) Произведение функций В и С.
 Е) Результат деконволюции, полученный после Фурье-преобразования данных Д. Линии заметно сузились и стали отчетливо различимы.

аподизации (см. ч. 2), которая обрезает интерферограмму в точке $x = E < L$ (L – длина интерферограммы от центрального максимума). Если при этом нам удастся «угадать» форму контура $L(\nu)$, точно совпадающую с реальной, то в результате аподизации после деконволюции в итоговом спектре $S'(\nu)$ она должна будет иметь вид (вместо дельта-функции):

$$L'(\nu) = E \operatorname{sinc}^2(\pi \nu E).$$

Пример того, что можно ожидать от применения процедуры деконволюции к реальному экспериментальному спектру, приведен на рис. 3.7. С помощью обратного преобразования Фурье из экспериментального спектра 3.7А получена соответствующая интерферограмма 3.7В, которая преобразована с помощью функции деконволюции – аподизации 3.7С. В результате получена «усиленная» интерферограмма 3.7Д, из которой с помощью прямого преобразования Фурье рассчитан спектр 3.7Е с «повышенным» разрешением. Из сравнения спектров 3.7А и 3.7Е видно, что в результате удалось разрешить исходный сложный контур на четыре составляющих; имеются также признаки существования пятой компоненты около 1450 см^{-1} . На самом деле, установить, существуют ли три обнаруженных малоинтенсивных компоненты реально, или они являются артефактом, достаточно сложно. Дополнительные осцилляции интенсивности вполне

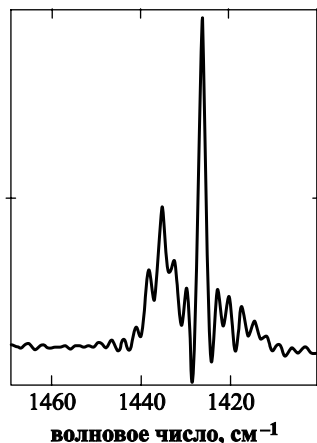


Рис. 3.8. Результат деконволюции данных рис. 3.7 при завышенной оценке ширины линий. Видно появление большого числа избыточных максимумов.

могут быть внесены самой процедурой деконволюции, если в процессе обработки были завышены ширины контуров $L(\nu)$ (рис. 3.8). В случае сомнений при обработке данных этим методом всегда лучше взять заниженную оценку ширины спектральных контуров; ширины линий при этом после обработки будут чуть больше, однако не будут появляться «избыточные» максимумы.

4. Моделирование спектра

Описанная выше процедура деконволюции спектра позволяет определить положения спектральных линий, их относительные интенсивности и их количество. Данная методика принципиально отличается от методов моделирования спектра, когда экспериментальная спектральная кривая (в виде зависимости интенсивности от волнового числа) представляется как суперпозиция отдельных спектральных линий, параметры которых (положение, интенсивность,

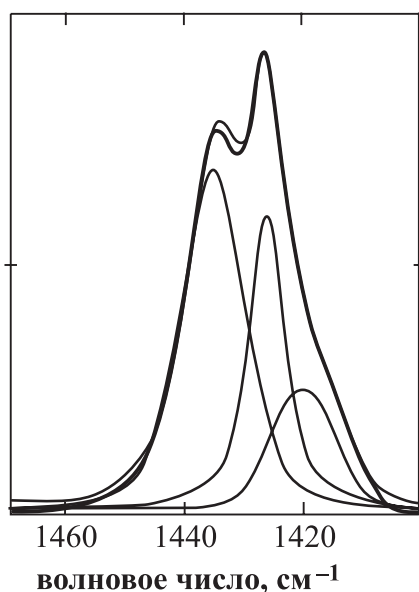


Рис. 3.9. Результаты моделирования спектра, приведенного на рис. 3.7. Экспериментальная кривая представлена как суперпозиция трех контуров, параметры которых оптимизированы методом наименьших квадратов.

ширина и вид контура) оптимизируются таким образом, чтобы обеспечить минимальное различие между экспериментальной и рассчитанной спектральной кривой. Заметим, однако, что описанная выше процедура деконволюции позволяет получить разумные начальные значения параметров контуров отдельных линий для процедуры моделирования спектра.

Набор методов такого моделирования достаточно широк и подробно описан, например, в [10]. На рис. 3.9 приведен пример такого моделирования спектра (по данным рис. 3.7), при использовании результатов деконволюции в качестве начальных параметров. Как видно из сравнения рисунков 3.7 и 3.9, два этих метода прекрасно дополняют друг друга.

Литература к части 3

- [1] W. Herres and J. Gronholz. *Comp. Appl. Lab.* **4** (1984), 216.
- [2] J. Gronholz and W. Herres. *Instruments & Computers*, **3** (1985), 10.
- [3] M. Born and E. Wolf. «Principles of Optics», Pergamon, Oxford (1970).
- [4] T. Hirschfeld and A. W. Mantz. *Appl. Spectr.* **30** (1976), 552.
- [5] A. Savitzky and M. J. E. Golay. *Anal. Chem.* **36** (1964), 1627.
- [6] J. R. Kauppinen, D. G. Moffat, H. H. Mantsch, and D. G. Cameron. *Appl. Spectr.* **35** (1981), 35.
- [7] D. A. Hanna, G. Hangac, B. A. Hohne, G. W. Small, R. C. Wieboldt, and T. I. Isenhour. *J. Chromatogr. Sci.* **17** (1979), 423.
- [8] P. M. Owens, R. B. Lam, and T. L. Isenhour, *Anal. Chem.* **54** (1982), 2344.
- [9] D. T. Sparks, P. M. Owens, S. S. Williams, C. P. Wang, and T. L. Isenhour. *Appl. Spectr.* **39** (1985), 288.
- [10] А. Н. Втюрин, А. Г. Агеев, А. С. Крылов. ЭВМ в физическом эксперименте. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2003.

Учебное издание

КРЫЛОВ Александр Сергеевич,
ВТЮРИН Александр Николаевич,
ГЕРАСИМОВА Юлия Валентиновна

**ОБРАБОТКА ДАННЫХ
ИНФРАКРАСНОЙ
ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ.**

методическое пособие

Отв. за выпуск А. Н. Втюрин
Редактор Н. И. Попова

ПЛД № 48-39 от 25.03.96

Сдано в набор 15.07.05. Подписано в печать 08.08.05.

Формат 60×90/16. Гарнитура Таймс, Ариал.

Объем 3 усл. печ. л., Заказ № 30. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Института физики СОРАН.
660036, Красноярск, Академгородок