

УДК 535

Разработка специализированных программных средств для обработки и анализа спектров комбинационного рассеяния

*А.П. Цапенко, магистрант
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Опτικο-электронные приборы научных исследований»*

*А.В. Шурыгин, магистрант
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Опτικο-электронные приборы научных исследований»*

*Научный руководитель: В.Э. Пожар, д.ф.-м.н., профессор
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Опτικο-электронные приборы научных исследований»
nukrlm@bmstu.ru*

Для создания спектрально-аналитической системы необходимо дополнить измерительный прибор (оптический спектрометр) базой данных по спектрам искоемых веществ. Такая работа по созданию базы данных (БД) по спектрам комбинационного (рамановского) рассеяния (КР) проводится в Научно-техническом центре уникального приборостроения (НТЦ УП) РАН. КР представляет собой один из процессов взаимодействия оптического излучения с веществом и проявляется в виде смещения длины волны рассеянного излучения по отношению к падающему. Информация, получаемая из анализа спектров КР, является мощным инструментом изучения строения веществ и состава смесей. Неразрушающий характер анализа придает ему большой практический интерес. При этом в качестве ключевого элемента системы используются оригинальные спектрометры КР на основе акустооптических (АО) фильтров (РАОС) [1, 2].

Акустооптические спектрометры представляют собой новое семейство оптических спектральных приборов, не содержащих дифракционных решеток и механических движущихся частей, что позволяет использовать их для внелабораторных экспресс-измерений.

В состав спектрометра входят твердотельный лазер с диодной накачкой и удвоением частоты (532 нм), с регулируемой выходной мощностью излучения до 100-200 мВт в непрерывном режиме, Y-образный оптоволоконный зонд и спектрометр оптического видимого диапазона (0,45-0,75 мкм) на основе двойного перестраиваемого акустооптического фильтра.

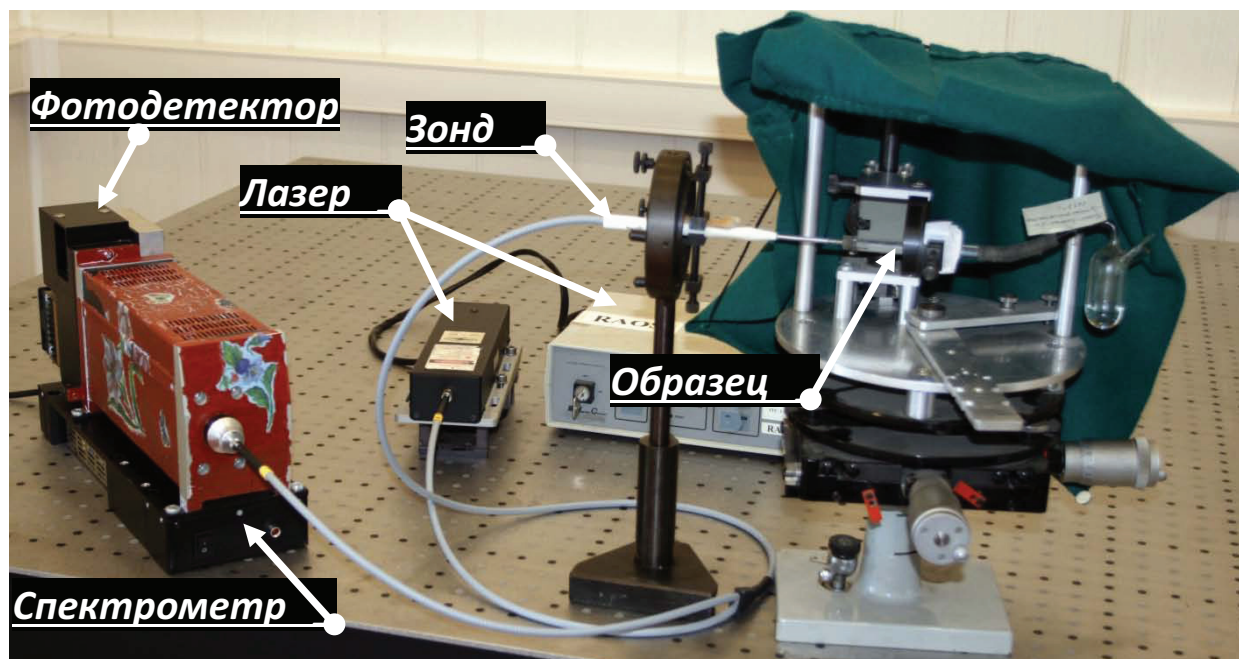


Рис. 1. Схема установки для измерения спектра КР жидких образцов с помощью спектрометра РАОС

Создаваемая БД содержит спектры жидких углеводородов. В качестве эталонных образцов используется специализированная коллекция веществ высокой степени очистки. При внесении в БД нового вещества необходимо обработать измеренные спектры, удалив паразитный фон и определив совокупность линий КР. В работе поставлена задача разработки необходимых программно-методических средств для обработки и анализа спектров.

Требования к программе обработки

Алгоритм обработки заключается в следующем. Спектры до внесения в базу данных, должны подвергаться предварительной обработке специализированным программным модулем для определения положения пиков в спектрах КР. По завершении, должно быть проведено сравнение полученного массива данных с эталонными данными.

Полученные результаты важны для экспресс-анализа образцов в естественных условиях с использованием компактных АО спектрометров КР.

Соответственно, программа автоматической обработки данных должна обеспечивать:

- импорт текстовых данных из файла;
- определение фона и его вычитание;
- аппроксимацию характеристических линий заданной функцией;
- сопоставление найденных линий с табличными данными.

Выделение линий

Первый шаг составляет импорт текстовых данных об исходном спектре (рис. 2) из файла установленного формата.

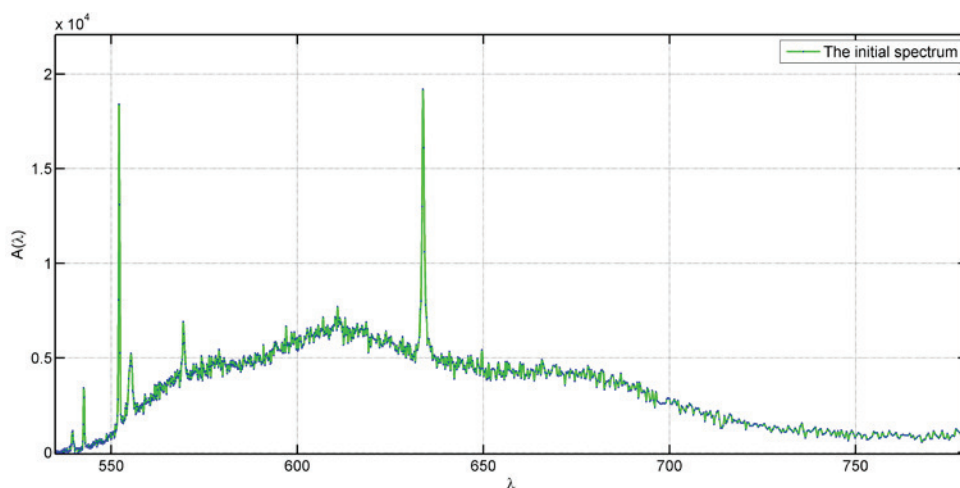


Рис. 2. Исходный спектр, полученный в результате измерения. Здесь и далее по оси абсцисс отложены длины волн (нм), а по оси ординат – сигнал фотоприемника (имп./сек)

При необходимости производится предварительное автоматическое сглаживание начальных данных, а затем осуществляется вычисление второй производной от спектра для определения положения пиков (линий) в спектре (рис.3).

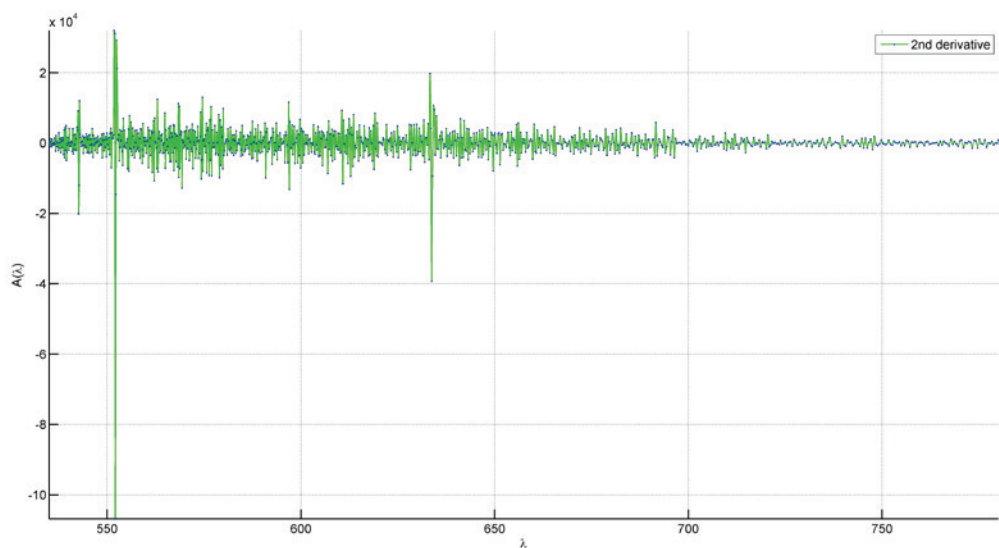


Рис. 3. Вторая производная спектра, представленного на рис. 1

Следующий шаг - вычисление среднеквадратичного отклонения (шума) величин второй производной спектра. Далее, используя "правило трёх сигм", производится первичный отбор точек, соответствующих характеристическим линиям (рис.4).

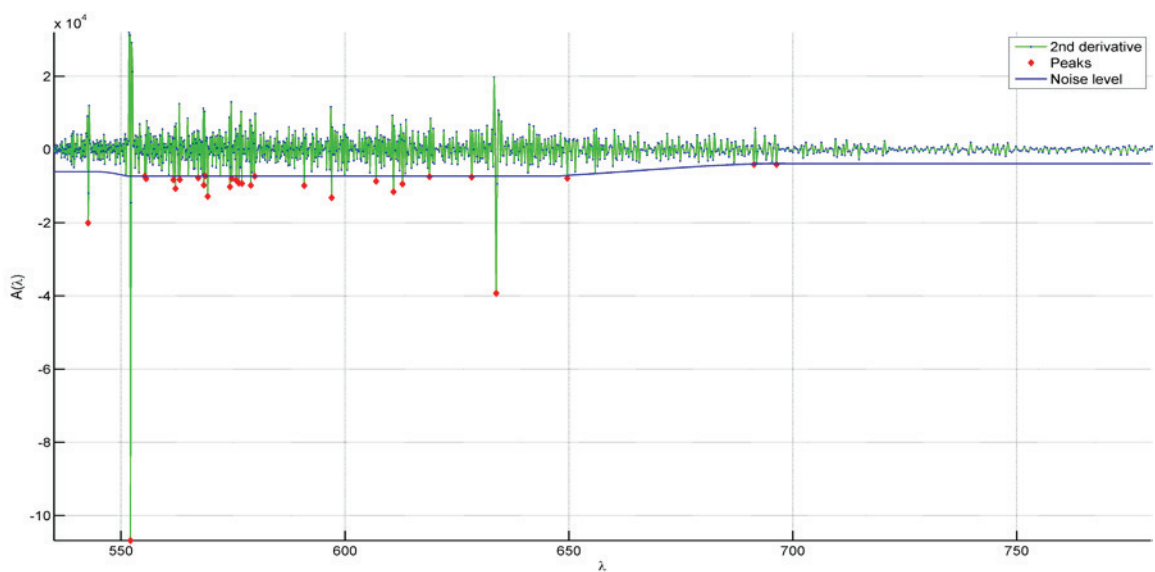


Рис. 4. Минимумы второй производной, соответствующие пикам спектра

Далее найденным положениям линий ставится в соответствие точка (пик) из спектра (рис. 5). Одновременно из дальнейшей обработки, направленной на определение фоновой кривой исключаются все интервалы, содержащие пики.

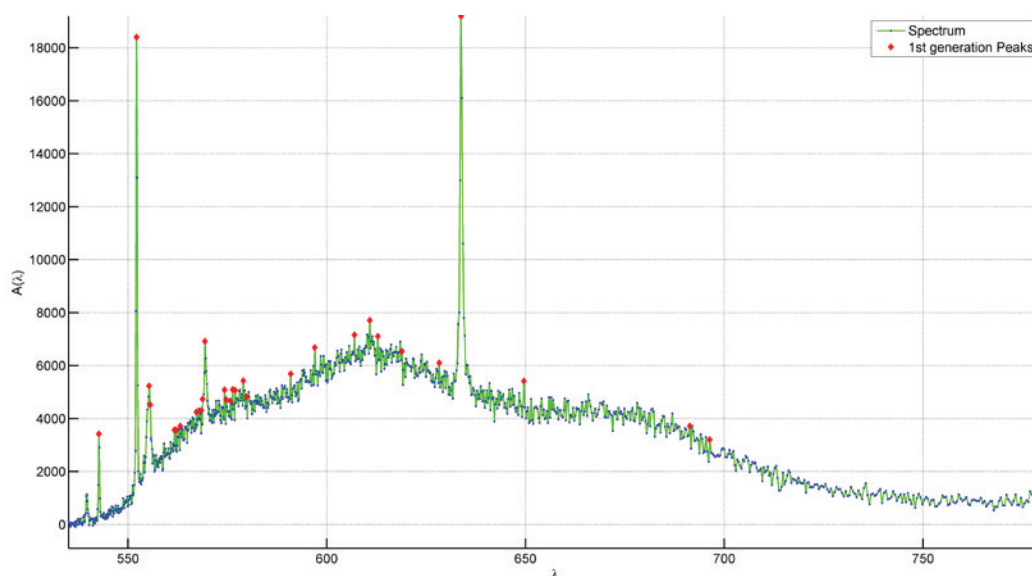


Рис. 5. Результат первичного поиска характеристических линий (пиков)

Спектр с исключенными пиками интерполируется со сглаживанием, и полученная кривая считается фоном (рис. 6).

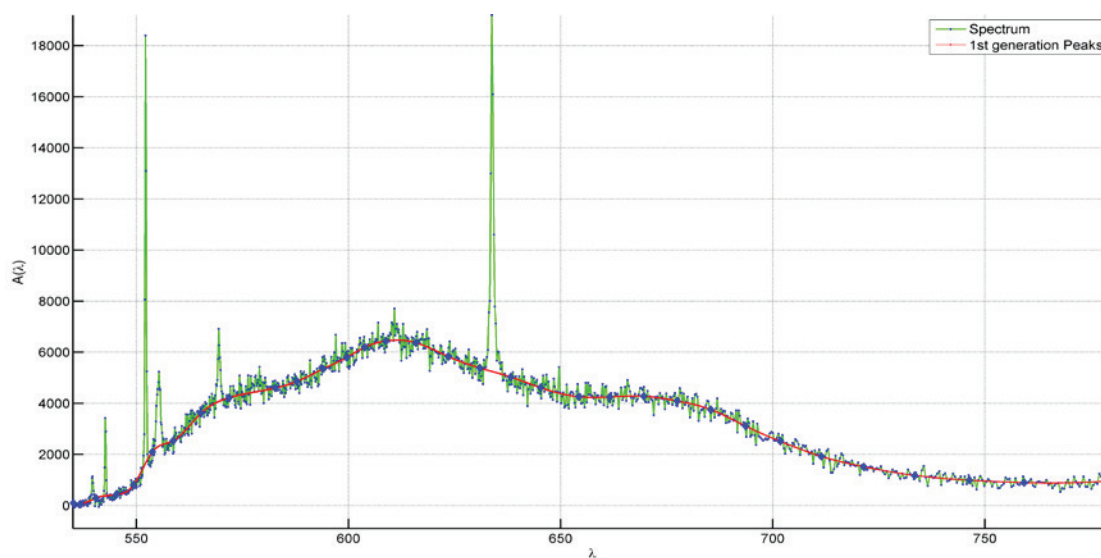


Рис. 6. Результат первичного выделения линии фона

Далее функция фона вычитается из исходного спектра, так что результирующая кривая содержит линии излучения и некоторый шум (рис. 7).

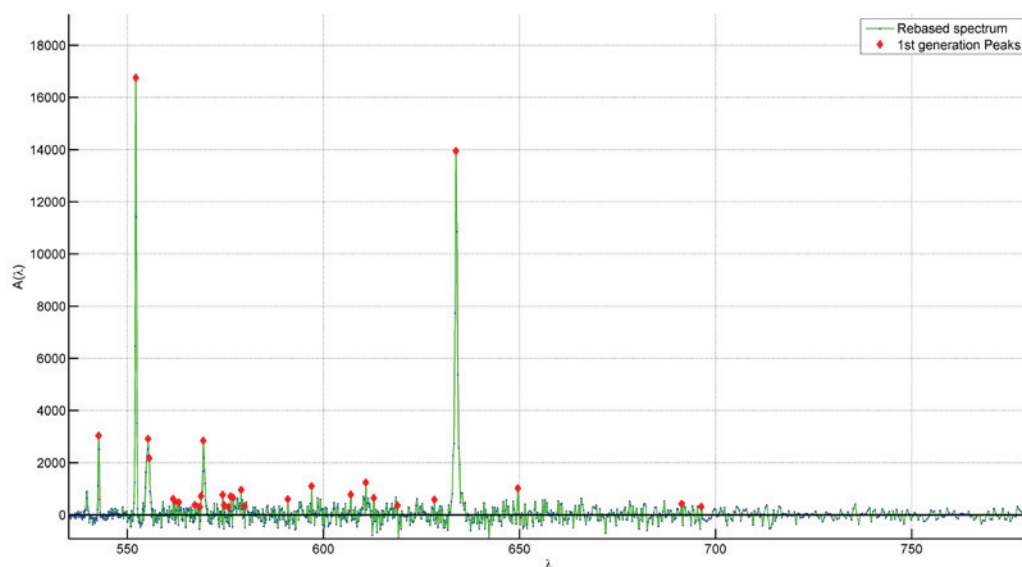


Рис. 7. Результат первичного устранения линии фона

На следующем этапе производится итерационный процесс "очистки" полученного спектра. Для этого (поскольку фон практически исключен) можно применить алгоритм обработки, разработанный для поиска пиков производной. Полученная оценка уровня шума позволяет осуществить выделение и проверка ранее найденных линий, а, кроме того, это дает возможность поиска необнаруженных ранее пиков (рис. 8).

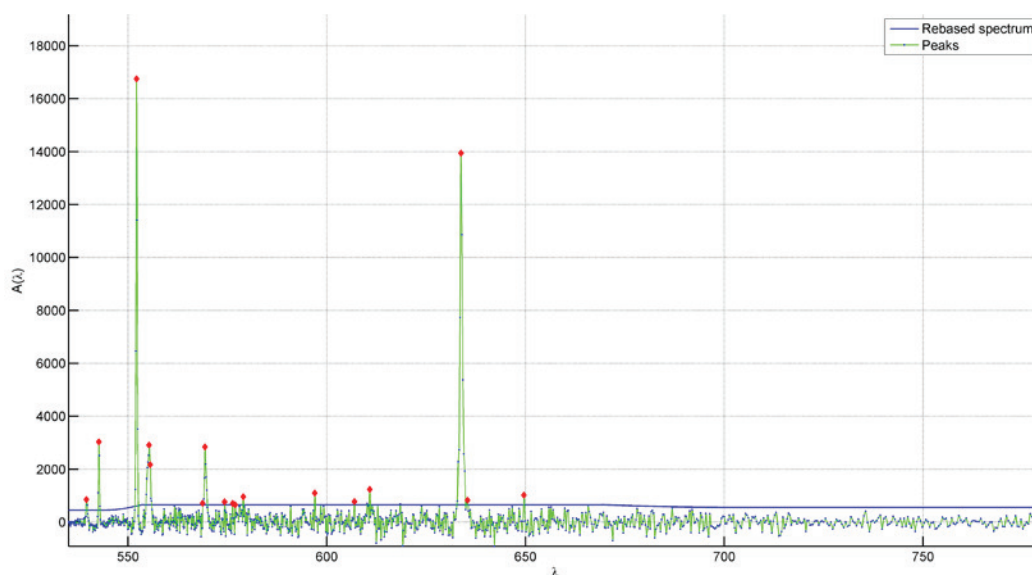


Рис. 8. Результат определения уровня предполагаемого шума

Пики из спектра исключаются, затем производится пересчет линии фона и проводится его новая оценка. Операция повторяется, пока изменения в составе пиков не прекратятся.

Далее положение выделенных пиков уточняется путем их аппроксимации аппаратной функцией АО спектрометра (рис 9). В результате определяется положение линии излучения, ее амплитуда и ширина на полувысоте.

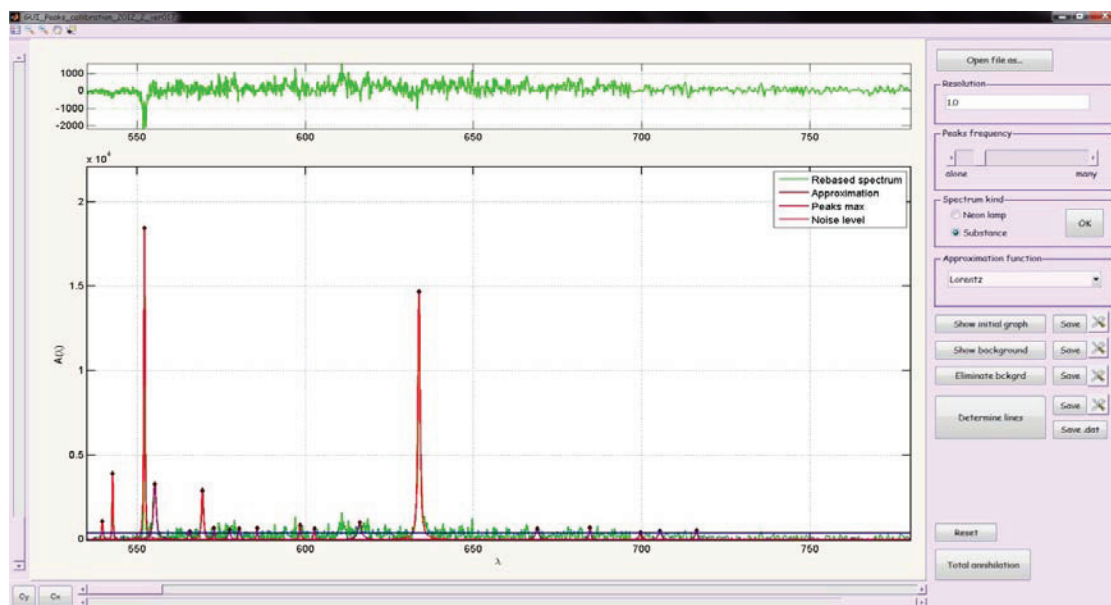


Рис. 9. Результат аппроксимации характеристических линий (окно программы)

Сравнение с табличными данными

В программе реализована возможность сравнения найденных линий с табличными данными. Поскольку в результате нагрева АО фильтр возможно смещение шкалы спектрометра по длине волны, необходимо сравнение данных с учетом этого фактора. Для этого проводится оптимальная "подгонка" данных путем смещения всего массива линий (рис. 10).

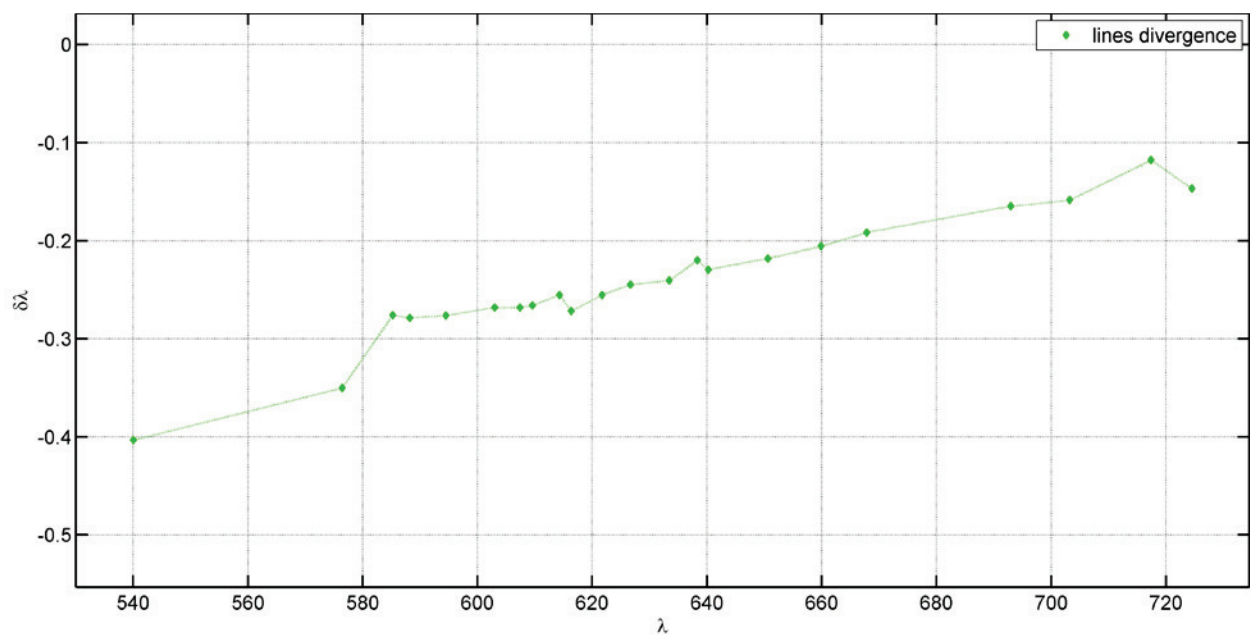


Рис. 10. Результат сопоставления положения найденных линий спектра с табличными. По оси ординат – смещение линий по длине волны

Затем производится аппроксимация полученного множества точек (рис. 11), а по ней определяется окончательное значение положения линий КР, вносимые в БД.

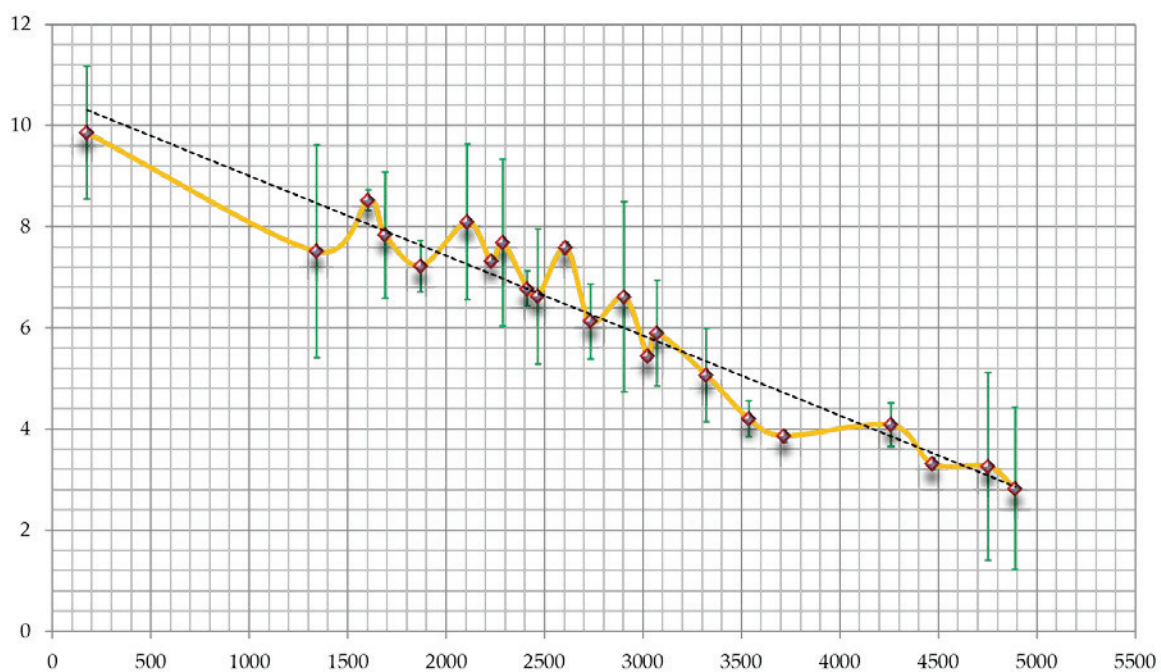


Рис. 11. Отклонение положения линий неоновой лампы усредненное по ряду измерений и аппроксимированное. По обеим осям данные приведены в оптических частотах (1/см)

Тестирование программы

Перед использованием разработанного программного модуля в базе данных спектров жидких углеводородов была протестирована его применимость для проведения количественных измерений, а так же путем сравнения данных получаемых с использованием коммерческой программы обработки данных «Origin» и данных получаемых разработанным программным модулем.

Программа «Origin» позволяет находить требуемую информацию из текстового или графического файла, как с использованием встроенных функций, так и путём их программного задания с помощью необходимого набора команд. В ней поиск пиков проводится с использованием функции «Pick Peak». Ниже приведены краткие сведения.

Основные возможности альтернативной программы

Инструмент «Pick Peak» возможно использовать лишь при активном окне, в котором отображается спектр. Данный инструмент полезен при условии, что существуют сложности в определении линии фона для всего спектра – чтобы исключить шумовую составляющую (например, когда пики располагаются близко друг к другу или накладываются друг на друга без промежуточных частей в спектре, благодаря которым можно разрешить близко лежащие линии). Используемый метод определения пиков не зависит от гладкости спектров, а так же позволяет находить как положительные, так и отрицательные пики в выбранном диапазоне данных.

Поиск пиков осуществляется с помощью перемещения поискового прямоугольника по спектру. Важно учитывать, чтобы ширина прямоугольника не была слишком мала – поисковый прямоугольник должен включать в себя, по крайней мере, несколько точек.

Поисковый прямоугольник имеет параметры:

Высота – указывается в процентах от амплитуды всего спектра по оси ординат (амплитуда – разность между максимальным значением и минимальным по высоте);

Ширина – указывается в процентах от всего числа точек по оси абсцисс.

Для поиска пиков также используется значение минимальной высоты – значение амплитуды данных в процентах от всего диапазона данных, которым должен обладать пик, определённый относительно минимальных данных. Чем меньше значение минимальной высоты – больше пиков может быть найдено.

Найденные пики выделяются необходимым маркером автоматически и информация, полученная после нахождения пиков, доступна в текстовом файле,

используемом для сравнения данных программы «Origin» и разработанного программного модуля.

Аппроксимация спектра проводится набором функций Лоренца:

$$y = y_0 + \frac{2 \cdot A}{\pi} \cdot \frac{w}{4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2}$$

где A – интегральная интенсивность пика;

x – частота максимума;

w – полуширина;

y_0 – смещение.

Инструмент «Fit Multi-peaks / Lorentzian» позволяет проводить аппроксимацию найденных пиков – аппроксимация функцией с несколькими максимумами.

Регулируемыми параметрами данного инструмента являются:

Количество пиков, используемое для аппроксимации;

Начальное значение полуширины (по умолчанию данное значение предлагается программой)

Задание положения пиков в спектре курсором мыши

После указания последнего пика в спектре на графике отобразится аппроксимирующая кривая и необходимые для её построения функции Лоренца. Так же в текстовом файле будут доступны значения параметров пиков.

Сравнение разработанной и альтернативной программ

Результат сопоставления параметров линий излучения, полученных с помощью разработанного программного модуля и ручной обработки в пакете Origin показал, что расхождения в данных по положению пиков практически на два порядка меньше номинальной ширины аппаратной функции АО спектрометра, составляющей 9 см^{-1} (или $0,3 \text{ нм}$ в зеленой и $0,7$ в красной частях диапазона).

Сопоставление данных, полученных разработанным программным модулем, и табличных данных [3, 4] показало, что различия не превышают 9 см^{-1} .

Кроме того, проведенная проверка, основанная на анализе линий Фраунгофера для спектра неба, результаты которой приведены в таблице, так же показала удовлетворительное согласие данных.

Найденные АО спектрометром линии		Известные линии Фраунгофера		
Длина волны (нм)	Относительная амплитуда	Элемент	Длина волны (нм)	Погрешность (нм)
546.3	43	Hg	546.073	0.26
588.9	200	Na	588.995	-0.05
589.6	191	Na	589.592	0.03
627.8	67	O ₂	627.661	0.23
656.3	118	H α	656.281	0.11
687	80	O ₂	686.719	0.35

Основные результаты

Разработано программное средство автоматизированного поиска линий и определения их характеристик в спектрах, получаемых акустооптическими спектрометрами.

В программе обработки обеспечены:

- импорт текстовых данных из файла;
- выделение и вычитание функции фона;
- аппроксимация характеристических линий заданной функцией;
- определение положения, ширины на полувысоте, амплитуды линий;
- сопоставление с табличными данными;
- вывода и сохранения результатов обработки спектра в графическом и псевдо-табличном видах.

Создана графическая оболочка для облегчения пользования программой, которая позволяет выводить графики обрабатываемых спектров, результатов обработки и таблиц с найденными характеристическими линиями и данными о смещении.

Проведено тестирование программного средства в комплексе со специализированной базой данных.

Благодарности

Авторы выражают благодарность с.н.с. Кутузе И.Б. за помощь в проведении измерений и к.ф.м.н. Фадееву А.В. за помощь в работе с базой данных.

Список литературы

1. В.И. Пустовойт, В.Э. Пожар, Е.А. Отливанчик, С.В. Боритко, А.В. Перчик, В.А.Суворов, Г.Н.Шкроб, В.В.Твердов, И.Б.Кутуза, А.Е.Отливанчик, В.И. Шорин, М.М. Мазур, В.Н. Жогун. Современные средства и методы акустооптической спектрометрии. Успехи современной радиоэлектроники. 2007, в.8, с.48-56.
2. В.И. Пустовойт, В.Э. Пожар. Акустооптические спектральные устройства: состояние и перспективы. Вестник МГТУ, 2011, спецвыпуск.
3. Стерин Х.Е., Алексанян В.Т., Жижин Г.Н. Каталог спектров комбинационного рассеяния углеводов, Москва, Наука, 1976. - 360 с.
4. Schrader, B. Infrared and Raman Spectroscopy; Schrader, B. ed., VCH Publishers Inc.: New York, 1995, 787 p.